

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK SAFİYETTE MOLİBDEN TOZUNUN SPARK PLAZMA
SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ŞEKİLLENDİRME ŞARTLARININ
BELİRLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih DENİZALP

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK SAFİYETTE MOLİBDEN TOZUNUN SPARK PLAZMA
SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ŞEKİLLENDİRME ŞARTLARININ
BELİRLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fatih DENİZALP
(521101008)**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521101008 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Fatih DENİZALP**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YÜKSEK SAFİYETTE MOLİBDEN TOZUNUN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ŞEKİLLENDİRME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **5 Haziran 2012**

Aileme ve arkadaşlarıma,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, fikirlerimi ve çalışmalarımı destekleyen, öneri ve yardımlarıyla çalışmalarına katkıda bulunan değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi sunarım.

En başından en sonuna dek, tezim ile ilgili çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, karşılaştığım her sorunla yakından ilgilenen ve vermiş olduğu tavsiyelerle bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım boyunca, yardım ve önerileriyle katkılarını esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Filiz Şahin ÇINAR ve Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezim ile ilgili deneysel çalışmalarında her türlü yardımı gösteren ve tecrübelerini paylaşan Hüseyin SEZER, Talat Tamer ALPAK ve Hasan DİNÇER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında hiçbir yardımdan kaçınmayan, çalışma ortamını daha keyifli ve eğlenceli hâle getiren, fikir, öneri ve tavsiyelerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Mustafa Güven GÖK, Mehmet Mümtaz DOKUR, Ramazan Burak ACİCBE, Sümbe SAĞDIÇ, Betül Zeynep BİLGİÇ, Özden ORMANCI, Barış YAVAŞ ve Nilüfer METİN'e teşekkür ederim.

Üniversite dışında, çalışmalarına manevi destek veren ve her anımda yanımda bulunmaya gayret eden değerli dostlarım Selen HAFIZOĞLU, Ezgi ÖZÇELİK ve Efe Ayhan KILINÇ'a teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her aşamasında beni maddi ve manevi her açıdan sonsuz derecede desteklemiş, buralara gelmemdeki en büyük pay sahibi, her konuda borçlu olduğum ve minnet duyduğum değerli annem, babam ve kız kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2012

Fatih DENİZALP
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1 Refrakter Metaller	3
2.1.1 Genel özellikleri	3
2.1.2 Kullanım alanları.....	4
2.2 Molibden	4
2.2.1 Genel özellikler	4
2.2.2 Kullanım ve uygulama alanları	6
2.2.3 Üretimi	7
2.2.3.1 Molibden metal tozu üretimi.....	8
2.2.3.2 Kompakt molibden metalinin üretimi	8
2.2.3.2.1 Toz metalurjisi ile üretim	8
2.3 Sinterleme.....	9
2.3.1 Katı faz sinterlemesi.....	11
2.3.2 Sıvı faz sinterlemesi	12
2.3.3 Basınç yardımlı sinterleme.....	13
2.3.3.1 Sıcak presleme (HP).....	13
2.3.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	14
2.3.3.3 Spark plazma sinterleme	15
2.4 Molibden Tozunun Şekillendirilmesi ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
3.1 Deneysel Yöntem	21
3.2 Kullanılan Hammaddeler	21
3.3 Kullanılan Alet ve Cihazlar	22
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	27
4.1 Başlangıç Tozunun Karakterizasyonu.....	27
4.1.1 Faz analizleri	27
4.1.2 Taramalı elektron mikroskobu mikroyapı analizleri	27
4.2 Üretilen Numunelerin Karakterizasyonu.....	28
4.2.1 Yoğunlaşma davranışları.....	28
4.2.2 Yoğunluk tayini.....	32
4.2.3 Mikrosertlik tayini.....	33
4.2.4 Mikroyapı karakterizasyonu.....	36
5. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	41

KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	49

KISALTMALAR

ADM	: Amonyum dimolibdat
HMK	: Hacim merkezli kübik
HSP	: Hekzagonal sıkı paket
HP	: Sıcak pres
HIP	: Sıcak izostatik pres
SPS	: Spark plazma sinterleme
DC	: Doğru akım
FRC	: Fiber takviyeli seramik
MMC	: Metal matrisli kompozit
XRD	: X-ışınları difraktometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Saf refrakter metallerin bazı mekanik ve kimyasal özellikleri.....	3
Çizelge 2.2: Molibdenin fiziksel özellikleri	5
Çizelge 2.3: Polikristalin molibdene ait elastik sabitler (20 °C'de).....	5
Çizelge 3.1: Kullanılan molibden tozunun özellikleri.	21
Çizelge 4.1: Molibden metaline ait yoğunluk ölçümleri.	32
Çizelge 4.2: Molibden metaline ait mikrosertlik ölçüm sonuçları.	34

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Molibden ve tungstenin termal genleşme kıyaslaması.....	6
Şekil 2.2: Molibdenin cevherden son ürüne kadar olan proses akışı.....	7
Şekil 2.3: Toz metalurjisi ile molibden üretimi	9
Şekil 2.4: Molibden tekli faz diyagramı	10
Şekil 2.5: İki toz partikülünün katı faz sinterlemesi modeli.....	12
Şekil 2.6: Sıcak presleme cihazının şematik gösterimi	14
Şekil 2.7: Sıcak izostatik presin şematik görünümü.....	15
Şekil 2.8: Spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilebilen malzeme örnekleri	16
Şekil 2.9: Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görünümü	17
Şekil 2.10: Toz partikülleri arası darbeli akım akışı.....	18
Şekil 3.1: Dr. Sinter marka 7.40MK-VII model SPS cihazı.....	22
Şekil 3.2: Precisa XB 220A yoğunluk ölçüm cihazı.	23
Şekil 3.3: Rigaku Miniflex XRD.....	23
Şekil 3.4: Vickers sertlik ölçüm yöntemi ile ucun batırılması ve oluşan iz	24
Şekil 3.5: Leica VMHT MOT mikrosertlik cihazı.	24
Şekil 3.6: JEOL JFM 7000 alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu	25
Şekil 3.7: Üretim akış şeması.	25
Şekil 4.1: Başlangıç tozu XRD diyagramı.....	27
Şekil 4.2: Yüksek safiyetteki molibden tozunun SEM görüntüleri	28
Şekil 4.3: Farklı sinterleme sıcaklıkları, farklı sinterleme basınçları, farklı bekleme sürelerinde üretilen numunelerin yer değiştirme-sıcaklık grafikleri.	29
Şekil 4.4: 40 MPa basınç altında, 4 dk. sinterleme süresi ile sinterlenen molibden numunelerin yer değiştirme grafikleri.	29
Şekil 4.5: 1650°C sinterleme sıcaklığında, 4 dk. sinterleme süresi ile sinterlenen molibden numunelerin yer değiştirme grafikleri.	30
Şekil 4.6: Farklı sinterleme sıcaklıkları, farklı sinterleme basınçları, farklı bekleme sürelerinde üretilen numunelerin çekilme hızı-sıcaklık grafikleri.....	31
Şekil 4.7: 40 MPa basınç altında, 4 dk. sinterleme süresi ile sinterlenen molibden numunelerin relatif yoğunluk değerleri.	33
Şekil 4.8: Sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile değişimi.	35
Şekil 4.9: Sabit basınç (40 MPa) ve sabit süre (4 dk.) altında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin kırık yüzey görüntüleri. (a) 1550 °C (b) 1600 °C (c) 1650 °C (d) 1700 °C ve (e) 1750 °C	36
Şekil 4.10: Sabit basınç (40 MPa) ve sabit süre (4 dk.) altında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri. (a) 1650 °C (b) 1700 °C ve (c) 1750 °C	37
Şekil 4.11: (a) 1750°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin ince film XRD diyagramı ve (b) 1650°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin XRD diyagramı.....	38
Şekil 4.12: 1750°C sinterleme sıcaklığında, 40 MPa basınç altında 4 dk. süre ile sinterlenen molibden numunenin kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri. (a) Sekonder elektron görüntüsü. (b) Geri saçılmış elektron görüntüsü....	39

YÜKSEK SAFİYETTE MOLİBDEN TOZUNUN SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ŞEKİLLENDİRME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik özelliklerine sahip olan refrakter metaller arasında bulunan molibden, elektrik-elektronik endüstrisinde, havacılık endüstrisinde ve yüksek sıcaklık yapı elemanlarında yaygın kullanıma sahip bir metaldir. Yapılan bu çalışmada, yüksek saflıktaki (%99-99,97) molibden tozunun spark plazma sinterleme yöntemi ile şekillendirilmesinde; sinterleme sıcaklığı, basınç ve süre parametrelerinin, sinterleme davranışları, mekanik özellikler ve mikroyapı üzerine etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmada; kullanılan molibden tozları, 50 mm çapına sahip grafit kalıplara yerleştirilmek suretiyle spark plazma sinterleme işlemine sokulmuştur. Sinterleme işlemleri, 1550, 1600, 1650, 1675, 1700 ve 1750°C sıcaklıklarında, vakum ortamında, 30-40-60 MPa basınç altında, 4-8 dk. sinterleme süresi ile spark plazma sinterleme sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme parametrelerinden, sinterleme sıcaklığı ve basınç değişimlerinin üretimi gerçekleştirilen molibden numunelerin relatif yoğunluk ve mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla, yoğunluk ve sertlik değerleri ölçülmüştür. Relatif yoğunluk ölçümleri, Arşimet prensibi kullanılarak yoğunluk ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Üretimde kullanılan yüksek saflıktaki molibden tozunun faz analizi X-ışınları difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Farklı sinterleme sıcaklığı ve basıncına sahip numunelerin sertlikleri, mikrosertlik ölçüm cihazında; 1,96 N (200 gf) yük uygulanarak ölçülmüştür.

Spark plazma sinterleme yöntemi ile gerçekleştirilen üretimlerde, sinterleme sıcaklığının artışının üretilen numunelerin relatif yoğunluklarını arttırdığı gözlenmiştir. 1550°C’de yapılan üretimlerde relatif yoğunluklar yaklaşık %95 olarak ölçülmüşken, sıcaklığın 1650°C olduğu üretimlerde %97’nin üzerinde relatif yoğunluklar elde edilmiştir. 1750°C’de yapılan üretimde ise %98 relatif yoğunluğa ulaşılmıştır.

Sabit sinterleme sıcaklığı ve sabit sinterleme süresi koşulları altında, artan sinterleme basıncının da numunelerin relatif yoğunluklarını arttırdığı gözlenmiştir. 1650°C ve 4 dk. bekleme süresi altında yapılan üretimlerde; 40 MPa basınç altında üretilen numunenin relatif yoğunluğu %97,29 iken, 60 MPa basınç altında üretilen numunenin relatif yoğunluğu %98,20 olarak hesaplanmıştır.

Sinterleme sıcaklığı, sinterleme basıncı ve sinterleme süresi parametrelerinden; diğer ikisi sabit kalmak koşulu ile, artan sinterleme sıcaklığının sertlik değerlerini bir miktar düşürdüğü tespit edilmiştir. Sinterleme basıncı ve sinterleme süresi parametrelerinin ise sertlik üzerine belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.

Sinterleme koşulları 1550°C - 30 MPa - 4 dk. olan numune sertliği 2,87 GPa iken, koşulları 1550°C - 40 MPa - 4 dk. olan numune sertliği 2,76 GPa olarak ölçülmüştür. Sinterleme koşulları 1650°C - 40 MPa - 4 dk. olan numune sertliği 2,53 GPa iken, koşulları 1650°C - 60 MPa - 4 dk. olan numune sertliği 2,71 GPa olarak ölçülmüştür.

Artan sinterleme süresinin ise sertlik değerlerinin bir miktar yükselttiği görülmüştür. Sinterleme koşulları 1650°C - 40 MPa - 4 dk. olan numune sertliği 2,53 GPa iken, koşulları 1650°C - 40 MPa - 8 dk. olan numune sertliği 2,59 GPa olarak ölçülmüştür.

Artan sinterleme sıcaklığının ise sertlik değerlerini bir miktar düşürdüğü, 1650°C-1700°C arasında yükselttiği gözlenmiştir. 1550°C’de 40 MPa basınç altında sinterlenen numunenin sertliği 2,76 GPa iken aynı basınç altında 1600°C’de sinterlenen numunenin sertliği 2,70 GPa’a, aynı basınç altında 1650°C’de sinterlenen numunenin sertliği ise 2,53 GPa’a düşmüştür. 1700°C’de sinterlenen numunenin sertliği 2,62 GPa olarak ölçülmüştür. 1750°C’de sinterlenen numunenin yüzey sertliği 6,57, kesit sertliği ise 2,43 GPa olarak ölçülmüştür. Yüzey ve kesit arasındaki bu sertlik farkının nedeni için ince film XRD analizi yapılmış ve yüzeyde bir miktar Mo₂C oluşumunun bu sertlik artışına neden olduğu görülmüştür.

1750°C, 40 MPa ve 4 dk. koşullarında sinterlenen bu numuneye yapılan ince film XRD analizi göstermiştir ki; SPS, kısa süreli bir proses olmasına rağmen molibden tozunun grafit kalıp ve levha ile teması sonucu yüzeyden içeri doğru karbon difüzyonu bu oluşuma neden olmuştur. Numunenin kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri ışığında, Mo₂C oluşumlarının yüzeyden 350 mm içeri difüze olduğu görülmüştür. Her 50 mm aralıkta yapılan EDS analizleri ışığında, 200 mm sonrasında karbon yüzdesinin azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

DETERMINATION OF SINTERING CONDITIONS AND CHARACTERIZATION OF HIGH PURITY MOLYBDENUM POWDER BY SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

Refractory metals are the metals that having the highest melting points and lowest vapor pressures among all metals, except the two of the platinum-group metals, osmium and iridium. These refractory metals include tantalum (Ta), tungsten (W), molybdenum (Mo), niobium (Nb) and rhenium (Re). Refractory metals have excellent wear and heat resistance.

These metals at one time have a limited use in applications like heating elements, lamp filaments, electrical contacts and electron tube grids, however they have since found widespread application like rocket nozzles, honeycomb structures, inertial guidance systems, leading edges and nose caps for hypersonic flight vehicles in aerospace industry; capacitors, transducers, electron tube parts, heaters, cathodes, X-ray targets, electrical contacts, filaments in electronics industry etc.

Molybdenum, which is one of these refractory metals, is primarily using as an alloying element in iron-steel and non-ferrous metals' production processes. Moreover, molybdenum is a very widely-used refractory metal in different applications like cathodes, cathode supports for radar devices, magnetron end hats, current leads in the electrical and electronic industries. Also it is used in missile industry for high-temperature structural parts such as rocket nozzles, heat-radiation shields, heat sinks, turbine wheels, leading edges of control surfaces and reentry cones.

Besides high melting point, high wear and heat resistance properties, molybdenum also has high electrical and thermal conductivity and shows low thermal expansion. Electrical conductivity value is only lower than tungsten among the refractory metals. ($W = 1.89 \times 10^7$, $Mo = 1.87 \times 10^7$) Also this electrical conductivity value of molybdenum is higher than metals like cobalt (Co), zinc (Zn), nickel (Ni). Temperature constant (K^{-1}) value of molybdenum is higher than some refractory metals as W and Ta, and also some widely used metals as aluminum (Al), copper (Cu) and zinc, and also precious metals as silver (Ag), platinum (Pt) and gold (Au). Work function, which is defined as "the minimum energy needed to remove an electron from a solid to a point immediately outside the solid surface", of the molybdenum is lower than metals like Ni, Re, Cr, W, Ta. Because of that, molybdenum becomes an alternative metallic material at electrical and electronic industry.

There are two types of production process of molybdenum. One of them is melting, and the other one is powder metallurgy. Production from melting is generally holding by vacuum arc furnaces with the VAR (vacuum arc remelting) process and this production technique is an unpreferable method when comparing with the

powder metallurgy. More than 95% of the total world production of molybdenum and molybdenum alloys high in molybdenum is produced by the powder metallurgy. With powder metallurgy, fine-grained microstructure and higher mechanical properties are gained against the melting method. Molybdenum production by powder metallurgy performed by different types of production techniques like conventional sintering, hot isostatic pressing, die pressing and spark plasma sintering.

Spark plasma sintering is a pressure-assisted sintering method that the sample is heated by a pulsed direct current which passes through graphite punch, die and powder in this technique. This sintering method provides some advantages like low sintering temperature, fast heating rate, ease of operation and accurate control of sintering energy. By these advantages, sintering process complete in a few minutes and grain growth is inhibited.

In this study, bulk molybdenum metallic materials produced by spark plasma sintering method to determine the parameter changes of sintering temperature, sintering pressure and sintering (holding) time on the effect of the sintering behaviour and mechanical properties were investigated. High purity (99-99,97%) molybdenum powder as starting material. The phase analysis of the molybdenum powder was performed with X-ray diffraction device with the range of $2\theta = 20-80^\circ$.

Sintering processes are carried out at sintering temperatures 1550, 1600, 1650, 1675, 1700 and 1750°C, sintering pressure 30-40-60 MPa and sintering (holding) time 4-8 minutes. All these processes are fulfilled in vacuum atmosphere. The characterization stage involves the following analyses of molybdenum metallic materials: densification and sintering behaviour (shrinkage rate, displacement rate), relative density, phase analysis, microstructure characterization and mechanical properties characterization.

The densification behaviour of molybdenum materials showed that, while sintering pressure and sintering time parameters are constant, sintering temperature does not significantly effect the beginning of the shrinkage temperature. While sintering temperature and sintering time parameteres are constant, sintering pressure effects the beginning of the shrinkage temperature. Increasing sintering pressure decreases the beginning of the shrinkage.

The large slopes between the beginning of the shrinkage and finishing of the shrinkage indicates that the consolidation occurs mainly during fast heating up of spark plasma sintering. Densification of molybdenum samples depend on greatly the acting temperature, generated by resistance heating in the powder.

It was determined that, the relative density of the molybdenum metallic materials are increased with both the sintering pressure, sintering temperature and sintering time, while two of the other parameters are constant.

A relative density of 98% and higher can be reached in three conditions. One of them is 98.02% at 1750°C sintering temperature, with 40 MPa external pressure and 4 min. of holding time. The other one is 98.20% at 1650°C sintering temperature, with 60 MPa external pressure and 4 min. of holding time. The highest relative density value is revealed 98.25% at the following conditions: 1675°C sintering temperature, 60 MPa sintering pressure and 4 min. of sintering time.

