

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN
MOLİBDEN-MOLİBDEN KARBÜR ESASLI YAPILARIN MİKROYAPI VE
TRİBOLOJİK KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Can ÇEKİLİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliğı Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliğı Programı

KASIM 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN
MOLİBDEN-MOLİBDEN KARBÜR ESASLI YAPILARIN MİKROYAPI VE
TRİBOLOJİK KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Can ÇEKLİ
(521062010)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

KASIM 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521062010 numaralı Doktora Öğrencisi Can ÇEKLİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN MOLİBDEN-MOLİBDEN KARBÜR ESASLI YAPILARIN MİKROYAPI VE TRIBOLOJİK KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Gedik Üniversitesi

Prof. Dr. Filiz ŞAHİN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Sabancı Üniversitesi

Teslim Tarihi : **09 Ekim 2019**
Savunma Tarihi : **20 Kasım 2019**





Aileme,



ÖNSÖZ

Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimim süresince ekibinde yer almaktan onur duyduğum, hayatıma yön vermemde yol göstericiliğiyle bana ışık tutan, bilgi ve tecrübeleri ile gelişimime katkıda bulunan, doktora tezimin yönetimini üstlenerek süreç boyunca maddi ve manevi her konuda destek sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Akademik kariyerimize başladığımızdan beri olduğu gibi, doktora eğitimim boyunca da her zaman desteğiyle yanımda olan sayın hocam Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI'ya, üretim aşamalarında büyük emeği olan ve tüm süreçte desteğini hissettiğim sevgili kardeşim Araş. Gör. Barış YAVAŞ'a, tüm karakterizasyon çalışmalarında tecrübesiyle fark yaratan ve manevi desteğini asla esirgemeyen değerli ağabeyim Tek. Hasan Hüseyin SEZER'e,

Doktora tez çalışmalarım süresince yardım ve önerileriyle katkılarını esirgemeyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN ve Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU'na,

Aşınma teslerinin gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, deneysel çalışmalarım sırasında hiçbir zaman ilgilerini esirgemeyen, kıymetli bilgi paylaşımları ile bana destek olan değerli hocalarım Prof. Dr. Filiz ŞAHİN, Prof. Dr. Onuralp YÜCEL ve Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e, eğitim hayatım boyunca bana her türlü katkıda bulunan bölüm hocalarıma,

Çalışmalarım boyunca bana yardımlarını hiç esirgemeyen sevgili kardeşlerim, Dr. Öğr. Üyesi Özden ORMANCI, Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Güven GÖK, Yük. Müh. Burak Çağrı OCAK, Yük. Müh. Can Burak DANIŞMAN ve Yük. Müh. Melis KAPLAN AKARSU'ya,

Bu tez çalışmasını maddi olarak destekleyen İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (proje no: 37365) Birimi'ne,

Doktora eğitimine başlamam konusunda beni cesaretlendiren ve destekleri ile yanımda olan Vira Ticaret ve Kimya San. Ltd. Şti. yönetim kurulu başkanı Sayın Hüsnü TİRYAKİ ve yönetim kurulu üyesi Sayın Fırat TİRYAKİ'ye,

Hayatımın her döneminde koşulsuz sevgi ve sınırsız hoşgörü ile yanımda olan bugünlerime gelmemde en büyük pay sahibi ailem, sevgili annem Nuray ÇEKLİ'ye, kardeşim Cansu ÇEKLİ'ye ve aramızdan zamansız ayrılan çok özlediğimiz sevgili babam Umur ÇEKLİ'ye,

Son olarak, özellikle makale yazımındaki önemli katkısının yanı sıra, bütün güzelliğiyle hayatımda olan ve en umutsuz anlarımda dahi bana inanarak güç veren, sevgili Hayat Arkadaşım Kim. Müh. Semra TERZİ ÇEKLİ'ye,

Sonsuz teşekkür, sevgi ve saygılarımla...