It is revealed that the microhardness values of molybdenum metallic materials are higher when comparing with the previous studies.

Increasing sintering pressure is not significantly effect on hardness values of the samples. It is calculated that hardness of sample which is sintered at 1550°C, 30 MPa, 4 min. sintering conditions, is 2.87 GPa. Besides, the sample which is sintered at the same sintering temperature and sintering time with 40 MPa sintering pressure, hardness value is calculated as 2.76 GPa. Hardness of sample which is sintered at 1650°C, 40 MPa, 4 min. sintering conditions, is 2.59 GPa. Besides, the sample which is sintered at the same sintering temperature and sintering time with 60 MPa sintering pressure, hardness value is calculated as 2.71 GPa.

Hardness values of the samples decreases with the increasing sintering temperature. It is calculated that hardness of sample which is sintered at 1550°C, 40 MPa, 4 min. sintering conditions, is 2.76 GPa. Besides, the sample which is sintered at the same sintering pressure and sintering time at 1600°C, hardness value is calculated as 2.70 GPa. Also, when the sintering pressure and time parameters remain constant, at 1650°C, hardness value of the sample calculated as 2.53 GPa. At 1700°C, with the same sintering pressure and sintering time, hardness value of the sample calculated as 2.62 GPa. At 1750°C sintering temperature, hardness value of the sample calculated 6.57 GPa from surface and 2.43 from cross section.

On the other hand, hardness values of the samples slightly increases with the increasing sintering (holding) time. It is calculated that hardness of sample which is sintered at 1650°C, 40 MPa, 4 min. sintering conditions, is 2.53 GPa. Besides, the sample which is sintered at the same sintering pressure and sintering temperature with 8 min. sintering time, hardness value is calculated as 2.59 GPa.

For the investigation of this hardness difference, thin film XRD analysis was carried out. It is revealed that; when thin film XRD diagram of the sample that sintered at 1750°C investigated with the database patterns, there are molybdenum carbide (Mo_2C) peaks obtained from three different Mo_2C pattern. It is seen that the peaks that are not related with molybdenum's characteristic peaks comes from the Mo_2C phases at the sample surface. It is revealed that the differences at the fractured surface micrographs and hardness of cross-section and surface comes from this formation of Mo_2C in sample surface. Despite the fact that, spark plasma sintering (SPS) is a short-time process, contact of molybdenum powder with graphite die and sheet causes to diffusion of carbon inside the samples.

For the detection of the thickness of Mo_2C structure through inside the surface, a SEM analysis was carried out from the cross-section of the sample that sintered at 1750°C sintering temperature. It is seen that, Mo_2C morphology is seen through nearly 350 mm of inside the main structure from the surface.

In conclusion, high purity molybdenum powder are successfully consolidated by spark plasma sintering technique with the sintering temperatures 1550 – 1750°C, sintering pressures 30, 40 and 60 MPa, 240 to 480 min. of holding time. The relative densities of the metallic molybdenum samples shows increase with the increasing sintering temperature, external pressure and holding time at maximum temperature. The highest relative density value obtained as 98.25%. In comparison with the values of the literature, these densities obtained exceed those by conventional, isothermal sintering and hot-isostatic pressing.

1. GİRİŞ

Refrakter metaller, tüm metaller içerisindeki (osmiyum ve iridyum hariç) en yüksek ergime sıcaklığı ve en düşük buhar basıncı değerlerine sahip, niyobyum, tantal, molibden, tungsten ve renyum metallerinin oluşturduğu gruba verilen özel isimdir. Refrakter metallerin ısı ve elektriksel iletkenlikleri son derece yüksektir. (Örneğin; ısı iletkenlik değerleri, 20°C’de tungsten için 155, molibden için 142, renyum için 71 W/m.K’dir.)

Refrakter metallerin uygulama alanları, birkaç yıl öncesine kadar sadece lamba filâmanları, elektron tüplerindeki gridler, ısıtma elemanları ve elektrik kontakları gibi son derece sınırlı bir alana sahip iken her geçen yıl kullanım alanı artmış ve havacılık endüstrisinde; güdümlü sistemleri, roket nozülleri, balpeteği yapıları, hipersonik uçaklarının ön kenarları ve burun kısımlarında; elektronik endüstrisinde kapasitörler, transdüserler, ısıtıcılar, katotlar, X-ışını hedef malzemeleri, kontak malzemeleri, filâmanlarda; ısıtma elemanları, kalkanlar, ekstrüzyon kalıpları, baskı levhaları gibi oldukça geniş bir alanda kullanım alanı bulmuştur.

Bu metaller arasında yer alan molibden, başta demir-çelik ve demirdışı metallere alaşım elementi olarak katılmanın yanında, alaşımları elektrik endüstrisinde; katot, radar araçları için katot desteği, toryumlu katotlar için akım kabloları, magnetron uç başlığı, sarmal tungsten filâman mandrellerinde; füze endüstrisinde, yüksek sıcaklık yapı elemanlarında; nozüller, türbin kanatları, payanda, ısı yayımlı kalkanlar, soğutucularda kullanılmaktadır. Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek elektriksel ve ısı iletkenlik ve düşük termal genleşme gibi özelliklerinin yanı sıra son derece iyi korozyon ve aşınma direncine sahiptir.

Elektrik ve elektronik sanayinde, kullanım alanları son yıllarda artan molibden, geleneksel katot malzemelerine de bir alternatif hâline gelmiştir. Genellikle katot malzemesi olarak oksit kaplı katotlar, borür katotlar, toryumlu filâmanlar kullanılırken, üretim kolaylığı ve maliyetinin düşüklüğü nedeniyle bazı IIIB grubu metaller [skandiyum (Sc), itriyum (Y), bazı lantanitler] ve bazı refrakter metaller

[tantal (Ta), molibden (Mo), renium (Re) ve alaşımları] de katot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Molibdenin tercih edilme nedenleri arasında, yüksek ısı iletkenliği ve yüksek elektriksel iletkenliği gelmektedir. Elektriksel iletkenlik değeri, refrakter metaller arasında yalnızca tungstenden düşük olmakla birlikte ($W = 1,89 \times 10^7$, $Mo = 1,87 \times 10^7$) kobalt (Co), çinko (Zn), nikel (Ni), tantal (Ta) gibi metallerden daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Sıcaklık faktörü (K^{-1}); W, Ta gibi refrakter metallerin yanı sıra alüminyum (Al), bakır (Cu), Zn gibi geniş alanda kullanılan ve gümüş (Ag), platin (Pt), altın (Au) gibi değerli metallerden de yüksektir. “Katı bir malzemedен, katı yüzeyinin dışına bir elektron koparmak için gereken minimum enerji miktarı” olarak tanımlanan çalışma fonksiyonu değeri de; Ni, Re, Cr, W, Ta gibi metallerin altında bulunan molibden, elektrik – elektronik alanında kullanıma alternatif bir malzeme hâline gelmiştir.

Büyük çaplı molibden üretimlerinde (5 tona kadar olan ağırlıktaki üretimlerde), uygulanan basınçlar 150-300 MPa, sinterleme sıcaklıkları 1600-2200 °C, sinterleme süreleri de 3-10 saat arasında değişmekte iken yapılan bu geleneksel sinterleme proseslerinde %95 üzeri sinterleme yoğunluklarına ulaşıldığı görölmüştür. Spark plazma sinterleme işlemi ile vakum atmosferi altında, aynı yoğunluk değerlerine, grafit kalıplar kullanarak 1550-1650 °C sıcaklıkları arasında ve 4-6 dakika sinterleme sürelerinde ulaşılabilmüştir.

Bu çalışmada amaç, yüksek saflığa sahip (%99-99,97) Mo tozunun spark plazma sinterleme yöntemi ile şekillendirme parametrelerinin belirlenerek, sinterleme sıcaklığı, basıncı ve süresi parametrelerinin değişiminin, sinterleme davranışları ve mekanik özellikler üzerine etkisinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda, yüksek yoğunluk (>%98) ve düşük porozite (<%2) özelliklerine sahip; farklı sıcaklık ve farklı basınç değerlerinde sinterleme optimizasyonu yapılmış molibden metalik malzemelerin geliştirilmesinin hedeflenmiştir. Bu hedef ışığında, kullanılan molibden tozunun faz analizi yapılmış, üretilen numunelerin yoğunlukları ve sertlikleri ölçölmüş, yoğunlaşma/çekilme hızı grafiklerinin analizi yapılmış ve mikroyapı karakterizasyonu gerçekteştirilmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Refrakter Metaller

2.1.1 Genel özellikleri

Tüm metaller içerisinde en yüksek ergime sıcaklığı ($>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve en düşük buhar basıncı değerlerine sahip olan; niyobyum (Nb), tantal (Ta), molibden (Mo), tungsten (W) ve renyum (Re) elementlerinin bulunduğu metal grubu refrakter metaller olarak tanımlanmaktadır. Atomlar arası bağ kuvvetlerinin çok kuvvetli oluşu, bu metallerin ergime sıcaklıklarının yüksek olmasını sağlar. Bu özelliklerinin yanı sıra, refrakter metallerin elastisite modülleri, mukavemet ve sertlikleri de yüksektir.

Refrakter metaller, oksitleyici ortamlarda kolaylıkla oksitlenirler. Bu durum, bu metallerin yüksek sıcaklık koşullarında kullanılabilirliklerine bir sınır getirmektedir. Bu nedenle, refrakter metallerin havacılık endüstrisinde, yüksek sıcaklıktaki oksitleyici koşullarda da kullanılabilmesi için koruyucu kaplama sistemleri geliştirilmiştir [1, 2, 3]. Refrakter metallerin genel fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Saf refrakter metallerin bazı mekanik ve kimyasal özellikleri [1].

<i>Özellik</i>	Niyobyum (Nb)	Tantal (Ta)	Molibden (Mo)	Tungsten (W)	Renyum (Re)
<i>Ergime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)</i>	2468	2996	2610	3410	3180
<i>Yoğunluk (20 $^{\circ}\text{C}$'de, g/cm^3)</i>	8,57	16,6	10,22	19,25	21,04
<i>Kristal Yapısı</i>	HMK	HMK	HMK	HMK	HSP
<i>Poisson Oranı</i>	0,38	0,35	0,32	0,28	0,49
<i>Elastisite Modülü (GPa)</i>	103	185	324	400	469

Çizelge 2.1, refrakter metallerin yoğunluk ve ergime noktalarının son derece yüksek metaller olduğunu, Re haricindekilerin hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapısında olduğunu ifade etmektedir.

2.1.2 Kullanım alanları

Refrakter metallerin uygulama alanları, ilk etapta lamba filâmanları, elektron tüplerindeki gridler, ısıtma elemanları ve elektrik kontağı gibi sınırlı uygulamalar olmasına rağmen başta havacılık uygulamaları olmak üzere, nükleer endüstrisi, nükleer fizik uygulamaları, elektrik-elektronik endüstrisi, kimyasal proses endüstrisi gibi geniş alanlara yayılmış bir kullanıma sahiptir.

Özel örnekler verilirse; Nb, yüksek dayanımlı düşük alaşımlı çelikler ve paslanmaz çeliklerin üretiminde ferroalaşım olarak; Ta, elektronik kapasitörlerde; W, kesme takımları ve aşınmaya dirençli malzemelerde; Re, Pt-Re katalizörlerinde kullanım alanı bulmaktadır [1].

2.2 Molibden

Molibden, temelde dökme demirler, çelikler ve süperalaşımlarda, birtakım mekanik özellikleri iyileştirmek adına alaşım elementi olarak kullanılan bir refrakter metaldir. Özellikle çeliklerde, alaşım elementi olarak molibden ilâvesi;

- Çekme dayanımı ve akma sınırını yükseltir,
- % uzama ve kesit daralmasını düşürücü etki yapar,
- Sertleşebilme kabiliyetini, tokluğu, aşınma ve korozyon dayanımını artırır.

Molibdenin alaşımlara kattığı bu özellikler; yüksek gerilim, geniş sıcaklık aralıkları ve son derece koroziv ortamlara maruz kalan koşullarda kullanılan malzemeler için hayati önem taşımaktadır. Molibden trioksit (MoO_3) ya da ferromolibden (FeMo) formunda alaşım elementi olarak kullanımının yanı sıra, katalizörler, yağlayıcılar ve pigmentler gibi sayısız kimyasal uygulamalarda da kullanılmaktadır [3, 4].

2.2.1 Genel özellikler

Molibden, atom numarası 42 olan ve periyodik tabloda 6B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Karakteristik özellikleri, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek

elektriksel ve ısı iletkenlik, düşük termal genleşme özelliklerine sahip olup, katı hâlde, parlak gümüşî beyaz renge sahiptir ve HMK kristal yapısındadır [1].

Molibden, yer kabuğunda yaklaşık 10^{-4} oranında, genellikle molibdenit (MoS_2) formunda bulunur. Molibdenit minerali, kolayca oksitlenerek MoSiO_2 ve H_4MoO_4 gibi çözünürlüğü yüksek bileşiklere dönüşür. Bu bileşiklerin de çözünmesi ile yüzey koşullarında kararlı bileşiklere dönüşmektedir. Önemli molibden mineralleri; molibdenit (MoS_2), povelit (CaMoO_4), vulfenit (PbMoO_4), ferrimolibdit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve molibdenokr ($\text{FeO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) olarak sıralanabilir [5, 6]. Molibdenin genel fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir [1].

Çizelge 2.2: Molibdenin fiziksel özellikleri [1].

Yoğunluk (g/cm^3) (20 °C’de)	10,22
Ortalama Atom Ağırlığı (g/mol)	95,94
Ergime Sıcaklığı (°C)	2610
Isıl İletkenlik (W/m.K) (20 °C’de)	142
Elektriksel İletkenlik ($\text{n}\Omega.\text{m}$) (0 °C’de)	52
Özgöl Isı (kJ/kg) (20 °C’de)	0,276

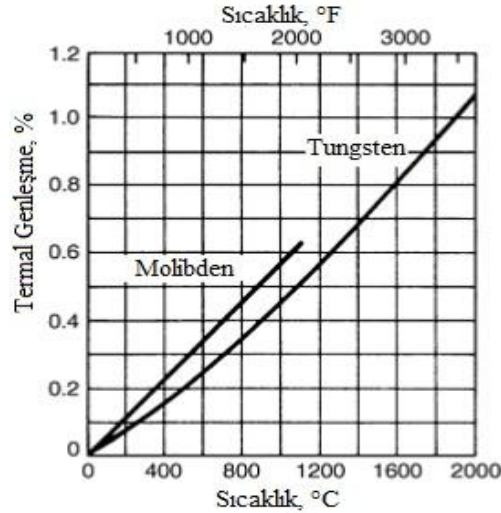
Çizelge 2.2’de görüleceği üzere, ergime sıcaklığı ve yoğunluğu son derece yüksek olan molibdenin ısı iletkenlik ve elektriksel iletkenlik özellikleri, demir, kurşun, nikel, titanium gibi sanayide geniş kullanım alanına sahip metallerden daha yüksektir. Molibdenin, polikristalin hâldeki bazı elastik sabitleri de Çizelge 2.3’te verilmiştir [5].

Çizelge 2.3: Polikristalin molibdene ait elastik sabitler (20 °C’de) [5].

Elastisite Modülü (E) (GPa)	324,8
Rijitlik Modülü (G) (GPa)	125,6
Hacim Modülü (K) (GPa)	261,2

Molibdenin özellikle havacılık endüstrisi uygulamalarında tercih edilme kriterlerinin başında; olağanüstü elektriksel ve ısı iletkenlik özellikleri, görece yüksek çekme dayanımı gelmektedir. Isıl iletkenliği, demir, çelik ve nikel alaşımlarından yaklaşık %50 oranında daha yüksektir. Bu özelliğinden ötürü, soğutucu uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Elektriksel iletkenliği, Ni, Pt, Zn gibi metallerin yanı sıra, diğer tüm refrakter metallerden daha yüksektir. Çizelge 2.3'te görülen elastik sabitlerinden elastisite modülü, magnezyum, alüminyum, titanyum, dökme demir, çelik gibi metallerden daha yüksek bir değere sahiptir [1,2].

Molibdenin termal genleşme katsayısı ise Şekil 2.1'de görüleceği üzere, oldukça geniş bir sıcaklık aralığında lineere yakın bir değişim göstermektedir. Molibden bu özelliği ve ısı iletkenlik avantajları göz önüne alındığında, çift metalli termokupl uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır [7].



Şekil 2.1: Molibden ve tungstenin termal genleşme kıyaslaması [7].

Şekil 2.1'den de görüleceği üzere, molibdenin ısı genleşme miktarı, artan sıcaklık ile doğru orantılı bir değişim gösterirken, aynı sıcaklıkta, tungstenden daha yüksek bir değerde termal genleşmeye sahiptir.

2.2.2 Kullanım ve uygulama alanları

Metalik molibdenin mühendislik uygulamalarının büyük çoğunluğunda, molibdenin yüksek ergime sıcaklığı, özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanım ve rijitlik, kimyasal korozyona karşı direnç, mükemmel ısı, nükleer ve elektriksel özelliklerinden yararlanılmaktadır [8].

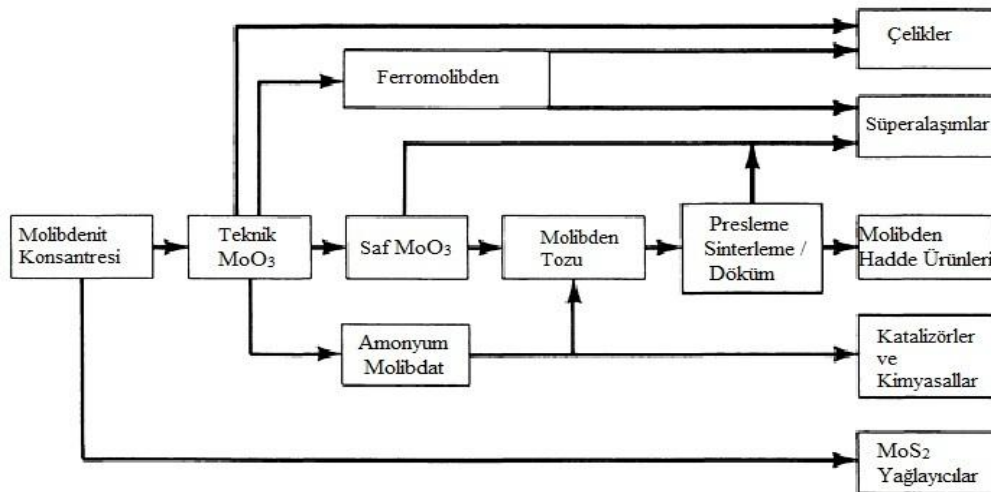
Molibdenin birincil kullanımı; üst çekme dayanımı, tokluk ve korozyon direncini arttırmak amacıyla takım çelikleri, paslanmaz çelikler, Ni veya Co bazlı süperalaşımlarda alaşım elementi ilâvesidir.

Elektrik/elektronik endüstrisinde ise katot, radar araçları için katot desteği, toryumlu katotlar için akım kabloları, magnetron uç başlığı, sarmal tungsten filâman mandrelleri gibi uygulamalarda Mo kullanılmaktadır. Keza tungstenin lehiminde dolgu metali olarak da kullanımı görülmektedir. Elektriksel iletkenlik özelliklerinden ötürü; radyo alıcı ve verici valflerinde de kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca, yarıiletken aygıtlarda da etkili olmaktadır [7,9].

Füze endüstrisinde ve yüksek sıcaklık yapı elemanlarında; nozüller, türbin kanatları, destek vanaları, payandalar, ısı yayınlı kalkanlar, balpeteği yapıları, pompalar ve soğutucularda da molibden kullanımı bulunmaktadır. Uçak gövdelerinde de, yüksek rijitlik, yüksek rekristalizasyon sıcaklığı, yüksek sürünme dayanımı gibi özellikleri nedeniyle de molibden alaşımlarının kullanımı uygundur [1,7].

2.2.3 Üretimi

Şekil 2.2’de molibden ürünlerinin üretimi ile ilgili bir akış şeması görülmektedir. MoO_3 ’ler, konvansiyonel hidrojen redüksiyon prosesleri ile metalik tozlara indirgenirler. Elde edilen bu tozlar, soğuk presleme ve sinterleme ile billet hâline getirilir. Toz metalurjisi ile üretilen billetler, ark ergitme elektrotları olarak kullanılabilirler ya da üretilmenin ardından direkt olarak metal işleme aşamasına giderler [1].



Şekil 2. 2: Molibdenin cevherden son ürüne kadar olan proses akışı [1].

2.2.3.1 Molibden metal tozu üretimi

Endüstriyel olarak, molibden metal tozunun üretimi, yüksek saflıktaki molibden bileşiklerinin hidrojen ile indirgenmesiyle gerçekleştirilir. Bu bileşikler: molibden trioksit (MoO_3) (gri-yeşil renk) ve amonyum molibdat bileşikleridir. {Amonyum hekzamolibdat $[(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (sarı renk) ve amonyum dimolibdat $[(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7]$ (beyaz renk)} [5]

Amonyum molibdatın (ADM) molibden metal tozuna indirgenmesi iki aşamada gerçekleşir: Birinci aşama esnasında, ADM çözünerek MoO_3 , NH_3 ve H_2O meydana getirir. MoO_3 , 500'den 700 °C'a değişen bir sıcaklık aralığında hidrojen atmosferinde MoO_2 haline indirgenir. Daha yüksek sıcaklıklar, MoO_3 ergime sıcaklığında (795 °C) süblimleştigiinden uygun değildir. İkinci aşamada ise MoO_2 , molibden metaline indirgenir. Bu işlem, tatmin edici bir redüksiyon oranı yakalamak için 1000 °C'yi aşan sıcaklıklarda gerçekleştirilir. ADM'den metal tozuna gerçekleştirilen redüksiyonunda, aşağıdaki parametrelerin kontrolü toz partikül boyutuna etki etmektedir [10]:

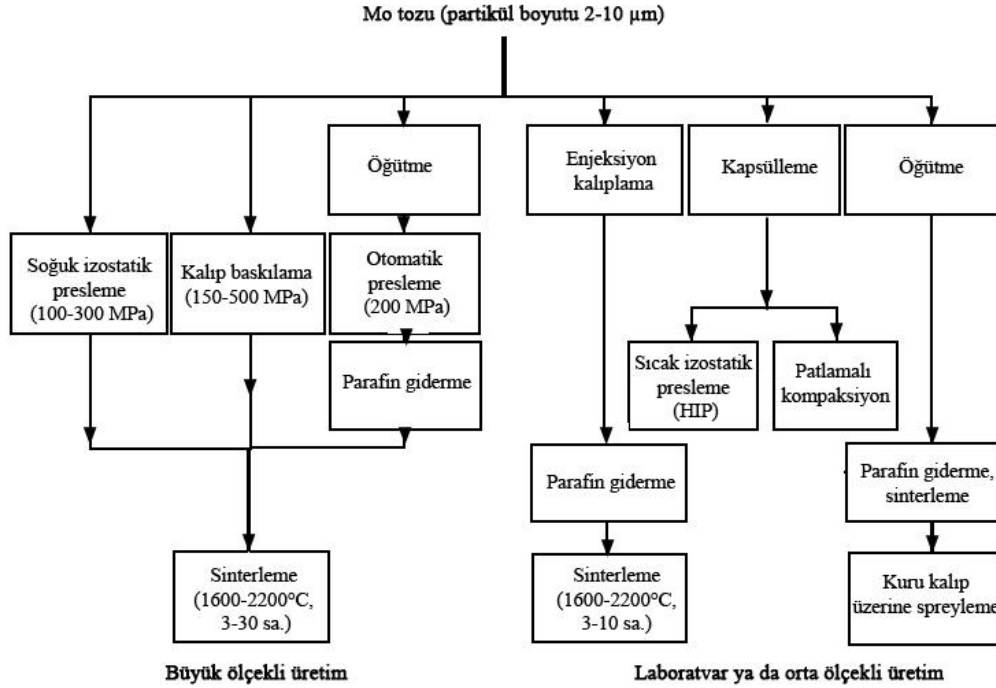
- a) Redüksiyon sıcaklıkları,
- b) Başlangıç ADM partikül boyutu,
- c) Redüksiyon birinci aşamasında hidrojen akış hızı,
- d) ADM ve MoO_2 tozlarının yatak derinlikleri,
- e) Redüksiyonun ikinci aşamasında redüksiyon sıcaklığında bekleme süresi [10].

2.2.3.2 Kompakt molibden metalinin üretimi

Dünya molibden üretiminin %95'inden fazlası toz metalurjisi ile yapılmaktadır. Geri kalan yüzde ise vakumda arkla yeniden ergitme (VAR) ve elektron demeti ergitmesi ile elde edilmektedir. Döküm ile üretilen molibden, kaba taneli ve kolonsal mikroyapıya sahip olduğundan ekstrüzyon işlemi uygulanması gerekmektedir [5].

2.2.3.2.1 Toz metalurjisi ile üretim

Endüstriyel olarak T/M ile üretilen molibdenin, %99'undan fazlası büyük ölçekli üretim metoduna göre üretilir. Şekil 2.3'te toz metalurjisi ile üretim şeması görülmektedir.



Şekil 2. 3: Toz metalurjisi ile molibden üretimi [5].

Büyük iş parçaları ve yuvarlak çubuk hâlinde molibden üretiminde, molibden tozları sızdırmaz kauçuk konteynerlere doldurulur ve izostatik olarak 100-300 MPa basınçla preslenir. Sürtünme kayıpları nedeniyle, kalıp baskılama ile kısmen daha yüksek basınçlar (150-500 MPa) kullanılır.

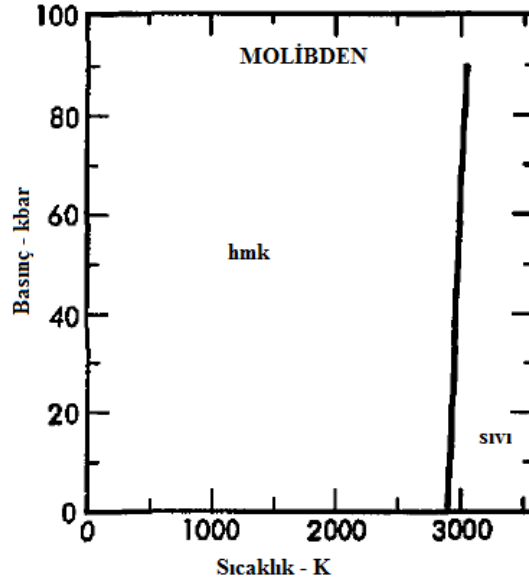
Fırın dizaynı ve molibden alaşımına bağlı olarak, konvansiyonel sinterleme işlemleri 1600-2200 °C sıcaklıkta 3-30 sa. süre ile hidrojen atmosferinde yapılır. Partiküller arası boyun oluşumu yaklaşık 1200 °C’de, çekilme yaklaşık 1600 °C’de başlar. Küçük miktarlarda Pt, Pa ya da Ni ilavesi, sinterleme sıcaklığının 1300 °C’ye düşmesini sağlar. Bu katkıların, molibden içerisindeki çözünürlüğü çok düşüktür ve tane sınırlarında birikir. Böylece difüzyonu hızlandırmanın yanı sıra süneklik üzerinde olumsuz etki yaratır [5].

2.3 Sinterleme

Sinterleme işlemi, metal ya da seramik tozlarına uygulanan termal enerji ile tozların birleştirilerek yüksek sıcaklıklarda mukavemet ve yüksek yoğunluk kazandırılması işlemidir. Toz metalurjisi ile yapılan üretim proseslerinde, en fazla enerjinin kullanıldığı safha, sinterleme aşamasıdır. Sinterleme aşaması, kompleks şekilli parçaların seri üretimine olanak sağladığından endüstriyel toz metalurjisi

proseslerinin son basamağında yer alır. Sinterleme prosesi öncesinde yapılan presleme yoğunlukları, sinterlemenin süresine etki etmektedir. Yani, sinterleme işlemi öncesi preslenerek yüksek yoğunluk verilmiş parçalar daha kısa sürelerde teorik yoğunluk değerlerine erişmektedir. Fakat bu işlem, her zaman maliyet ve dayanım açısından pek elverişli olmayabilir [11, 12].

Sinterleme uygulanacak toz, arı metal gibi tek çeşit bir malzemeden oluşuyorsa buna *tek bileşenli sistem*, birden fazla malzemeden oluşuyorsa *çok bileşenli sistem* adı verilir. Prensip olarak sinterleme sıcaklıkları, kullanılan metalin ergime sıcaklığının altındadır. Şayet bir alaşım söz konusuysa, ergime dereceli farklı olan alaşım elementlerinin varlığı nedeniyle alaşım içerisinde bölgesel ergimeler meydana gelebilir. Ancak sinterleme sıcaklığı, hiçbir zaman ana metalin ergime sıcaklığının üstüne çıkamaz. Bir madde sistemli saf elementlere, teorik olarak sinterleme sıcaklığı, ergime sıcaklığının 0,8 katı olarak uygulanır [13]. Sinterleme prosesi, temel olarak katı faz sinterleme ve sıvı faz sinterlemesi genel olarak ikiye ayrılmaktadır. Fakat, sıvı geçiş faz sinterleme ve viskoz akış sinterleme gibi iki ayrı sinterleme tipi daha bulunmaktadır. Tek bileşenli sistemlerin sinterlenmesinde, sinterlenecek malzemenin tekli faz diyagramı göz önüne alınır. Şekil 2.4'te molibdenin tekli faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 2. 4: Molibden tekli faz diyagramı [14].

Molibdenin tekli faz diyagramından da görüleceği üzere, ergime sıcaklığı üzerine ısıtılan metal direkt olarak sıvı faza geçmektedir. Herhangi bir üçlü faz noktası

bulunmamakla birlikte, basınç ne kadar arttırılırsa arttırılsın buharlaşma meydana gelmediği görülmektedir. Tek bileşenli tozların sinterlenmesinde, sinterleme sıcaklığı, sinterlenecek malzemenin ergime sıcaklığının altında, yaklaşık ergime sıcaklığının %80'i olan bir sıcaklık alınır. Çok bileşenli sistemlerde ise, sinterleme sıcaklığı bileşenlerden ergime sıcaklığı en düşük olanın hemen altında seçilir. Bu tür sinterleme işlemine katı faz sinterlemesi adı verilir. Şayet çok bileşenli sistemlerde, seçilen sinterleme sıcaklığı, bileşenlerden en az birisinin ergime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklık olarak seçilirse, bu sinterleme işlemine de sıvı faz sinterlemesi adı verilir [13].

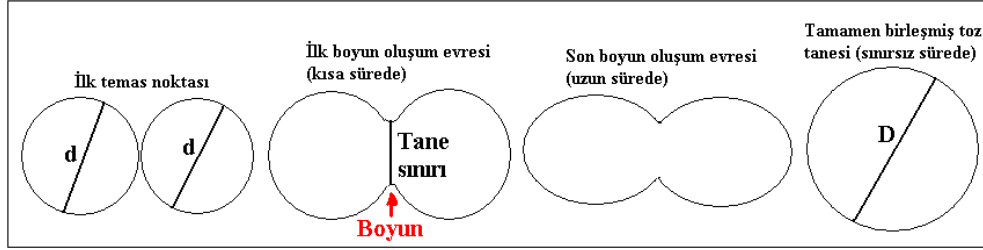
Viskoz akış sinterlemede ise, sıvının hacim kesri yeterince fazla ise tane-sıvı karışımının viskoz akışı ile kompakt malzemenin tam olarak yoğunlaşması sağlanır. Yoğunlaşma sırasında herhangi bir tane şekli söz konusu değildir. Sıvı geçiş sinterlemesi ise sıvı faz sinterlemesi ile katı faz sinterlemesinin bir kombinasyonu olarak söylenebilir. Bu sinterleme tekniğinde, sinterleme prosesinin ilk aşamalarında kompakt içinde sıvı faz meydana gelir ancak sinterleme tamamlandığında bu faz ortadan kaybolur ve yoğunlaşma katı faz olarak tanımlanır. A-B toz kompaktı, X_1 bileşiminde iken ötektik sıcaklığın üzerinde, solidus çizgisinin altında T_2 sıcaklığında sinterlenir. Sinterleme sıcaklığı, A-B ötektik sıcaklığının üzerinde olduğundan; reaksiyon esnasınca A-B tozları arasında sıvı faz meydana gelir. Oluşan bu sıvı faz, oluşması beklenen denge fazı katı faz olduğundan sinterleme sona erdiğinde ortadan kaybolur [15].

2.3.1 Katı faz sinterlemesi

Katı faz sinterlemesi, difüzyon ile malzeme taşınımını içermektedir. Bu işlem, malzeme difüzyonunun kolaylaştırmak adına yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Katı faz sinterlemesi için gerekli olan itici güç, boyun bölgesiyle tanenin yüzeyi arasındaki serbest enerji farkıdır. Bu sinterleme süreci esnasında, iç yapıda herhangi bir sıvı faz oluşmaz ve difüzyon, yoğunluk artışı gibi bütün olaylar katı hâlde meydana gelir [16].

Katı faz sinterlemesi sonucu tanelerin birleşmesi birkaç aşamadan sonra meydana gelmektedir. İlk aşama; toz partiküllerinin aralarında ilk bağı oluşturması, yani boyun oluşumudur. Bunun ardından ikinci aşamada, meydana gelen bu boyun büyümeye başlar ve gözenek kanalları kapanma eğilimine girer, gözenekler daha

küresel formda olmaya başlar. Bunun ardından, taneler iyice yoğunlaşarak gözenekler küçülür ve toz partiküllerinin tamamen birleştiği sonlanma kademesi ile tanelerin birleşmesi sona erer. Şekil 2.5'te iki toz partikülünün sinterlenme modeli görülmektedir [13].



Şekil 2. 5: İki toz partikülünün katı faz sinterlemesi modeli [13].

2.3.2 Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinde, preslenmiş olan toz karışımı, bileşenlerden en az birisinin ergime sıcaklığının üzerine çıkarılır ve sıvı faz meydana gelir. Bu faz, katı hâldeki taneleri ıslatır ve taneler arasındaki ince kanallarda yüksek basınç meydana gelir. Bu sıvı fazın miktarı %20'yi geçmez. Sıvı faz sinterlemesinde amaç, oldukça yüksek yoğunluklar elde etmektir. Sıvı faz sinterlemesi uygulanan çoğu malzemeler, arzu edilen metalurjik yapıyı sağlar ve bunun sonucu olarak iyi mekanik özellikler gösterirler [13, 17].

Sıvı faz sinterlemesinde, deneysel gözlemlere dayanarak üç temel aşama görülmektedir.

Birinci aşama, tekrar düzenleme veya sıvı akış olarak adlandırılır. Bu aşamada, sıvı faz içerisinde taneler önemli ölçüde hareket etmektedir. Bu hareket, tanelerin tekrar düzenlenmesini ve tüm kütlenin yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Tekrar düzenleme aşamasında, yoğunlaşma her durumda çabuk bir şekilde oluşabilir. Katı/sıvı faz difüzyonu ya da bir fazın bir diğer faz içerisinde çözünürlüğü bu aşamada hiçbir rol oynamamaktadır. Bu aşamadaki itici kuvvet, yüzey enerjileri ve yüzey gerilimleri yardımıyla sağlanır ve sıvı fazın, katı fazı ıslatması gerekmektedir.

İkinci aşama, çözünme ve tekrar çökelme olarak adlandırılır ve yalnızca katı fazın sıvı faz içinde sınırlı bir çözünürlüğü var ise meydana gelir. Çözünme ve tekrar çökelme aşamasında, yoğunlaşma vardır fakat yoğunlaşma hızı, ilk aşamaya göre daha azdır. Katının toz boyutu küçüldükçe sıvı içinde katının çözünürlüğü artar ve

bunun sonucu olarak büyük tozlar daha fazla büyüyerek yuvarlak bir form alırken, küçük tozlar çözünerek kaybolur. Malzeme taşınımı da sıvı faz içerisinde difüzyonla hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Üçüncü aşamaya ise katı faz bağlanması adı verilir. Sıvı fazın, katı fazı ıslatması tamamlanmamışsa katı partiküller birbirine temas eder. Bu durum, katı fazın bir iskelet meydana getirmesine yol açabilir. Bu olay, sinterleme sürecinin ilk zamanlarında gerçekleşirse, tekrar düzenleme aşamasının oluşmasını engeller ve hızlı yoğunlaşmayı önler. Eğer sıvı faz katı fazı ıslatmaz ise, sıvı faz sinterlenen parçadan dışarı çıkabilir ve parçanın üzerinde damlacıklar hâlinde görünürler. Sinterleme sıcaklığında sıvı, katı içerisinde çözünür ve sıvı faz miktarı maksimum çözünürlüğün altında ise, sıvı faz tükenir. Bu olay çabuk bir şekilde gerçekleşir ise, gerçek sıvı faz sinterlemesi veya yoğunlaşma meydana gelmez. Islatmanın tamamlanması sonucu, sinterleme işlemi sona erer [13].