Kasım 2019

Can ÇEKLİ
(Malzeme Y. Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. MOLİBDEN	5
2.1 Özellikleri	5
2.2 Tarihçesi	6
2.3 Cevherden Metal Üretimi	6
2.4 ASTM Standardı ve Üretimi	10
2.5 Kullanım Alanları	12
2.6 Molibden Karbür	14
3. SİNERLEME	17
3.1 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler	18
3.2 Sinterleme Aşamaları	18
3.3 Sinterleme Mekanizmaları	20
3.3.1 Katı faz sinterlenmesi	21
3.3.2 Sıvı faz sinterlenmesi	22
3.4 Sinterleme Metotları	23
3.4.1 Basınç yardımlı sinterleme	24
3.4.1.1 Sıcak presleme (HP)	24
3.4.1.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)	25
3.4.1.3 Spark plazma sinterleme (SPS)	26
4. AŞINMA VE AŞINMA TURLERİ	31
4.1 Adhesiv Aşınma	31
4.2 Abrasif Aşınma	32
4.3 Yorulma Aşınması	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
5.1 Toz Özelliklerinin Belirlenmesi	34
5.1.1 XRD analizi	34
5.1.2 Partikül boyut analizi	35
5.1.3 Mikroyapı karakterizasyonu	35
5.2 Molibdenin Sinterlenmesi	35
5.3 SPS ile Üretilen Molibdenin Karakterizasyonu	37
5.3.1 Numunelerin yoğunluk değerinin hesaplanması	37
5.3.2 Numunelerin sinterlenme davranışlarının belirlenmesi	38

5.3.3 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu	39
5.3.4 Numunelerin tane boyutu ölçümü	39
5.3.5 Numunelerin sertlik ölçümü	39
5.3.6 Numunelerin aşınma davranışlarının ölçümü	40
6. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	41
6.1 Toz Özelliklerinin Belirlenmesi	41
6.1.1 X ışını difraksiyonu (XRD)	41
6.1.2 Partikül boyut analizi (PSD)	41
6.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	42
6.2 Sinterlenen Molibden Numunelerinin Karakterizasyonu	43
6.2.1 Numunelerin yoğunlaşma davranışlarının belirlenmesi	43
6.2.2 Üretilen numunelerin faz analizi sonuçları	46
6.2.3 Üretilen numunelerin mikroyapı özelliklerinin karakterizasyonu	49
6.2.4 Üretilen numunelerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu	59
6.3 Üretilen Numunelerin Aşınma Davranışının Karakterizasyonu	62
6.4 Üretilen Numunelerin Oksidasyon Direncinin İncelenmesi	74
7. SONUÇLAR	77
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	83

KISALTMALAR

SPS	: Spark Plazma Sinterleme
XRD	: X Işınları Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
PSD	: Partikül boyut dağılımı
HP	: Sıcak pres
HIP	: Sıcak izostatik pres
DC	: Doğru akım



SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Sıcaklık
t	: Zaman
α	: Asal gerilme doğrultusundan sapma açısı
ρ	: Yoğunluk
Mo	: Molibden
Mo₂C	: Molibden Karbür
C	: Karbon
W_s	: Sinterleme sonrası numune ağırlığı (g)
W_{sa}	: Sinterleme sonrası numunenin suda asılı ağırlığı (g)



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Saf molibdenin kimyasal bileşimleri ve içerebileceği maksimum empürite miktarları	11
Çizelge 3.1 : Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler	19
Çizelge 3.2 : Sinterleme türleri	21
Çizelge 5.1 : Üretilen numuneler ve değişen deney parametreleri	37
Çizelge 6.1 : Sinterleme parametreleri, ölçülen ve relatif yoğunluk değerleri.....	45
Çizelge 6.2 : Üretilen numunelerin sinterleme sıcaklıklar, sinterleme süreleri, yüzey ve kesit alanı mikrosertlik değerleri.....	60
Çizelge 6.3 : Sinterleme sıcaklığı ve bekleme süresi verilen numunelerin sürtünme katsayısı değerleri	62