2.3.3 Basınç yardımlı sinterleme

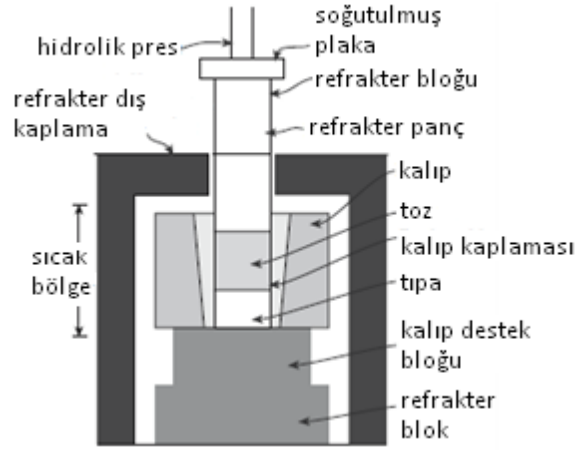
İstenilen tam yoğunluğa ulaşılamaması, yetersiz densifikasyon oranı gibi sinterleme prosesi problemlerine getirilen çözümlerden en önemlisi; hem katı, hem de sıvı faz sinterlemelerinde, sinterlenecek malzemeye dış basınç uygulanmasıdır. Sinterlemede uygulanan bu basınç ile, tane büyüme hızı etkilenmeden yoğunlaşma için itici güçler artırılmış olur. Sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve 90'lı yıllarda bu iki yönetime alternatif olarak çıkan ve diğer yöntemlerden farklı olarak elektrik akımı da kullanılan spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi olarak uygulanan bu üç farklı basınç yardımlı sinterleme yöntemi, genel itibarıyla basınçsız sinterleme yöntemlerine göre daha iyi sonuç vermektedir [18].

2.3.3.1 Sıcak presleme (HP)

Sıcaklık ve basıncın kombinasyonu ile hızlı ve kontrollü yoğunlaşma için kullanılan presleme tekniklerinden ilki olan sıcak preslemede (HP), fırın içi dirençlerin meydana getirdiği ısı ve rijit bir kalıp içerisine uygulanan eksenel basınç ile sinterleme yapılmaktadır. Yavaş bir proses olmakla birlikte, uygulanan kuvvet üst panç ile hidrolik bir sistem tarafından uygulanmaktadır. Sinterlemede kullanılan kalıbın şekli nedeniyle sıcaklık kontrolünün zor oluşu ve prosese uygun kalıp malzemesinin seçilmesi gereksinimi, sinterleme süresinin oldukça uzun olması sıcak

preslemenin dezavantajları arasında sayılabilir. Kullanılan kalıbın, presleme sıcaklığında uygulanan basınca dayanması ve plastik deformasyon göstermemesi; sıcak tozla reaksiyona girmemesi istenir. Vakum altında çalışmanın getirdiği avantajlar ise porozitenin olmaması, fırın dirençlerinin ve sinterlenen malzemenin korunması olarak sayılabilir. Sıcak preslemenin kullanıldığı malzemeler arasında berilyum, sement karpürler, nikel ve kobalt esaslı süperalaşım lar sayılabilir [16,19].

Uygulanan basınç, kullanılan fırına bağı lı olarak 10-75 MPa arasında değı şirken, işlem sıcaklığı 2000°C'nin üzerinde sıcaklıklar olabilir. En yaygın olarak kullanılan kalıp malzemesi olan grafit, maliyeti ucuz, kolayca şek illendirilebilir ve yüksek sıcaklıkta sürünme dayanımı yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir. Sıcak presleme cihazının ş ematik bir gösterimi Ş ekil 2.6'da görö lmektedir [19].

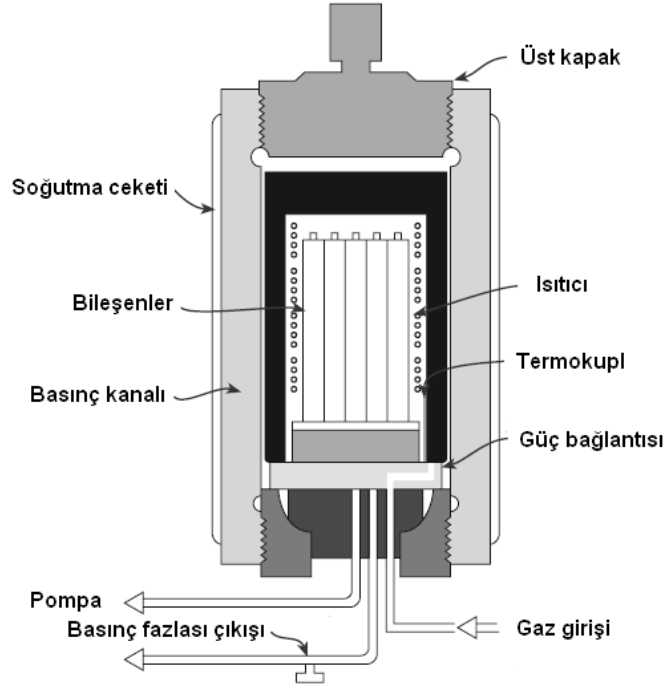


Ş ekil 2. 6: Sıcak presleme cihazının ş ematik gösterimi [20].

2.3.3.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak izostatik preslemede, sinterleme ya da sinterleme sonrası işlem yüksek gaz basıncı altında gerçekleştirilir (genellikle 30-100 MPa). Sıcak izostatik presleme metodu, diğ er sinterleme metodları gibi, ilk olarak metaller için geliştirilmiştir ve yüksek performans türbin kanatçıkları ve kalça eklemi protezleri üretiminde kullanılmaktadır [21].

Fırın, bir basınç tankı içerisine yapılmıştır ve sinterlenecek malzemeler fırın içerisine yerleştirilir. Ş ekil 2.7'de bir sıcak izostatik presleme cihazının ş ematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2. 7: Sıcak izostatik presin şematik görünümü [22].

Birbirine bağlanmış durumda porlar içeren tozlar ya da parçalar, Pt gibi sünek bir metal ya da camdan yapılmış sızdırmaz kabuklar içerisine konur. Sıcaklık, istenilen dereceye çıkarılırken, azot ya da argon gibi reaksiyona girmeyen gaz, uygun basınçta tank içerisine gönderilir.

Sıcak izostatik preslemenin; kalıp ve panç malzemeleri arasındaki etkileşimin önlenmesi ve kontrollü atmosferlerde kompleks şekilli parçaların sinterlenebilmesi gibi avantajları vardır. Görece küçük parçaların birkaç tanesinin tek seferde sinterlenebilmesi, maliyeti de makul seviyelerde tutmaktadır. Soğuk izostatik presleme ile kıyaslandığında, iç hatalar ve kalıp-pres astarı sürtünme nedeniyle meydana gelen yoğunluk farklılıkları önlenmektedir [21].

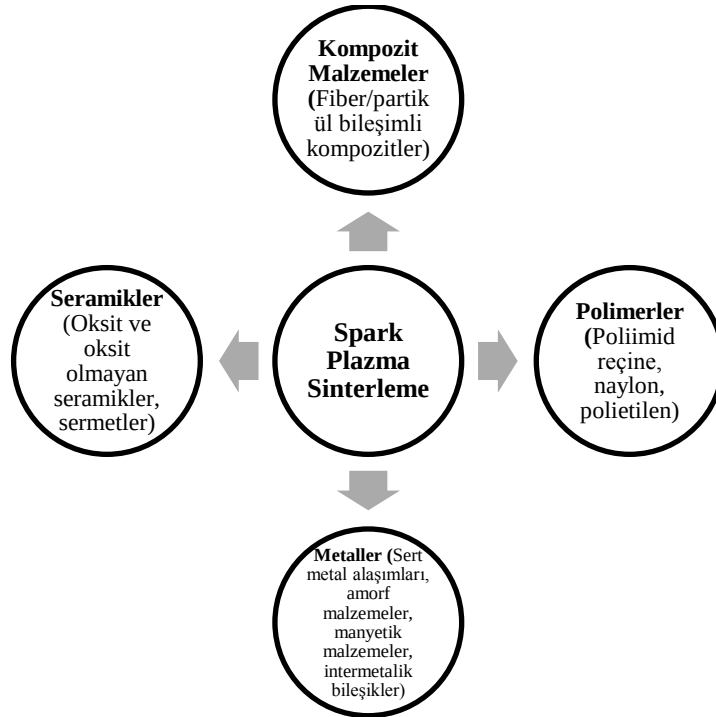
2.3.3.3 Spark Plazma Sinterleme

Bir sentezleme ve proses tekniği olan spark plazma sinterleme (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. Spark plazma sinterleme yöntemi, sıcak

presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve basınçsız sinterleme gibi konvansiyonel yöntemlere kıyasla, işlem kolaylığı, sinterleme enerjisinin kesin kontrolü, hızla tekrarlanabilme, iş güvenliği ve güvenilebilirliği gibi birçok avantaja sahiptir [23].

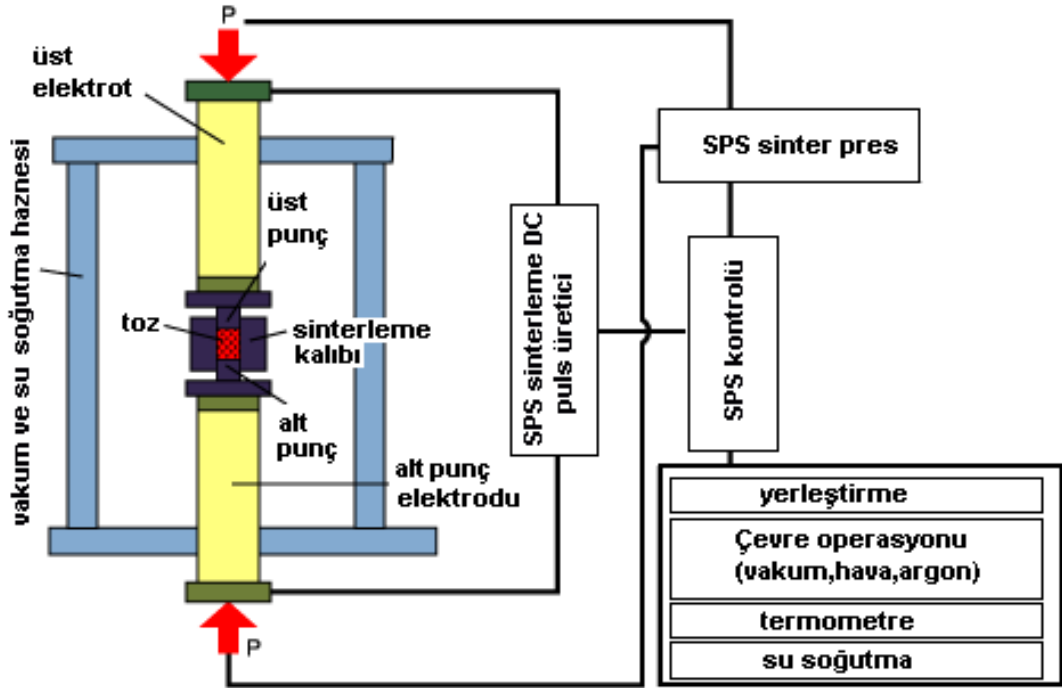
Spark plazma sinterleme yönteminin temel çalışma prensibi, grafit kalıp sistemi ve kompakt hâle gelmesi istenen tozun içerisinden yüksek akım yoğunluğuna sahip doğru elektrik akımının (DC) geçirilmesidir. Diğer sinterleme yöntemlerinin aksine, spark plazma sinterleme tekniğinde numune içeriden ısınır. 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 [24].

Spark plazma sinterleme prosesi ile, konvansiyonel sinterleme metotları ile sinterlenmesi zor olan intermetalik bileşikler, fiber takviyeli seramikler (FRC), metal matrisli kompozitler (MMC) ve nanokristalin malzemeler gibi malzeme grupları sinterlenebilmektedir. Şekil 2.8’de SPS prosesi ile üretilebilen malzemelerin şeması verilmiştir.



Şekil 2.8: Spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilebilen malzeme örnekleri [23].

Bir SPS sistemi; dikey tek-eksenli basınçlandırma mekanizması, su soğutma sistemi ile birleştirilmiş özel dizayn edilen panç elektrotları, su soğutmalı vakum haznesi, vakum/hava/argon-gaz atmosferi kontrol mekanizması, doğru akım-darbeleri sinterleme güç jeneratörü, soğutma suyu kontrol ünitesi, konum ölçme ünitesi, sıcaklık ölçme ünitesi, uygulanan basınç görüntü ünitesi ve çeşitli entegre güvenlik ünitelerinden meydana gelmektedir [23]. Şekil 2.9’da bir SPS sistemi verilmiştir. 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.

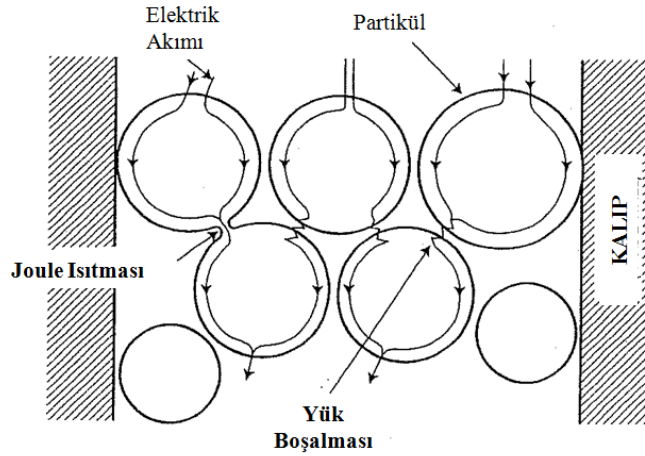


Şekil 2. 9: Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görünümü [23].

Sinterleme esnasında uygulanan basınç, mekanik olarak partikül düzenlenmesinde ve topakların ortadan kalkmasında doğrudan etkiye sahiptir. Konvansiyonel sıcak presleme ile spark plazma sinterleme arasındaki temel farklardan biri de ısıtma hızıdır. SPS yönteminde ısıtma hızı, 1000°C/dk.’ya kadar çıkabilmektedir. Genellikle, sıcak presleme sırasında numune ve kalıp, kapalı bir fırın tarafından radyasyonla ısıtılırken, spark plazma sinterleme metodunda numune ve grafit kalıp, aralarından geçirilen akım ile oluşan Joule ısıtması ile ısıtılır. Kullanılan bu doğru akım, ısıtmayı sağlamanın yanı sıra plazmanın oluşmasını da sağlar. Meydana gelen

bu plazmanın, toz partikülleri yüzeyinde temizleyici etkide bulunarak sinterleme hızını artırıcı rol oynadığı düşünülmektedir [25].

SPS sisteminde, bir özel akım jeneratörü ile açık-kapalı darbeli doğru akım uygulanması ile spark plazma, spark darbe basıncı, Joule ısıtması ve elektrik alan difüzyonu etkisi oluşturulmaktadır. Spark plazma sinterleme prosesinde, toz partikülleri arasında etkin bir deşarj meydana gelmektedir. Spark plazmalar tarafından yüksek sıcaklıkta püskürtme olayı gerçekleşir ve spark darbe basıncı, absorblanan gazları ve toz partiküllerinin yüzeylerindeki impürileri elimine eder. Meydana gelen elektrik alan, yüksek hızdaki iyon göçü sonucunda yüksek hızda difüzyona neden olmaktadır. Şekil 2.10'da kalıp içerisinde darbeli akımın toz partikülleri boyunca akışı görülmektedir. Toz partiküllerinin temas noktalarında veya partiküller arası boşluklarda spark deşarjlar meydana geldiğinde, anlık yüksek sıcaklık bölgeleri oluşur. Bu olay, toz partiküllerinin yüzeyinde buharlaşma ve ergimeye neden olarak partiküller arasında boyun oluşumunu gerçekleştirmesini sağlar [23].



Şekil 2. 10: Toz partikülleri arası darbeli akım akışı [23].

2.4 Molibden Tozunun Şekillendirilmesi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Molibden tozunun, sinterleme yöntemleri ile şekillendirildiği, literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; Ohser-Wiedemann ve arkadaşları, 2010 yılında saf molibden tozlarını (3-5 μm , %ağ. 99,95) vakum altında SPS yöntemi ile ürettikleri çalışmalarında, sinterleme basıncı parametrelerini 29, 57 ve 67 MPa, sinterleme sıcaklıklarını 850 – 2000 $^{\circ}\text{C}$ ve ısıtma hızlarını 130 – 360 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$. olarak belirlemişlerdir. Her bir numune için, maksimum sıcaklıkta bekleme süresi 3 dk.

olarak saptanmıştır. Gerçekleştirilen üretimlerin ardından relatif yoğunluk değerleri hesaplandığında, 57 ve 67 MPa sinterleme basınçlarında, 1800 °C, 1900°C ve 2000 °C sinterleme sıcaklıklarında %95 ve üzerinde relatif yoğunluk elde ettikleri görülmüştür. Numunelerin sertlikleri ölçüldüğünde ise %95'e kadar olan relatif yoğunluğa sahip numune sertliklerini ortalama 2057 ± 152 MPa ($2,057 \pm 0,152$ GPa) olarak rapor etmişlerdir [27].

Chhillar ve arkadaşları, 2008 yılında mikrodalga enerjisi kullanarak molibden metal tozunu sinterlemişlerdir. Bu çalışmalarında, ortalama tane boyutu 1-6 µm olan molibden tozu kullanmışlardır. Tüm numuneler, oksijen giderme amacıyla hidrojen atmosferi altında 800 °C'de 4 saat süre ile ısıtılmışlardır. 1050 ila 1700 arasında değişen sıcaklıklarda, düşük sıcaklıklarda birkaç saat, yüksek sıcaklıklarda ise birkaç dakika ile değişen sürelerde mikrodalga enerjisi kullanarak molibden tozunu sinterledikleri çalışmalarında, 1400 °C sinterleme sıcaklığında, sinterleme sıcaklığına çıkma süresi 30 dakika ve altında olduğu anlarda, minimum 10 dakika sinterleme süresinde %94 ve üzeri relatif yoğunluğa ulaşmışlardır. Sinterleme sıcaklığı 1650 °C iken, sinterleme sıcaklığına ısıtma hızı ve sinterleme süresi fark etmeksizin en düşüğü %96 olmak üzere %98'e kadar relatif yoğunluk elde ettiklerini belirtmişlerdir [28].

Tuominen, 1981 yılında ince taneli (2,7 ile 4,4 µm) molibden tozlarını, sinterleme süresi 2, 5 ve 8 saat olarak değişmek suretiyle, vakum ortamında, maksimum 1,3 Pa basınçta 1790°C'de sinterlediği çalışmasında; 2,7 µm boyutlarındaki tozun sinterlenmesi sonucu relatif yoğunluklar sırası ile %93, %93,9 ve %95,2 olarak hesaplanırken, 4,4 µm boyutlarındaki tozun sinterlenmesi sonucu relatif yoğunluklar sırası ile %91, %92,8 ve %94 olarak rapor etmişlerdir [10].

Kim ve arkadaşları ise, ticari MoO₃ tozlarının (1-10 µm, %99,9) ve Mo nanotozlarının (1-2 µm, %99,9), 250 MPa basınç altında kompakt hâle getirildikten sonra 10 °C/dk. ısıtma hızıyla, 900 ila 1500°C arasında değişen sinterleme sıcaklıklarında H₂ atmosferinde sinterlendiği çalışmalarında, Mo nanotozlarının 1200°C sıcaklıkta 1 saat süre ile sinterlendiği ve ticari tozların 1500°C sıcaklıkta 3 saat süre ile sinterlendiği şartlarda %95 relatif yoğunluk değerlerine ulaştıklarını belirtmişlerdir. Aynı relatif yoğunluğa sahip numunelerden Mo nanotozundan üretilen numunede 2,34 GPa, ticari molibden tozundan üretilen numunede ise 1,87 GPa sertlik elde etmişlerdir [29].

Kim, 2007 yılında toz metalürjisi ile üretilmiş molibdenin konsolidasyon davranışı ve sertliğini incelediği çalışmasında, ortalama tane boyutu 2,2 µm olan molibden tozlarını 11 mm çapında sement karbür kalıplarda önce 100'den 700 MPa'a kadar olan kuvvetlerde kompakt hâle getirmiştir. Elde ettiği bu kompaktları hidrojen atmosferinde 1400-1500-1600 °C sıcaklıklarda, 5-20-60 dk. sürelerde sinterlemiştir. 900 °C'ye 10 °C/dk. hızla 1 saatte çıkmış, bu sıcaklıktan sinterleme sıcaklığına da 5 °C/dk. hızla ısıtma uygulandığını bildirmiştir. Sinterlediği numunelerin yoğunluklarını, molibdenin teorik yoğunluğunu 10,20 g/cm³ olarak Arşimet prensibi doğrultusunda ölçmüş, sertlik ölçümlerinde ise 1 kgf yük kullanmıştır. Elde ettiği sonuçlarda, sıkıştırma basıncının 200 MPa'dan 700 MPa'a arttırdığında, relatif yoğunluğun %87'den %94'e çıktığını bildirmiştir. 60 dakika süre ile sinterleme ve 400 MPa sıkıştırma basıncı olan koşullarda ise, sinterleme sıcaklığı 1400 °C'den 1600 °C'ye yükseldiğinde relatif yoğunluk değerleri de aynı şekilde %87'den %94'e arttığını belirtmiştir. Aynı çalışmada, sertlik grafiklerini Hall-Petch eşitliğine göre çizmiş ve Vickers sertliği cinsinden, %90 üzerindeki relatif yoğunluklarda, d, ortalama molibden tane boyutu olmak üzere, $H = 159 + 53d^{-1/2}$ sonucuna ulaştığını belirtmiştir [30].

Hofmann ve arkadaşları, 1986 yılında yaptıkları çalışmada saf molibden tozlarını ve molibden içerisine %0,5 ile %1 oranında Ni tozu kattıkları karışımları 630 MPa basınç altında izostatik presledikten sonra hidrojen ve argon atmosferi altında sinterlemeye tabi tutmuşlardır. Saf molibden tozları için; maksimum sinterleme sıcaklığının 1290 °C olduğu koşullarda, argon – hidrojen gaz değişiminin gerçekleştiği sıcaklıklar yükseldikçe relatif yoğunluğun düştüğünü (%85,8'den %84,5'e) belirtmişlerdir. Maksimum sinterleme sıcaklığının 1470 °C olduğu koşullarda, argon – hidrojen gaz değişiminin gerçekleştiği sıcaklıkların yükselmesi, relatif yoğunluğun %89,1'den %88,25'e düştüğünü gözlemlemişlerdir. %0,5 oranında Ni kattıkları karışımlarda %93,7'e kadar relatif yoğunluk elde ederlerken, %1 oranında Ni kattıkları karışımda %98'e kadar relatif yoğunluğa ulaştıklarını belirtmişlerdir [31].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel Yöntem

Saf molibden tozlarının, spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilerek, yüksek yoğunluk ve düşük porozite özelliklerine sahip olması amacı doğrultusunda yürütülen deneysel çalışma, SPS yöntemi ile sentezlenen bulk molibden malzemelerin fiziksel, mekanik ve mikroyapısal özelliklerinin karakterizasyonu olarak şekillendirilmiştir.

3.2 Kullanılan Hammaddeler

Spark plazma sinterleme ile yapılan üretimlerde kullanılan yüksek saflığa sahip molibden tozlarının (H.C. Starck, MRTPB6946, -50+325 mesh, >%99-99,97) özellikleri Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3. 1: Kullanılan molibden tozunun özellikleri.

	Molibden Tozu
Saflık (%)	99-99,97
Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	1,6 – 2,3
Elek Analizi +150 µm (+100 mesh) -45 µm (-325 mesh)	(max.) %2,5 (max.) %10
O (ppm)	~1%O&C
Cr (ppm)	20
Fe (ppm)	30
Mg (ppm)	10
Ni (ppm)	10
Si (ppm)	30
Sn (ppm)	5

3.3 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Saf molibden tozlarının sinterleme işlemleri, Dr. Sinter marka 7.40MK-VII model SPS sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemleri vakum altında yapılmıştır. Cihazın uygulayabileceği maksimum yük 1000 kN, maksimum akım ise 20000 A'dır. Molibden tozlarının sinterlenmesi sırasında uygulanacak basınç miktarı 30-40 MPa arasında değiştirilmiştir. Kalıp çapları 50 mm olup, kalıp sisteminin içerisinde numunenin kalıp duvarlarına yapışmasını engelleyici grafit kağıt bulunmaktadır.



Şekil 3. 1: Dr. Sinter marka 7.40MK-VII model SPS cihazı.

Sinterleme sonrası elde edilen numunelerin kesim işlerinin ardından kesilen parçaların yoğunlukları, numunelerin sudaki ve havadaki ağırlıklarından yola çıkılarak Arşimet prensibi yardımıyla hesaplanmıştır. Yoğunluk hesaplamaları, Şekil 3.2'de gösterilen Precisa XB 220A cihazı yardımıyla yapılmıştır. Arşimet prensibinin formülize edilmiş hâli Eşitlik 3.1'de görülmektedir.

$$\rho = \rho_{su} \times W_s / (W_s - W_{sa}) \quad (3.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte; ρ_{su} değeri suyun yoğunluğunu, W_s sinterleme sonrası numune ağırlığını, W_{sa} ise sinterleme sonrası numunenin su içerisindeki ağırlığını simgelemektedir. Hesaplanan yoğunluk değerleri, molibden toz spesifikasyonunda

belirtilen tozun teorik yoğunluğuna oranlanarak üretilen malzemelerin relatif yoğunlukları bulunmuştur.



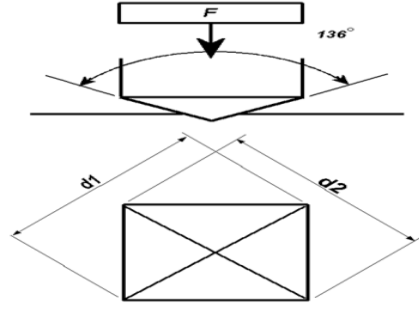
Şekil 3.2: Precisa XB 220A yoğunluk ölçüm cihazı.

Başlangıçtaki molibden tozunun faz analizi Rigaku Miniflex X ışınları spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Cu-K α radyasyonu kullanılarak $2\theta = 20-80^\circ$ açıları arasında $2^\circ/\text{dk.}$ tarama hızlarıyla analizler gerçekleştirilmiştir. Üretimde yalnızca saf molibden tozunun kullanılması sebebiyle, üretilen numunelerin XRD analiz sonuçlarının da Mo'nun karakteristik pikleri ile örtüştüğü görülmüştür.



Şekil 3.3: Rigaku Miniflex XRD.

Yüzeyleri zımparalanan ve parlatılan numunelerin sertlik ölçümleri, Leica VMHT MOT cihazı ile yapılmıştır. İndentasyon tekniği ile yapılan bu ölçümlerde, 1,96 N (200 gf) yük, 12 saniye süre boyunca numune yüzeyine batırılmıştır. Uygulanan bu kuvvet sonrası numune yüzeyinde oluşan izin köşegenleri ölçülmüştür.



Şekil 3.4: Vickers sertlik ölçüm yöntemi ile ucun batırılması ve oluşan iz köşegenlerinin belirlenmesi

Eşitlik 3.2'deki formülizasyona göre, d , mm cinsinden ortalama köşegen çapını; F ise kgf cinsinden uygulanan yükü sembolize etmektedir.

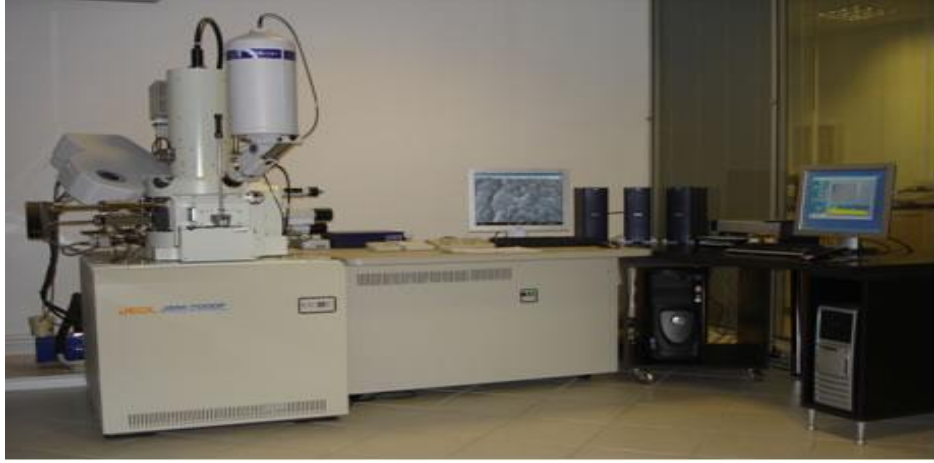
$$HV = 1,854 \times (F/d^2) \quad (3.2)$$

Her numuneden 20 adet sertlik değeri alınmış ve bu sertlik değerlerinin ortalamaları hesaplanmıştır.



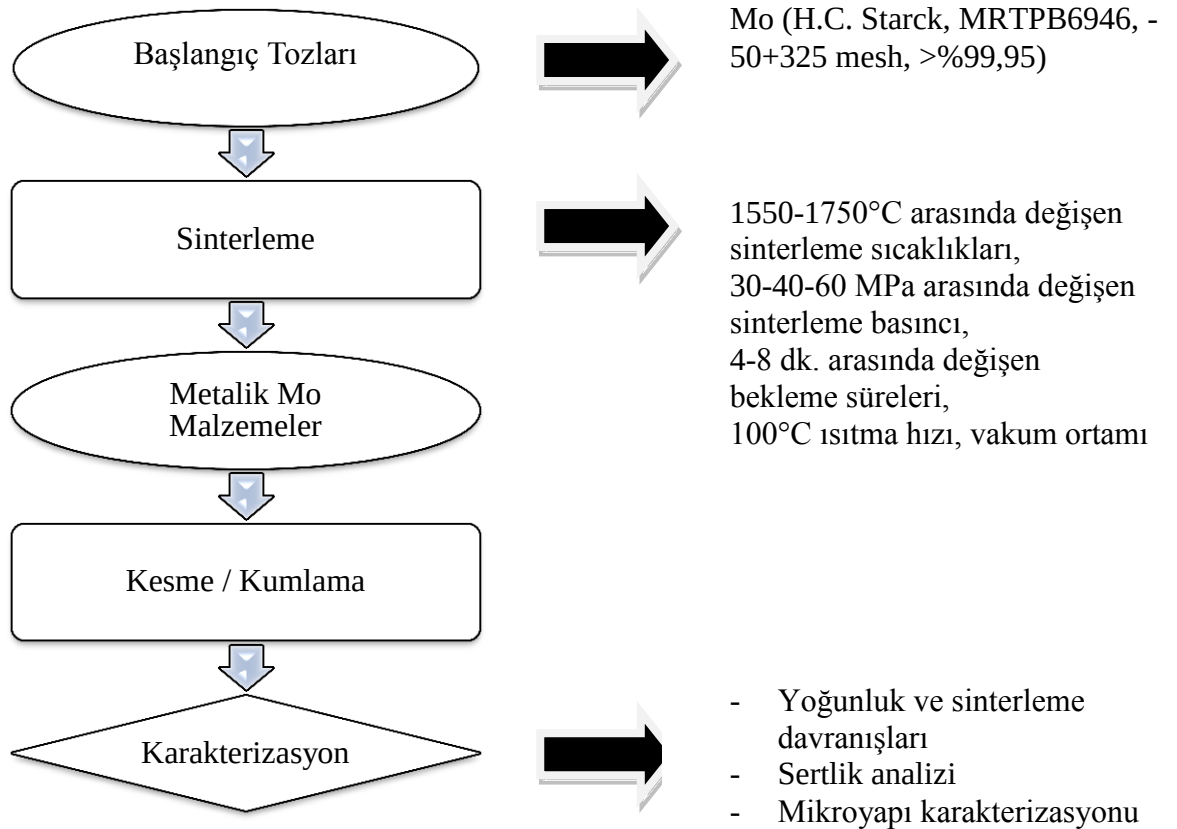
Şekil 3.5: Leica VMHT MOT mikrosertlik cihazı.

Üretimden önceki saf molibden tozunun ve üretilen numunelerin bakalite alınmış ve parlatılmış yüzeylerinin, numunenin bir noktasından kırılarak alınan parçalar ile kırık yüzeylerinin mikroyapı analizleri JEOL JSM 7000 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu cihazında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da JEOL JSM 7000 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu görülmektedir.



Şekil 3. 6: JEOL JFM 7000 alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu.

Tüm bu proseslerin şematize edildiği genel üretim ve karakterizasyon akış şeması, Şekil 3.7’de görülmektedir.



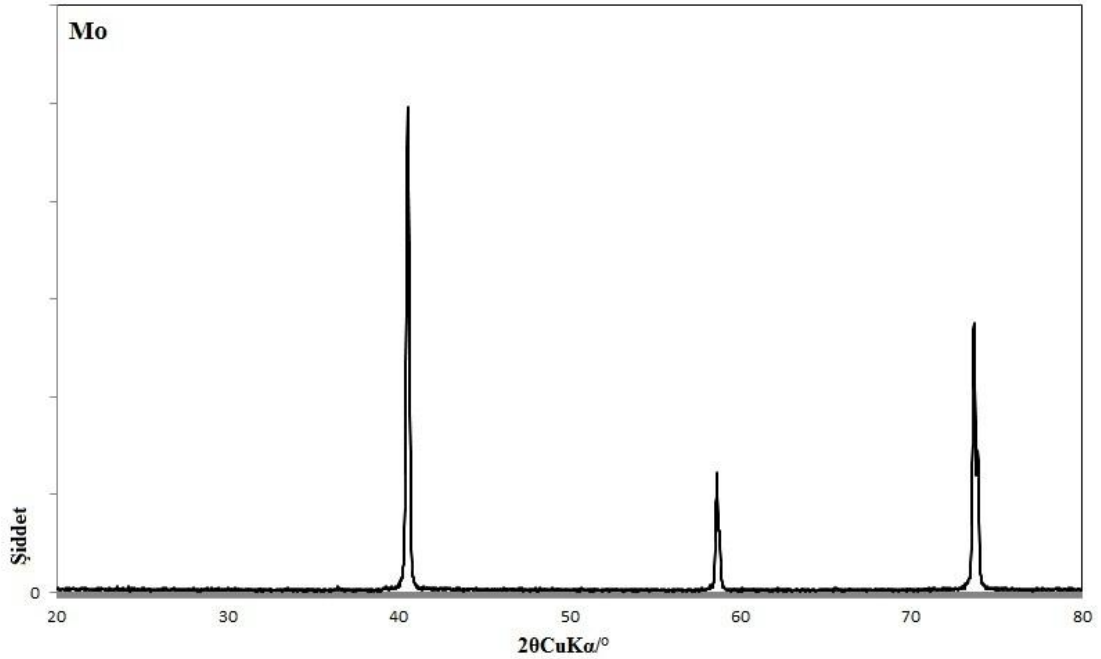
Şekil 3. 7: Üretim akış şeması.