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Hacim merkezli kübik kristal kafes.....	5
Şekil 2.2 : Im-3m simetri düzenine sahip bir molibden kafesi.	6
Şekil 2.3 : Molibden içeren mineraller a) molibdenit, b) vulfenit ve c) povelit	7
Şekil 2.4 : Türkiye’deki molibden cevherleşme sahaları	8
Şekil 2.5 : Molibdenin cevherden nihai ürüne dönüşümünü gösteren akım şeması ...	9
Şekil 2.6 : Vakum ark ergitme (VAC) yönteminin şematik gösterimi.	12
Şekil 2.7 : Molibdenin kullanım alanları	13
Şekil 2.8 : Mo-C ikili denge diyagramı.....	14
Şekil 3.1 : Toz metalurjisi ile molibden üretimi.....	17
Şekil 3.2 : Boyun oluşumu	18
Şekil 3.3 : Sinterlenme kademeleri	20
Şekil 3.4 : Çok kristalli malzemelerde sinterleme mekanizmaları	20
Şekil 3.5 : Sinterleme Metotları.....	24
Şekil 3.6 : Sıcak izostatik presleme.....	25
Şekil 3.7 : Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görüntüsü	26
Şekil 3.8 : Darbeli doğru akımın ve dolaylı kısmi ısıtmanın malzeme üzerindeki farklarının şematik olarak gösterimi	28
Şekil 4.1 : Dört aşınma tipinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 4.2 : Adhesiv aşınma sistemi.....	32
Şekil 4.3 : Abrasif aşınma sistemi.....	32
Şekil 5.1 : Numunelerden alınan örneklerin pozisyonları	34
Şekil 5.2 : Rigaku Miniflex X ışınları difraktometresi	34
Şekil 5.3 : JEOL JFM 7000 alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu	35
Şekil 5.4 : Numunelerin üretildiği SPS sistemi.	35
Şekil 5.5 : SPS kalıbı.	36
Şekil 5.6 : Precisa XB 220A yoğunluk ölçüm cihazı	38
Şekil 5.7 : Leica VH-MOT mikrosertlik cihazı.....	39
Şekil 5.8 : Tribometer CSM Instruments aşınma testi cihazı	40
Şekil 6.1 : Molibden tozuna ait XRD diyagramı.	41
Şekil 6.2 : Molibden tozlarına ait partikül boyut sonuçları.	42
Şekil 6.3 : Mo tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.	43
Şekil 6.4 : 1650 °C’de 180, 360 ve 540 saniye boyunca sinterlenen numunelere ait çekilme eğrileri grafiği.	44
Şekil 6.5 : Farklı sinterleme sıcaklıklarına karşın 180 saniye sabit sinterleme süresinde üretilen numunelerin çekilme grafiği.....	44
Şekil 6.6 : Farklı sinterleme süreleri ve sıcaklıklarının relatif yoğunluk değerlerine etkisi	46
Şekil 6.7 : 1650 °C ‘de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramları	47