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

4.1 Başlangıç Tozunun Karakterizasyonu

4.1.1 Faz analizleri

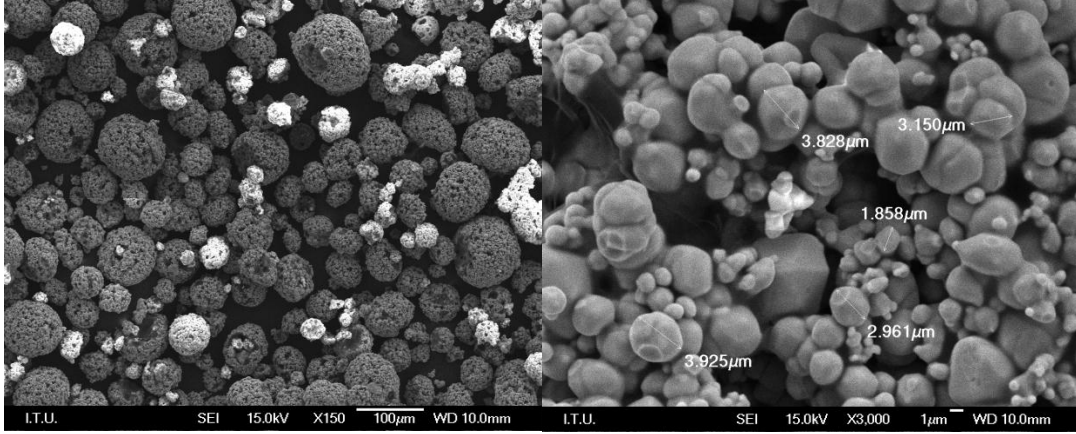
Başlangıç tozu olan yüksek saflıktaki (%99-99,97) molibden tozunun faz analizi yapılarak karakteristik pikleri tespit edilmiştir. Şekil 4.1’de başlangıç molibden tozunun XRD diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.1: Başlangıç tozu XRD diyagramı.

4.1.2 Taramalı elektron mikroskobu mikroyapı analizleri

Spark plazma sinterleme yöntemi ile şekillendirilecek, yüksek safiyette molibden tozunun taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizi yapılarak tane boyutu incelenmiştir. Toz morfolojisi küresel yapıda olup, tozun ortalama partikül boyutu ortalama 3 µm’dir. Şekil 4.2’de %99-99,97 saflıktaki molibden tozunun mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



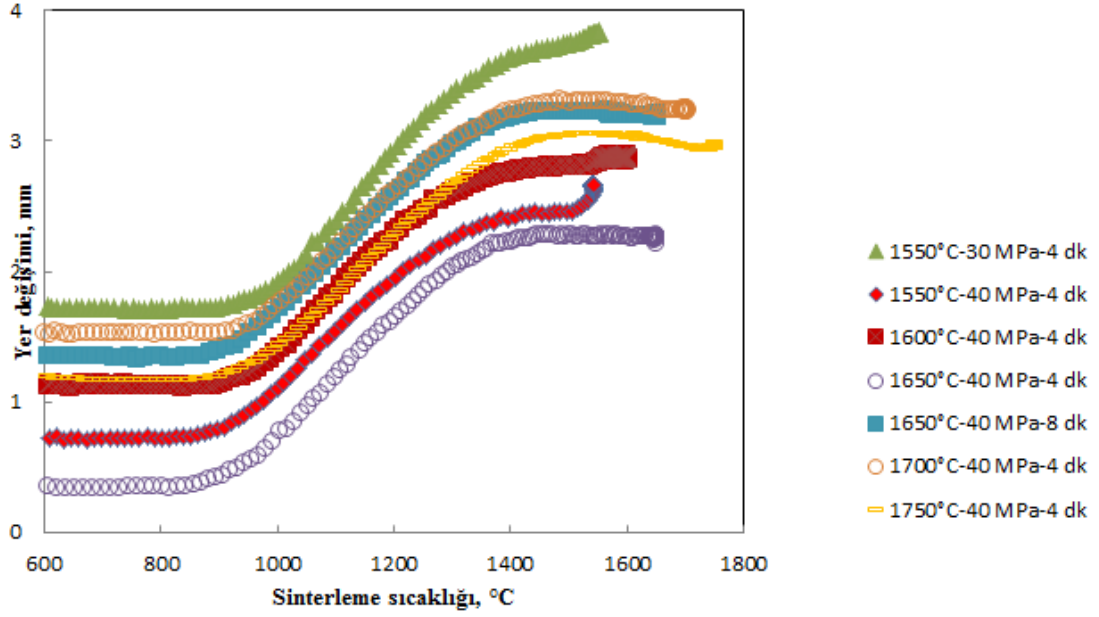
Şekil 4. 2: Yüksek safiyetteki molibden tozunun SEM görüntüleri

4.2 Üretilen Numunelerin Karakterizasyonu

4.2.1 Yoğunlaşma Davranışları

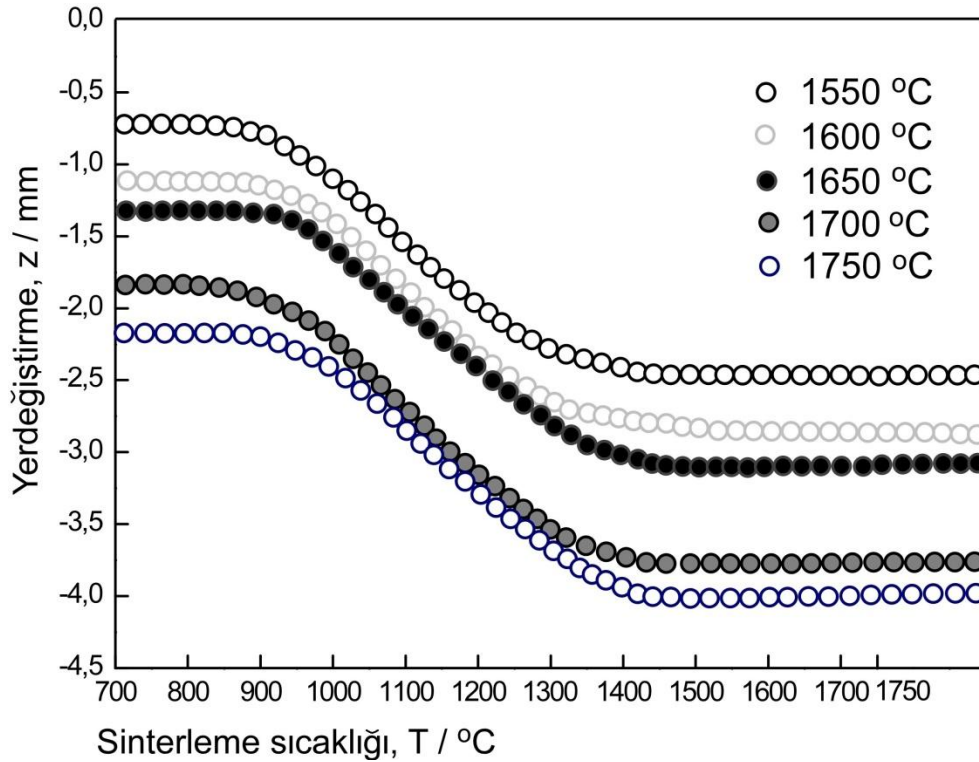
30-40 MPa arasında değişen sinterleme basınçları altında, 4-8 dk. arasında değişen bekleme sürelerinde üretilen metalik molibden numuneler için yoğunlaşma davranışları; sinterleme prosesi sırasında grafit kalıplarda meydana gelen yer değiştirme miktarı ile tespit edilmiştir. Kalıplarda meydana gelen bu yer değiştirme, aynı zamanda toz numunenin de yer değiştirmesini temsil ettiğinden numunenin kompakt hâle geldiği sıcaklığı tespit ederek yoğunlaşma davranışı hakkında bilgi vermektedir. Sinterleme sıcaklıkları, 1550, 1600, 1650, 1700 ve 1750 °C olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.3’de üretilen molibden metalik numunelerinin yer değiştirme-sıcaklık grafiği verilmiştir.

Molibden metalik numunelerinin yoğunlaşma davranışları incelendiğinde, 1550°C’de, 30 MPa basınç altında, 4 dk. süre ile sinterlenen molibden numunenin çekilmeye 915°C’de başlayıp 1550°C’de çekilmenin sona erdiği tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve süresi sabit kalmak koşulu ile, sinterleme basıncının arttırılması, çekilme başlama sıcaklığını 910°C’ye çekmiştir. Sinterleme süresi ve basıncı parametrelerinin sabit tutulduğu koşullarda, sinterleme sıcaklığı sırası ile 1600°C ve 1650°C olduğunda, çekilmenin başladığı sıcaklıklar da sırası ile 905°C ve 900°C’ye düşmüştür. Sinterleme sıcaklığının 1700°C olduğu koşulda, çekilmenin başladığı sıcaklık 930°C olarak tespit edilirken, sıcaklığın 1750°C olduğu koşulda ise çekilmenin başladığı sıcaklık 920°C’ye düşmüştür.



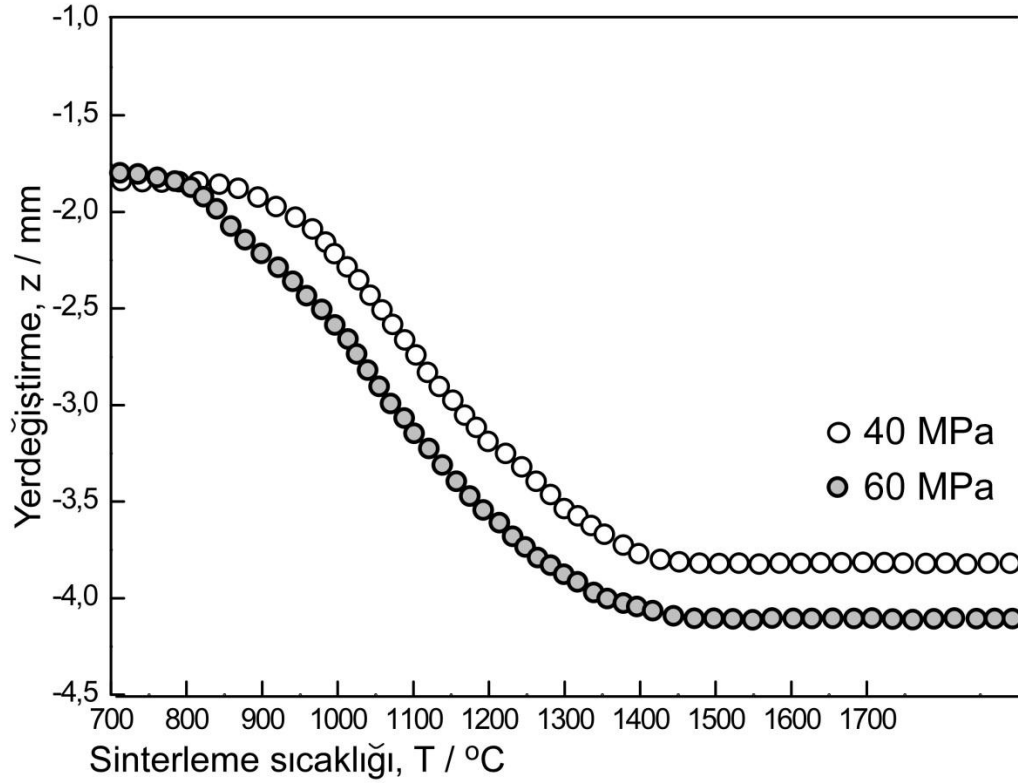
Şekil 4.3: Farklı sinterleme sıcaklıkları, farklı sinterleme basınçları, farklı bekleme sürelerinde üretilen numunelerin yer değiştirme-sıcaklık grafikleri.

Diğer parametreler sabit olmak üzere; sinterleme sıcaklığının ve sinterleme basıncının etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Sabit sinterleme basıncı ve sabit sinterleme süresinde, sinterleme sıcaklığının etkisi Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4: 40 MPa basınç altında, 4 dk. sinterleme süresi ile sinterlenen molibden numunelerin yer değiştirme grafikleri.

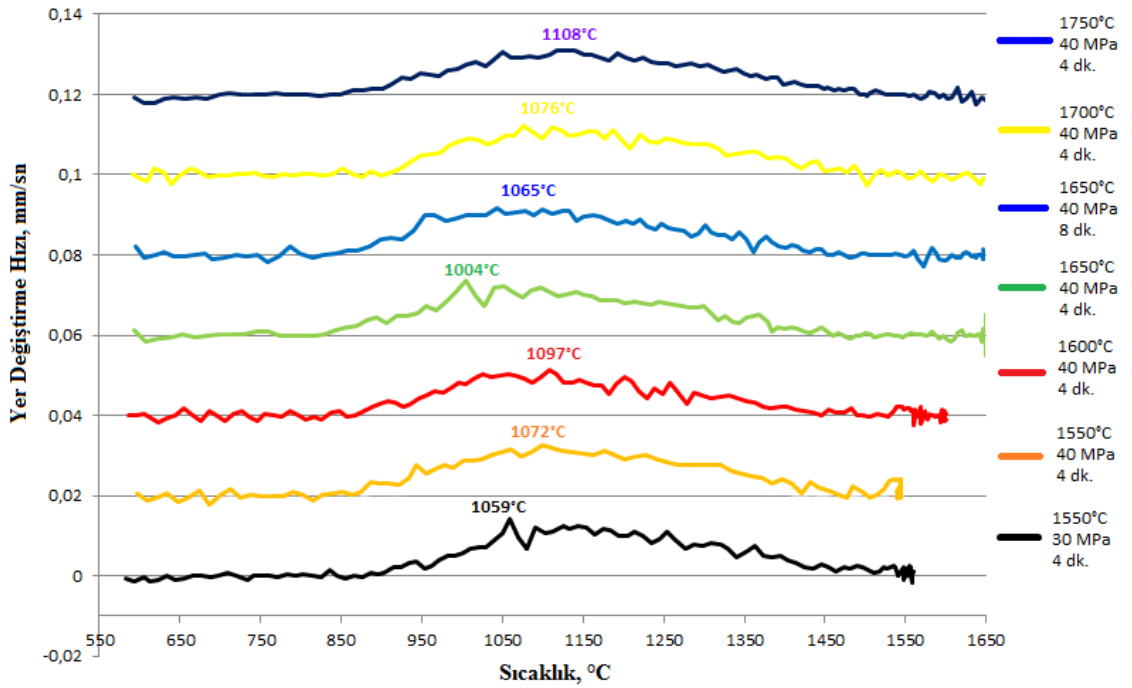
Şekil 4.4'ten görüldüğü üzere, artan sinterleme sıcaklığının, çekilmeye başlama sıcaklığı üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Çekilmeye başlama sıcaklıkları, ortalama 900°C'de başlamakta olup 1300-1350°C sıcaklıklarda çekilme tamamlanmakta ve tanelerin büyümesi gerçekleşmeye başlamaktadır. Sabit sinterleme sıcaklığı ve sabit sinterleme süresinde, sinterleme basıncının etkisi Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5: 1650°C sinterleme sıcaklığında, 4 dk. sinterleme süresi ile sinterlenen molibden numunelerin yer değiştirme grafikleri.

Şekil 4.5'ten görüleceği üzere, artan sinterleme basıncının, çekilmeye başlama sıcaklığını düşürücü etkide bulunduğu gözlenmiştir. 1650°C sinterleme sıcaklığı ve 4 dk. sinterleme süresi şartlarında sinterlenen molibden numunelerin yoğunlaşma davranışları incelendiğinde, 40 MPa basınç altında sinterlenen numunenin çekilmeye başlama sıcaklığı 900°C iken, 60 MPa basınç altında sinterlenen numunenin çekilmeye başlama sıcaklığı 880°C olarak saptanmıştır. Şekil 4.3'ten de görüleceği üzere, 1550°C sinterleme sıcaklığı ve 4 dk. sinterleme süresi şartlarında sinterlenen molibden numunelerin çekilme sıcaklığı karşılaştırıldığında, 30 MPa basınç altında sinterlenen numunenin çekilmeye başlama sıcaklığı 915°C iken, 40 MPa basınç altında sinterlenen numunenin çekilmeye başlama sıcaklığı 910°C olarak saptanmıştır.

Spark plazma sinterleme ile üretilen metalik molibden numunelerinin, yer değiştirme hızı-sıcaklık grafiği incelendiğinde, en düşük yer değiştirme hızının 1550°C’de, 30 MPa basınç altında, 4 dk. süre ile sinterlenen numunede olduğu gözlenmiştir. Spark plazma sinterleme prosesinde, yer değiştirme oranının değişimi densifikasyon davranışını yansıtmaktadır. Yer değiştirme hızı – sıcaklık grafiklerinde grafiğin pik yaptığı nokta, en yoğun densifikasyonun devam ettiği nokta olduğunun bir göstergesidir [26]. Üretilen metalik molibden numunelerinin bu çekilme hızı-sıcaklık grafikleri Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6: Farklı sinterleme sıcaklıkları, farklı sinterleme basınçları, farklı bekleme sürelerinde üretilen numunelerin çekilme hızı-sıcaklık grafikleri.

Buna göre, çekilme hızı – sıcaklık grafiği incelendiğinde, her bir üretilen numunenin çekilme hızı – sıcaklık grafiğindeki pik noktaları saptanmıştır. 1550°C – 30 MPa – 4 dk. sinterleme koşullarına sahip numunenin pik sıcaklığının 1059°C, 1550°C – 40 MPa – 4 dk. sinterleme koşullarına sahip numunenin pik sıcaklığının 1072°C, 1600°C – 40 MPa – 4 dk. sinterleme koşullarına sahip numunenin pik sıcaklığının 1097°C, 1650°C – 40 MPa – 4 dk. sinterleme koşullarına sahip numunenin pik sıcaklığının 1004°C, 1650°C – 40 MPa – 8 dk. sinterleme koşullarına sahip numunenin pik sıcaklığının 1065°C, 1700°C – 40 MPa – 4 dk. sinterleme koşullarına sahip numunenin pik sıcaklığının 1076°C ve 1750°C – 40 MPa – 4 dk. sinterleme koşullarına sahip numunenin pik sıcaklığının da 1108°C olduğu görülmüştür. Liu ve arkadaşlarının, 2010 yılındaki çalışmalarına istinaden, daha düşük sıcaklıkta yer alan

pikler, en yoğun densifikasyonun devam ettiği sıcaklıkları işaret etmektedir. Bu veriye göre; en yoğun densifikasyonun en düşük sıcaklıkta (1004°C) gerçekleştiği numunenin, 1650°C – 40 MPa – 4 dk. koşullarında üretilen numune olduğu, Şekil 4.6’daki grafikten görülmektedir.

4.2.2 Yoğunluk Tayini

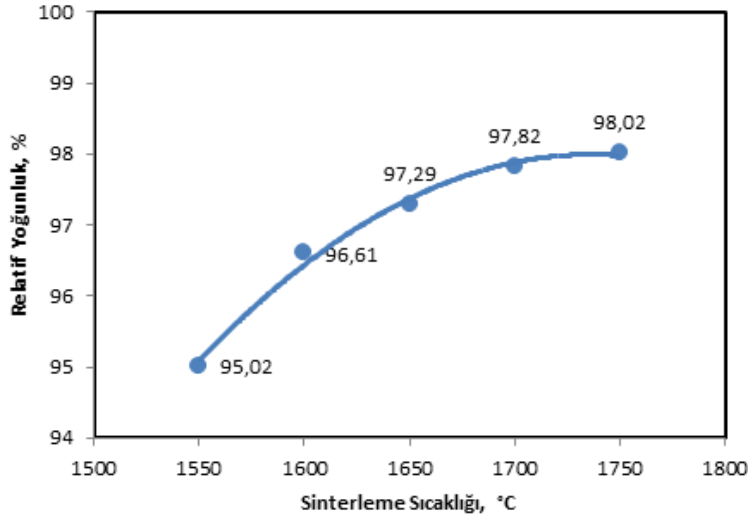
Yoğunluk ölçümleri, Arşimet prensibi kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuç ve bulgular, Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Molibden metaline ait yoğunluk ölçümleri.

Çekilmenin Başladığı Sıcaklık (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Basınç (MPa)	Süre (dk.)	Relatif Yoğunluk (%)
915	1550	30	4	94,78
910	1550	40	4	95,02
910	1600	40	4	96,61
900	1650	40	4	97,29
890	1650	40	8	97,46
880	1650	60	4	98,20
885	1675	60	4	98,25
930	1700	40	4	97,82
920	1750	40	4	98,02

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere, sabit sinterleme basıncı ve sabit bekleme süresinde, artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte relatif yoğunluk değerleri de artış göstermiştir. Sabit süre – sabit sıcaklık ve sabit basınç – sabit sıcaklık koşullarında da relatif

yoğunluk değerlerinde artış meydana gelmiştir. Sabit sinterleme süresi ve sabit basınç altında sinterleme sıcaklığının relatif yoğunluğa etkisi Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7: 40 MPa basınç altında, 4 dk. sinterleme süresi ile sinterlenen molibden numunelerin relatif yoğunluk değerleri.

Sonuç olarak; %94,78 ile %98,25 arasında değişen yoğunluk değerleri literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında; Ohser-Wiedemann ve arkadaşlarının, 2010 yılında saf molibden tozunu (3-5 μm , %ağ. 99,95) SPS yöntemi ile ürettikleri çalışmalarında [26], Tuominen’in ince taneli (2,7 ile 4,4 μm) molibden tozlarını, sinterleme süresi 2, 5 ve 8 saat olarak değişmek suretiyle, vakum ortamında, maksimum 1,3 Pa basınçta 1790°C’de sinterlediği çalışmasında [10], Kim ve arkadaşlarının, ticari MoO_3 tozlarının (1-10 μm , %99,9) ve Mo nanotozlarının (1-2 μm , %99,9), 250 MPa basınç altında kompakt hâle getirildikten sonra 10 °C/dk. ısıtma hızıyla, 900 ila 1500°C arasında değişen sinterleme sıcaklıklarında H_2 atmosferinde sinterlendiği çalışmalarında [29], Kim’in 2007 yılında toz metalürjisi ile üretilmiş molibdenin konsolidasyon davranışı ve sertliğini incelediği çalışmasında [30], elde ettikleri relatif yoğunluk değerlerinden yüksek olduğu, Chhillar ve arkadaşlarının, mikrodalga enerjisi kullanarak molibden metal tozunu sinterledikleri çalışmalarında [28] elde ettikleri relatif yoğunluk değerleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

4.2.3 Mikrosertlik Tayini

Spark plazma sinterleme yöntemi ile 30-40 MPa arasında değişen basınç altında, 1550-1700°C aralıklarında değişen sinterleme sıcaklıkları, 4-8 dk. bekleme süreleri ile üretimleri gerçekleştirilen molibden numunelerin mikrosertlik değerleri,

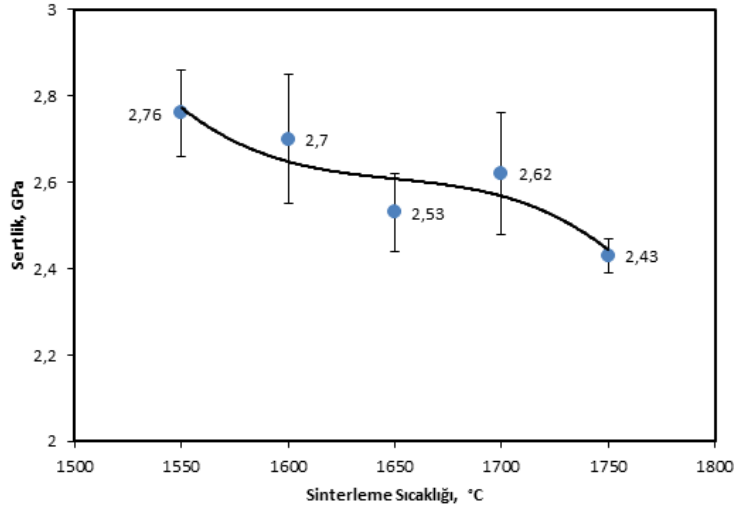
indentasyon tekniği uygulanarak, 12 sn. süre ile 1,96 N (200 gf) yük altında Vickers mikrosertlik yöntemi ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2: Molibden metaline ait mikrosertlik ölçüm sonuçları.

Çekilmenin Başladığı Sıcaklık (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Basınç (MPa)	Süre (dk.)	Sertlik (GPa)
915	1550	30	4	2,87 ± 0,07
910	1550	40	4	2,76 ± 0,1
910	1600	40	4	2,70 ± 0,15
900	1650	40	4	2,53 ± 0,09
890	1650	40	8	2,59 ± 0,1
880	1650	60	4	2,71 ± 0,12
885	1675	60	4	2,53 ± 0,08
930	1700	40	4	2,62 ± 0,14
920	1750	40	4	2,43 ± 0,04 (Kesit) 6,57 ± 0,31 (Yüzey)

Üretilen numunelerde, sinterleme sıcaklığının artışı ile sertlik değerlerinin belli bir sıcaklığa kadar azaldığı, yalnızca 1650°C’den 1700°C’ye geçişte bir miktar yükselme belirlenmiştir. 40 MPa basınç altında, 4 dk. süre ile 1550°C’de sinterlenen numunenin sertliği 2,76 GPa olarak ölçülürken, sinterleme sıcaklığının 1600°C koşulda sertlik 2,70 GPa’a düşmüş; 1650°C olduğu koşulda ise 2,53 GPa’a düşmüştür. Öte yandan, 1700°C sıcaklığında sinterlenen numunenin sertliğinin ise 2,62 GPa’a yükseldiği saptanmıştır. 1750°C – 40 MPa – 4 dk. şartlarında sinterlenen numune sertliği ise yüzeyde ve kesitte farklılıklar göstermiştir. Yüzey sertliği 6,57 GPa ölçülürken, kesitten alınan ölçümlerde sertliğin 2,43 GPa olduğu görülmüştür. Bu farklılığın nedeninin, yüzeyde meydana gelen molibden karbürü bir oluşumdan

ötürü kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.8’de sabit basınç ve sabit sinterleme süresi ile sertlik değerlerinin değişimi verilmiştir.



Şekil 4.8: Sertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile değişimi.

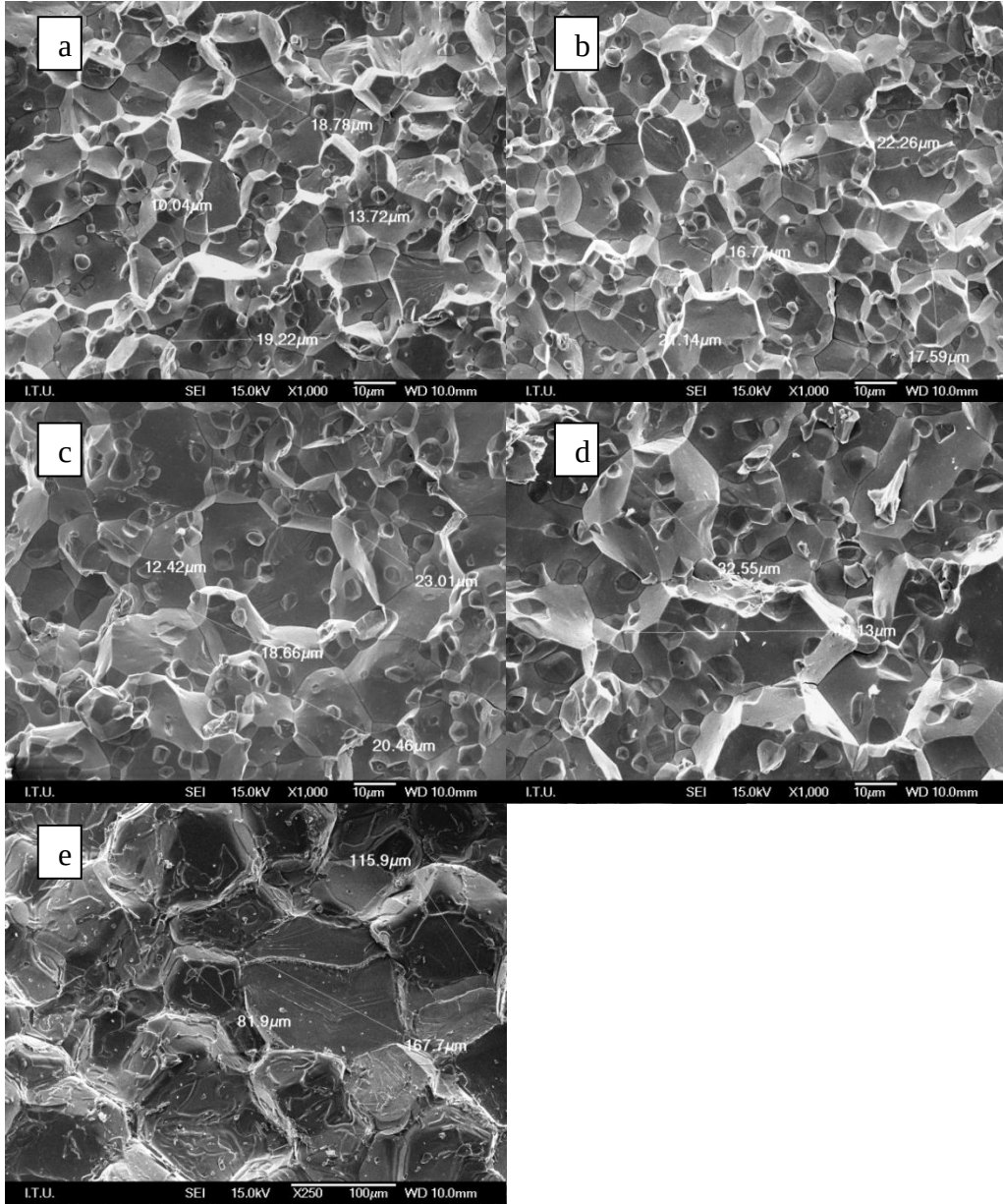
Aynı sinterleme sıcaklığında, bekleme süresinin artışı ile sertlik değerinin de arttığı gözlenmiştir. 40 MPa basınç altında, 1650°C sinterleme sıcaklığında 4 dk. süre ile sinterlenen numunenin sertliği 2,53 GPa olarak ölçülürken, sinterleme süresi iki katına çıkarıldığında (8 dk.) sertlik değerinin de 2,59’a yükseldiği gözlenmiştir.

Aynı sinterleme sıcaklığı ve aynı bekleme süresinde, artan sinterleme basıncının sertlik değerini bir miktar düşürdüğü gözlenmiştir. 1550°C sinterleme sıcaklığında, 4 dk. süre ile 30 MPa basınç altında sinterlenen numunenin sertliği 2,87 GPa olarak ölçülürken, sinterleme basıncı 40 MPa’a çıkarıldığında sertlik değerinin de 2,76’ya düştüğü gözlenmiştir.

Elde edilen bu sertlik değerleri, literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında; yapılan deneyler sonucu hesaplanan sertlik değerlerinin literatürdeki sonuçlarla uyumlu olduğu saptanmıştır. Sertlik değerlerinin, Ohser-Wiedemann ve arkadaşlarının, saf molibden tozunu (3-5 μm , %ağ. 99,95) SPS yöntemi ile ürettikleri çalışmalarında [27], Kim ve arkadaşlarının, ticari MoO_3 tozlarının (1-10 μm , %99,9) ve Mo nanotozlarının (1-2 μm , %99,9), 250 MPa basınç altında kompakt hâle getirildikten sonra 10 °C/dk. ısıtma hızıyla, 900 ila 1500°C arasında değişen sinterleme sıcaklıklarında H_2 atmosferinde sinterlendiği çalışmalarında [29] ve Kim’in 2007 yılında toz metalürjisi ile üretilmiş molibdenin konsolidasyon davranışı ve sertliğini incelediği çalışmasında [30] elde ettikleri sertlik değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür.

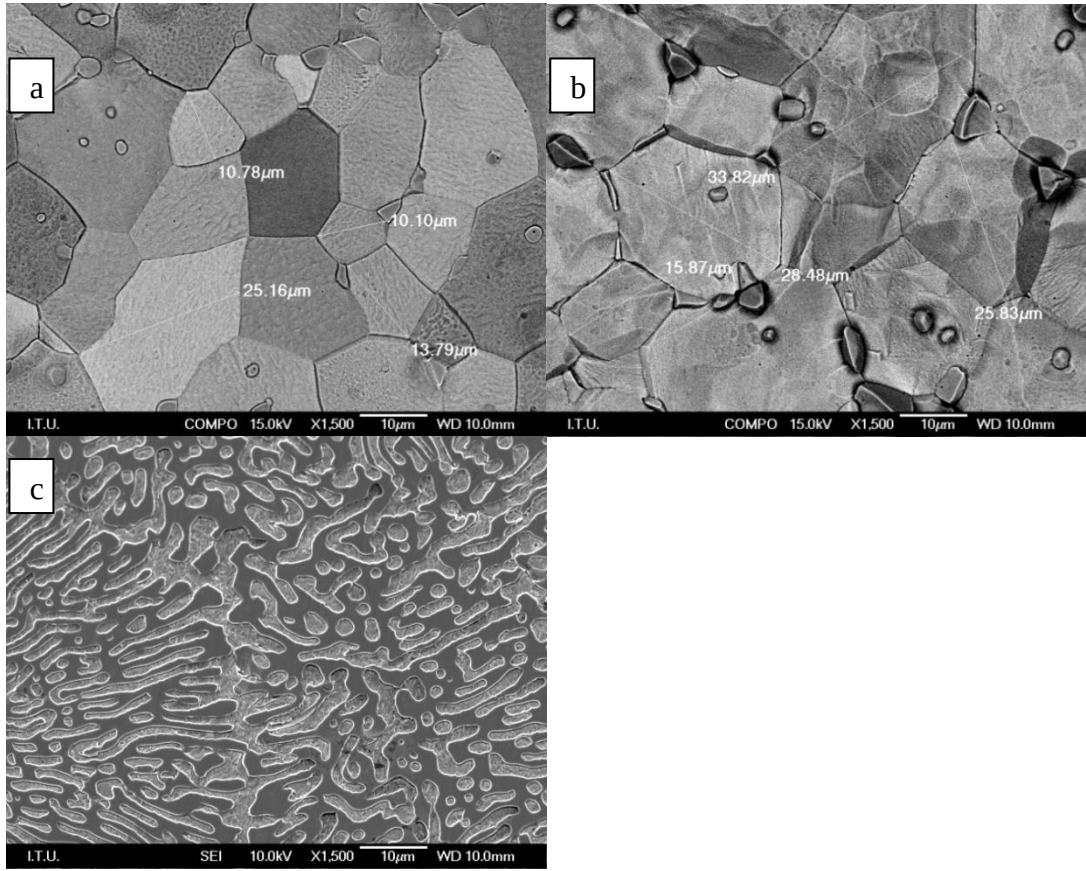
4.2.4 Mikroyapı Karakterizasyonu

Sabit sinterleme basıncı (40 MPa) ve sabit sinterleme süresi (4 dk.) altında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikroyapı karakterizasyonunda, her bir numunenin kırık yüzey görüntüleri tarama elektron mikroskopunda 1000 büyütmede alınmıştır. Şekil 4.9’da farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin kırık yüzey görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.9: Sabit basınç (40 MPa) ve sabit süre (4 dk.) altında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin kırık yüzey görüntüleri. (a) 1550 °C (b) 1600 °C (c) 1650 °C (d) 1700 °C ve (e) 1750 °C