Şekil 6.8 : 1700 °C’de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramları	48
Şekil 6.9 : 1725 °C’de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramları	48
Şekil 6.10 : Farklı sıcaklıklarda 180 saniye süre ile sinterlenen numunelerin XRD diyagramları.....	49
Şekil 6.11 : 1650 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerin kesit alanı SEM görüntüleri; (a) 180 saniye, (b) 360 saniye ve (c) 540 saniye bekleme süreleri.....	51
Şekil 6.12 : (a) 1650 °C, (b) 1700 °C ve (c) 1725 °C sinterleme sıcaklığında 180 saniye bekleme süresi ile sinterlenmiş numunelerin kesit alanı SEM görüntüleri	53
Şekil 6.13 : (a) 1650.3, (b) 1700.3 ve (c) 1725.3 numunelerinin merkez bölgelerinin kesitlerinden alınmış mikroyapı görüntüleri	54
Şekil 6.14 : (a) 1650.6, (b) 1700.6 ve (c) 1725.6 numunelerinin merkez bölgelerinin kesitlerinden alınmış mikroyapı görüntüleri	54
Şekil 6.15 : (a) 1650.9, (b) 1700.9 ve (c) 1725.9 numunelerinin merkez bölgelerinin kesitlerinden alınmış mikroyapı görüntüleri	56
Şekil 6.16 : 1650.6 kodlu numunenin kırık yüzey kesit alanı SEM görüntüsü	57
Şekil 6.17 : 1700.6 kodlu numunenin kesit alanı SEM görüntüsü, (a) genel görünüm, (b) ötektoid bölge ve (c) molibden ana metal.....	57
Şekil 6.18 : 1700.9.E kodlu numunenin SEM kesit yüzeyi görüntüsü	58
Şekil 6.19 : 1725.9 kodlu numuneye ait üç farklı katmanın kesit yüzeyi SEM görüntüleri	59
Şekil 6.20 : Üretimi gerçekleştirilen tüm parametrelere ait numunelerin (a) kesit ve (b) yüzey sertlik grafikleri	61
Şekil 6.21 : 1650.3, 1650.6, 1650.9 kodlu numenelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği	63
Şekil 6.22 : (a) 1650.3, (b) 1650.6, (c) 1650.9 kodlu numeneler için aşınma izleri ..	64
Şekil 6.23 : 1700.3, 1700.6, 1700.9 kodlu numenelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği	65
Şekil 6.24 : (a) 1700.3, (b) 1700.6, (c) 1700.9 kodlu numeneler için aşınma izleri ..	66
Şekil 6.25 : 1725.3, 1725.6, 1725.9 kodlu numenelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği	67
Şekil 6.26 : (a) 1725.3, (b) 1725.6, (c) 1725.9 kodlu numeneler için aşınma izleri ..	68
Şekil 6.27 : 1650.3, 1700.3, 1725.3 kodlu numenelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği	69
Şekil 6.28 : 1650.6, 1700.6, 1725.6 kodlu numenelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği	70
Şekil 6.29 : 1650.9, 1700.9, 1725.9 kodlu numenelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği	70
Şekil 6.30 : 1700.3 kodlu numenelerin yüzey ve kesitten elde edilen Mo-MoC karşılaştırması Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği	71
Şekil 6.31 : (a)-(b) 1650.3 ve (c)-(d) 1650.6 kodlu numenelerin aşınma sonrası SEM görüntüleri	72
Şekil 6.32 : Aşınma işlemi sonrası 1700.3 kodlu numunenin (a-b) yüzey ve (c-d) kesit SEM görüntüleri	73
Şekil 6.33 : 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak, 600 °C bekleme sıcaklığında 1 saat süre ile oksitleyici atmosfere tabi tutulan numunelerin işlem öncesi ve sonrası resimleri (a-b) 1725.3 (c-d) 1725.6 ve (e-f) 1725.9 kodlu numuneler	74

SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN MOLİBDEN – MOLİBDEN KARBÜR ESASLI YAPILARIN MİKROYAPI VE TRİBOLOJİK KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Refrakter metaller grubuna ait molibden (Mo), yüksek ergime sıcaklığı, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik özellikleri sayesinde, havacılık, elektrik-elektronik endüstrileri ile yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadır. Yapılan doktora çalışmasında %99,97 saflıkta molibden tozunun spark plazma sinterleme yöntemi ile 40 MPa sabit basınç altında, 100 °C/dk ısıtma hızı ile vakum atmosferinde şekillendirilmesinde, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sürelerinin, yoğunlaşma davranışları, mekanik özellikler, mikroyapı ve aşınma üzerine etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan başlangıç tozları, 50 mm çapında disk şeklinde numuneler elde etmek amacıyla, grafit kalıplara yerleştirilerek spark plazma sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Sinterleme sıcaklıkları 1650, 1700 ve 1725 °C olarak, sinterleme süreleri ise 180, 360 ve 540 saniye olarak belirlenmiştir. Sinterleme işlemi sırasında numunelerin sıcaklık ve zamana bağlı olarak lineer çekilmesi izlenmiş, çekilmenin 950 °C’de başlayıp 1400 °C’de tamamlandığı, sinterleme parametrelerinin çekilme eğrisi üzerinde önemli bir değişiklik oluşturmadığı belirlenmiştir..

Farklı sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sürelerinde üretimi yapılan molibden numunelerin relatif yoğunluk ve mekanik özelliklere etkilerini belirlemek amacıyla, yoğunluk ve mikrosertlik testleri yapılmıştır. Molibden tozlarının yoğunlaşma davranışı incelendiğinde, sinterleme sıcaklığı ve sinterlenme süresinin artmasıyla relatif yoğunluk değerlerinin azaldığı, 1650 °C sinterleme sıcaklığında ve 180 saniyelik sinterleme süresinde en yüksek relatif yoğunluk değer olan %97,55’e ulaşıldığı belirlenmiştir.

Yüzey üzerinde yapılan mikrosertlik testlerinde, 15,2 GPa değerine ulaşılmış, kesitlerde ölçülen maksimum değer ise 2,17 GPa olmuştur. Sonuçlar, tüm numunelerin yüzeyinde molibden karbür yapısının oluşumunu gösterirken, kesitlerde elde edilen verilerin molibden ana metaline ait literatürdeki veriler ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Molibden ana metalini temsil eden kesit sertlik sonuçları 2,04 ve 2,17 GPa arasında değişmektedir, hem sinterleme sıcaklığının hem de sinterleme süresinin ana malzemenin mikro sertliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir.

Ayrıca, 13,70 ile 15,24 GPa arasında değişen yüzey mikrosertlik değerlerinin, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi arttıkça azaldığını göstermiştir. Diğer taraftan sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresindeki artış, numunelerin yüzeyinde oluşan molibden karbür tabakasının kalınlığında bir artışa neden olmuştur. Molibden karbür tabakasının kalınlığındaki artışa rağmen, sertlik değerlerinde görülen azalma, mikroyapı bölümünde incelenen katmanın poroz yapısı ile açıklanmıştır.

Numunelerin mikroyapı incelemeleri mikrosertlik sonuçlarını desteklemiş, yüzeyde oluşan molibden karbür tabakasının en az 288 μm , en çok 589 μm kalınlığında olduğu tespit edilmiştir. Buna ilave olarak, molibden ve molibden karbür tabakaları arasında tipik ötektoid yapısının olduğu fakat disk şeklindeki numunelerin merkezlerinden kenarlara ilerledikçe oluşan sıcaklık kaybı nedeniyle, bu tabakanın kalınlığının azalarak yok olduğu görülmüştür.

1725 °C sinterleme sıcaklığında ve 540 saniyelik sinterleme süresinde üretilen numunenin mikroyapı incelemesinde, ana metal ile ilgili eşeksenli tane yapısı gözlemlenmiş, ortalama tane boyutunun $58,6 \pm 2$ μm olduğu belirlenmiştir.

10 mm çaplı alumina top kullanılarak, 2 N normal yük altında gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda, 1700 ve 1725 °C’de sinterlenmiş numunelere ait sürtünme katsayılarının sinterleme süresindeki artışla arttığı, fakat 1650 °C’de sinterlenmiş numunelerde önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. 4 N normal yük altında gerçekleştirilen çalışmaların deney sonuçlarından, bu numune grubu için uygun olmadığı anlaşılmıştır. 1700 °C sinterleme sıcaklığı ve 180 saniye sinterleme süresinde üretilen numunenin, 0,488 değeri ile tüm numuneler arasında en düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir.

Aşınma direncinin iyileştirilmesinin, daha düşük porozitenin elde edildiği, düşük sinterlenme süresinde üretilen numunelerde sağlandığı tespit edilmiştir. Kesite uygulanan aşınma deneyi ile, molibden metalinin aşınma özelliklerinin yüzeyde elde edilen molibden karbür tabakası ile zenginleştiği kanıtlanmıştır.

MICROSTRUCTURAL AND TRIBOLOGIC CHARACTERIZATION OF MOLYBDENUM-MOLYBDENUM CARBIDE STRUCTURES PRODUCED BY SPARK PLASMA SINTERING (SPS)

SUMMARY

Refractory metals, including tantalum (Ta), tungsten (W), molybdenum (Mo), niobium (Nb) and rhenium (Re), have the highest melting points ($>2468\text{ }^{\circ}\text{C}$; Mo: $2617\text{ }^{\circ}\text{C}$) among all metals except osmium and iridium. Aerospace industry and electronics industry are the main fields that these metals are chosen due to their excellent heat and wear resistance.

Pure Molybdenum (Mo) is one of the most important refractory metals because of its high melting point, low thermal expansion coefficient and good thermal conductivity (138 W/(m.K)). Due to these remarkable properties it is used primarily as alloying element in non ferrous metals and iron-steel production processes, also for a wide scale of engineering applications. Some examples of molybdenum applications for high temperature structural parts are rocket nozzles, heat radiation shields, heat sinks and turbine wheels.

In general, pure molybdenum or its alloys are manufactured by melting processes or by powder metallurgy techniques. Solid state, isothermal and spark plasma sintering (SPS) techniques are widely used powder metallurgy methods for manufacturing of molybdenum. Molybdenum can be manufactured at relatively lower temperatures for shorter holding periods by SPS technique when compared to conventional sintering techniques. In the SPS technique, a pulsed direct current passes through the graphite punch rods and dies simultaneously under uniaxial pressure. Rapid heating suppresses the grain growth and densification is accelerated at higher temperatures.