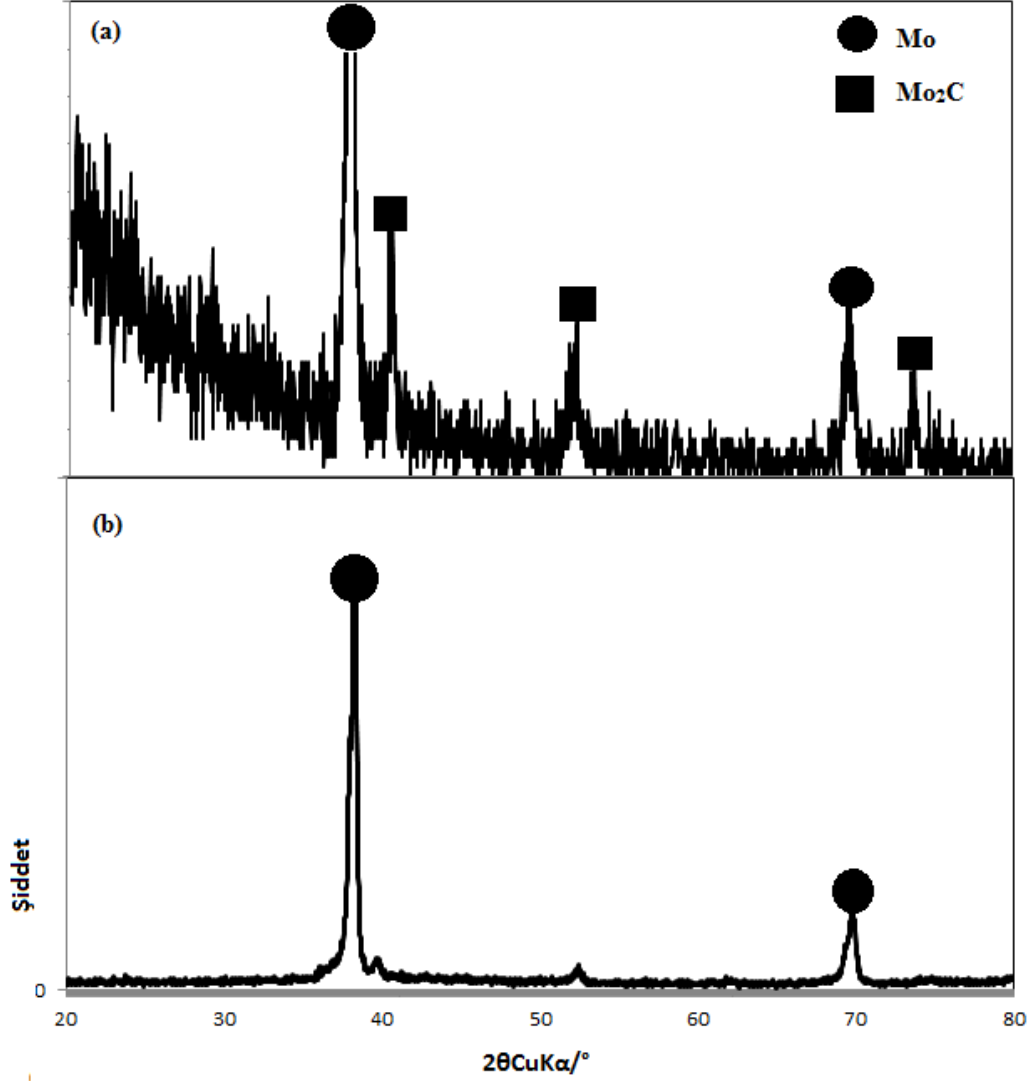
Şekil 4.7’de görüldüğü üzere, sabit basınç ve sabit sinterleme süresinde sinterlenen numunelerin ortalama tane boyutları, artan sıcaklık ile birlikte büyümektedir. Elde edilen tüm numunelerin ortalama tane boyutlarının, başlangıç toz partikül boyutundan büyük olduğu görülmüştür. 1750 °C’de, 4 dk. süre ve 40 MPa basınç altında sinterlenen molibden numunenin kırık yüzey görüntüsünün, diğer numunelerden farklı bir morfolojide olduğu görülmüştür. Bu yapıda, en yüksek relatif yoğunluk elde edilmiştir. Şekil 4.10’da farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.10: Sabit basınç (40 MPa) ve sabit süre (4 dk.) altında farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri. (a) 1650 °C (b) 1700 °C ve (c) 1750 °C

Şekil 4.10’da görüldüğü üzere, 1650°C ve 1700°C’de sinterlenen numunelerin mikroyapılarının birbirleri ile benzerlik gösterdiği ve tane sınırlarının seçilebildiği görüldü. Ortalama tane boyutunun artan sıcaklık ile birlikte, kırık yüzey görüntüleri ile paralellik göstererek, yükseldiği görüldü. Kırık yüzey görüntüsü diğer numunelerden farklı olan 1750°C’de sinterlenen numunenin mikroyapı görüntüsünün de diğer numunelerden farklı bir morfolojiye sahip olduğu ve ötektik yapıya benzer oluşumların meydana geldiği görüldü. Bu farklılığın nedeninin araştırılması adına

1750°C’de sinterlenen numune yüzeyinden, $2\theta=20-120^\circ$ ’de ince film XRD incelemesi yapıldı. Bu numunenin XRD sonucu, 1650°C sıcaklıkta, 40 MPa basınç altında 4 dk. süre ile sinterlenen numunenin XRD grafiği ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.11’de verilmiştir.

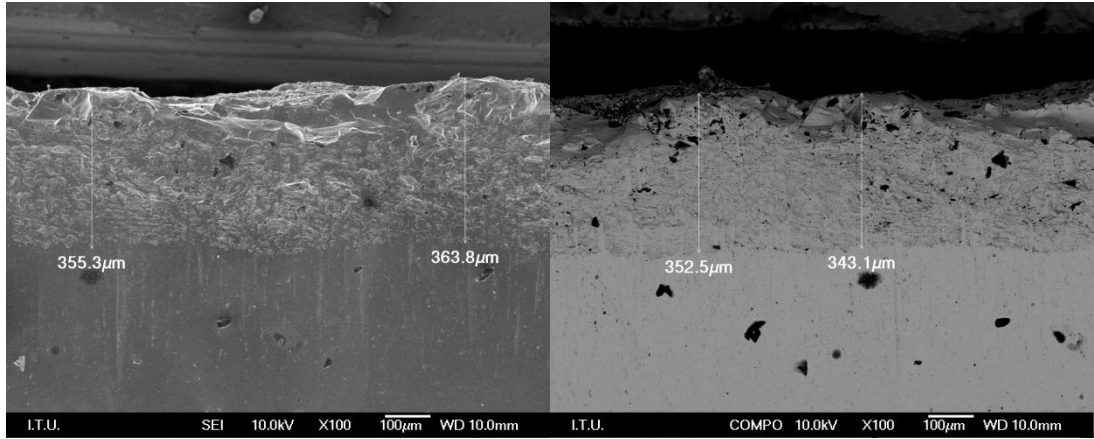


Şekil 4.11: (a) 1750°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin ince film XRD diyagramı ve (b) 1650°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin XRD diyagramı

Elde edilen ince film XRD diyagramı ile veritabanındaki Mo içeren paternler incelendiğinde, 3 farklı Mo_2C paterninde birbiri ile uyuşan pikler olduğu görüldü. Molibdenin karakteristik pikleri haricinde elde edilen bu piklerin yüzeydeki Mo_2C oluşumundan ileri geldiği tespit edildi. Kırık yüzey ve mikroyapıdaki farklılık ile kesit sertliği ve yüzey sertliği arasındaki farkın da yüzeyde meydana gelen düşük konsantrasyondaki bu Mo_2C teşekkülünden ileri geldiği görüldü.

1750°C sinterleme sıcaklığı, 40 MPa sinterleme basıncı ve 4 dk. bekleme süresi koşullarında sinterlenen numunenin yüzey ve kesit sertliği arasındaki bu farkın nedeni araştırılmıştır. Spark plazma sinterleme yöntemi, kısa süreli bir proses olmasına karşın molibden tozunun grafit kalıp ve levha teması sonucu yüzeyden içeri doğru karbon difüzyonu bu oluşuma neden olmuştur.

Numunenin kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri ışığında, Mo_2C oluşumlarının yüzeyden 350 mm içeri difüze olduğu ve bu derinlikten sonra Mo_2C morfolojisinin kaybolduğu ve yapının genelinde molibden görülmüştür. Her 50 mm aralıkta yapılan EDS analizleri ışığında, 200 mm sonrasında karbon yüzdesinin azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.12’de numune kesitinden alınan mikroyapı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.12: 1750°C sinterleme sıcaklığında, 40 MPa basınç altında 4 dk. süre ile sinterlenen molibden numunenin kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri. (a) Sekonder elektron görüntüsü. (b) Geri saçılmış elektron görüntüsü.

5. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

- ✓ Yüksek saflıktaki (%99-99,97) molibden tozunun spark plazma sinterleme yöntemi ile, 1550, 1600, 1650, 1675, 1700 ve 1750°C sinterleme sıcaklıklarında, vakum ortamında 30-40-60 MPa basınç altında, 4-8 dk. sinterleme süreleri ile metalik molibden numunelerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Uygulanan sinterleme sıcaklığının, 13 numaralı referansta belirtilen maksimum sinterleme sıcaklığı değeri ile uyumlu olduğu, bu duruma 27 numaralı referansta uygulanan sıcaklık değerlerinin de uyumluluk gösterdiği tespit edilmiş, bu değerlendirmelerden hareketle bir deneysel algoritma oluşturulmuş ve deneysel çalışmalarda uygulanmıştır.
- ✓ Üretilen metalik molibden numunelerin, sinterleme davranışları incelendiğinde, sinterleme basıncı ve süresi parametreleri sabit iken, sinterleme sıcaklığı artışının çekilmenin başladığı sıcaklığa beligin bir etkisi olmamıştır.
- ✓ Üretilen metalik molibden numunelerin, sinterleme davranışları incelendiğinde, sinterleme sıcaklığı ve süresi parametreleri sabit iken, sinterleme basıncının artışının çekilmenin başladığı sıcaklığı düşürdüğü gözlenmiştir. 1550°C sinterleme sıcaklığında 4 dk. süre ile 30 MPa basınç altında sinterlenen numunenin çekilmeye başladığı sıcaklık 915°C iken, 40 MPa basınç altında sinterlenen numunenin çekilmeye başladığı sıcaklık 910°C olarak tespit edilmiştir. 1650°C sinterleme sıcaklığında 4 dk. süre ile 40 MPa basınç altında sinterlenen numunenin çekilmeye başladığı sıcaklık 900°C iken, 60 MPa basınç altında sinterlenen numunenin çekilmeye başladığı sıcaklık 880°C olarak tespit edilmiştir.
- ✓ Metalik molibden numunelerin yer değiştirme hızı (çekilme hızı) – sıcaklık grafikleri incelendiğinde, yer değiştirme oranının değişiminin densifikasyon davranışını yansıttığından ötürü; yer değiştirme hızı – sıcaklık grafiklerinde

grafiğin pik yaptığı nokta, en yoğun densifikasyonun devam ettiği nokta olduğunun bir göstergesidir. Bu bilgiye dayanarak, en yoğun densifikasyonun en düşük sıcaklıkta (1004°C) gerçekleşen 1650°C – 40 MPa – 4 dk. koşullarını sağlayan numunede meydana geldiği görülmüştür.

- ✓ Metalik molibden numunelerinin relatif yoğunluklarının hem sinterleme basıncı, hem sinterleme sıcaklığı, hem de sinterleme süresi ile arttığı tespit edilmiştir. En yüksek relatif yoğunluk değeri olan %98,25 değerine 1675°C sinterleme sıcaklığı, 60 MPa basınç, 4 dk. bekleme süresi sinterleme şartlarında ulaşılmıştır. Elde edilen relatif yoğunluk değerlerinin, literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmüştür.
- ✓ Metalik molibden numunelerinin sertlik değerlerinin, literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında, benzer sinterleme koşullarında yapılan üretimler sonucu elde edilen numunelerin sertlik değerlerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ Metalik molibden numunelerinin sertlik değerlerinin, artan sinterleme basıncı ile bir miktar düştüğü gözlemlenmiştir. 1550°C’de 30 MPa basınç altında sinterlenen numunenin sertliği 2,87 GPa iken, aynı sıcaklıkta 40 MPa basınç altında sinterlenen numunenin sertliği 2,76 GPa’a düşmüştür.
- ✓ Metalik molibden numunelerinin sertlik değerlerinin, artan sinterleme süresi ile bir miktar yükseldiği gözlemlenmiştir. 1650°C’de 40 MPa basınç altında 4 dk. süre ile sinterlenen numunenin sertliği 2,53 GPa iken, aynı sinterleme basıncı ve aynı sinterleme sıcaklığı altında 8 dk. süre ile sinterlenen numunenin sertliği 2,59 GPa’a yükselmiştir.
- ✓ Metalik molibden numunelerinin sertlik değerlerinin, artan sinterleme sıcaklığı ile bir miktar düştüğü, 1650°C-1700°C arasında yükseldiği gözlemlenmiştir. 1550°C’de 40 MPa basınç altında sinterlenen numunenin sertliği 2,76 GPa iken, aynı basınç altında 1600°C’de sinterlenen numunenin sertliği 2,70 GPa’a, aynı basınç altında 1650°C’de sinterlenen numunenin sertliği ise 2,53 GPa’a düşmüştür. 1700°C’de sinterlenen numunenin sertliği ise 2,62 GPa olarak ölçülmüştür. 1750°C’de sinterlenen numunenin yüzey sertliği 6,57, kesit sertliği ise 2,43 GPa olarak ölçülmüştür.

- ✓ 1750°C sinterleme sıcaklığı, 40 MPa sinterleme basıncı ve 4 dk. bekleme süresi koşullarında sinterlenen numunenin kırık yüzey ve mikroyapı görüntüleri ile sertlik değerlerinin, diğer numunelerden farklı bir yapıda olduğu görüldü. Hem bu farklılığının, hem de yüzey ve kesit arasındaki sertlik farkının nedeninin tespiti için numune yüzeyinden çekilen ince film XRD grafiği sonucu yapı içerisinde düşük miktarlarda Mo₂C meydana geldiği görüldü. Spark plazma sinterleme, kısa süreli bir proses olmasına rağmen molibden tozunun grafit kalıp ve levha ile teması sonucu yüzeyden içeri doğru karbon difüzyonu bu oluşuma neden olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] ASM Metals Handbook Volume-2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 9th Edition, (2000), ASM International Handbook Committee, Ohio
- [2] ASM Speciality Handbook: Heat-Resistant Materials, ASM International The Materials Information Society, Ohio
- [3] **Ayyıldız, R.** (2008). Ni-Cr Alaşımının Mekanik Özelliklerine Molibden Katkı Oranının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, 27-28, Elazığ.
- [4] **Polyak, D.E.** (2012). Molybdenum, U.S. Geological Survey 2010 Minerals Yearbook: Molybdenum [Advance Release], 50.1-50.5, U.S. Department of the Interior.
- [5] **Habashi, F.** (1997). Handbook of Extractive Metallurgy Volume III: Precious Metals, Refractory Metals, Scattered Metals, Radioactive Metals, Rare Earth Metals, 1361-1402, WILEY-VCH, Weinheim
- [6] **Eren, Ş.B.** (2009). Kırklareli Demirköy-Sivrilir Molibden Cevherinin Flotasyon ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 13-16, İstanbul.
- [7] ASM Metals Handbook Volume-7: Powder Metal Technologies and Applications, 9th Edition, (1998), ASM International Handbook Committee, Ohio
- [8] **Burman, R.** (1984). Properties and applications of molybdenum, *Refractory Metals and Their Industrial Applications*, 3-17, Philadelphia
- [9] **Chatterjee, K.K.** (2007). Uses of Metals and Metallic Minerals, 205-209, New Age International (P) Limited, Publishers, New Delhi
- [10] **Tuominen, S.M.** Preparation and sintering of fine molybdenum powder, *Powder Technology*, 30, (1981), 73-76

- [11] **Somunkıran, İ., Özel, S.** (2006). Fe esaslı toz alaşımda sinterleme sıcaklığının aşınma direncine etkisi, *11. Uluslararası Malzeme Sempozyumu*, 153-157
- [12] **Lame, O., Bellet, D., Michiel, M.D., Bouvard, D.** (2004). Bulk observation of metal powder sintering by X-ray synchrotron microtomography, *Acta Materiala*, 52(4), 977-984
- [13] **Bakkaloğlu, A.** (2009). Toz Metalurjisi Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- [14] **Young, D.A.** (1975). Phase Diagrams of the Elements, UCRL-51902
- [15] **Suk-Joong, L.K.** (2005). Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann Amsterdam, Boston, London
- [16] **Haglund, S., Argen, J.** (1998). Solid state sintering of cemented carbides; an experimental study, *Zeitschrift fur metallkunde*, 89, 316-322
- [17] **Exner, H.E.** (1979). Principles of single phase sintering, *Rev. Powder Met. Phys. Ceram.*, 1, 7-251
- [18] **Weimer, A.W.** (1997). Thermochemistry and Kinetics in Carbide, Nitride and Boride Materials: Synthesis and Processing, Chapman & Hall, London, England
- [19] **Upadhyaya, G.S.** (2000). Sintered Metallic and Ceramic Materials: Preparation, Properties and Applications, John Wiley and Sons, Inc., New York
- [20] **Rahaman, M.N.** (2003). Ceramic Processing and Sintering, G. Marcel Dekker Inc., USA
- [21] **Moulson, A.J., Herbert, J.M.** (2003). Electroceramics: Materials, Properties, Applications, Second Edition, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England
- [22] **Carter, C.B., Norton M.G.** (2007). Ceramic Materials Science and Engineering, Springer, New York, USA
- [23] **Tokita, M.** Mechanism of spark plasma sintering, Sumitomo Coal Mining Company, Ltd., Kanagawa 213, Japan

- [24] **Orrù, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A., Cao, G.** (2009). Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63(4-6), 127-287
- [25] **Tamburini, U.A, Munir, Z.A.** (2005). Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide: Experimental and modelling studies, *Journal of the American Ceramic Society*, 88(6), 1382-1387
- [26] **Liu, X., Song, X., Zhao, S., Zhang, J.** (2010). Spark plasma sintering densification mechanism for cemented carbides with different WC particle sizes, *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10), 3153-3158
- [27] **Ohser-Wiedemann, R., Martin, U., Seifert, H.J., Müller, A.** (2010). Densification behaviour of pure molybdenum powder by spark plasma sintering, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 28, 550-557
- [28] **Chhillar, P., Agrawal D., Adair, J.H.** (2008). Sintering of molybdenum metal powder using microwave energy, *Powder Metallurgy*, 51(2), 182-187
- [29] **Kim, G.S., Kim, H.G., Kim, D.G., Oh, S.T., Suk, M.J., Kim., Y.D.** (2009). Densification behaviour of Mo nanopowders prepared by mechanochemical processing, *Journal of Alloys and Compounds*, 469, 401-405
- [30] **Kim, Y.** (2008). Consolidation behavior and hardness of P/M molybdenum, *Powder Technology*, 186, 213-217
- [31] **Hofmann, H., Grosskopf, M., Hofmann-Antenbrink, M., Petzow, G.** (1986). Sintering behaviour and mechanical properties of activated sintered molybdenum, *Powder Metallurgy*, 29(3), 201-207

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Fatih DENİZALP

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 24.11.1988

Adres: Başakşehir Mah. Anafartalar Cad. Oyakkent Sitesi 1. Etap C1 Blok Da:16
Başakşehir/İstanbul

E-Posta: fdenizalp@gmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi – Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
(2005-2010)