The densification behavior of molybdenum by different production techniques has been investigated in various studies. Sintering of pure molybdenum up to 1450°C , effect of interstitial impurities (O and C), effect of adding other metallic elements (Ni, Cu and Pd) were reported earlier. In addition, the effect of compaction pressure and sintering temperature on consolidation of molybdenum was also inspected. Consolidation of pure molybdenum powder by using SPS technique was also investigated by means of heating rate, sintering pressure and temperature. However the formation of carbon-rich layer during SPS process was not evaluated. Carbon diffusion from graphite dies to molybdenum sample during SPS process is inevitable and leads to formation of carbide layer on the surfaces. Formation, thickness, morphology and composition of the carbide layer could have an effect on wear, hardness, density and oxidation properties of the sintered sample and should be investigated by means of sintering parameters.

Molybdenum carbide exhibits superior wear resistance than molybdenum due to its low friction coefficient and high hardness, therefore in this study molybdenum is produced as surface modified in order to endure abrasive conditions.

In accordance with this purpose, pure molybdenum powder (purity >99.97%, oxygen content >600 ppm) was sintered using Spark Plasma Sintering technique. Molybdenum starting powder particles were in spherical shapes and had sizes of 3-5 μm . However, microstructural investigations showed that these particles were agglomerated and formed larger spherical shaped particles between sizes of 40-120 μm .

Cylindrical graphite die with 95 mm outer diameter and 50 mm inner diameter was filled with 108.4 g of molybdenum powder without any additives, in order to have 4 mm thick disk shaped samples. Graphite sheets with a thickness of 0.5 mm were placed between the punches and the powder, also between the die and the molybdenum powder for easy removal and better conductivity.

Sintering processes were carried out under constant pressure of 40 MPa at 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ heating rate under vacuum atmosphere. Sintering temperatures were 1650-1700-1725 $^{\circ}\text{C}$ and holding periods were 180-360-540 seconds. The uniaxial pressure was released during cooling for all of the samples. The effects of sintering temperature and holding period on relative density, microhardness, microstructure and wear properties of the specimens were investigated. Moreover, carbide formation on the surface due to carbon diffusion was also inspected. Prior to sampling for characterization process, final products were cleaned by sandblasting in order to remove residual graphite sheets on the surfaces. Various samples were taken from 4 different locations on each disk unit representing sintering parameters, in order to perform characterization studies and evaluate homogeneity of SPS process. Sampling was performed as follows; Sample C was cut from center, Samples D1 and D2 from 5 mm away from center and Sample E was cut from edge of each disk unit. As in the earlier studies, Sample C was investigated by means of densification, microhardness and microstructure. In addition to outcomes of Sample C; samples D1, D2 and E were investigated to determine the homogeneity of microstructure and carbon diffusion from graphite die to samples throughout the entire disk unit in detail. Moreover, tribologic characterization was conducted on additional samples taken from disk units, by means of investigating wear properties of each parameters.

The linear shrinkage of the specimens depending on temperature and time were recorded during sintering process. Shrinkage was begun at 950 $^{\circ}\text{C}$ and completed at 1400 $^{\circ}\text{C}$ showing no significant change in curves, among all parameters observed. Densification behavior of molybdenum powders showed that, relative density values decreased with increasing sintering temperature and holding period, obtaining highest value of 97.55% at 1650 $^{\circ}\text{C}$ sintering temperature and 180 seconds of holding period.

Microhardness value of 15.2 GPa was reached on the surface while maximum value measured at cross section was 2.17 GPa, showing the formation of molybdenum carbide structure on the surface of all specimens. Cross sectional hardness investigations representing base material, varying between 2.04 and 2.17 GPa showed that both sintering temperature and holding period had no significant effect on microhardness of the base material. Average cross sectional hardness value was compatible with theoretical hardness of pure molybdenum (1.96 GPa) given in literature.

Moreover, surface microhardness values, varying between 13.70 and 15.24 GPa, showed that hardness values were decreased with increasing sintering temperature and holding period. On the other hand, increase in sintering temperature and holding

period resulted an increase in the thickness of molybdenum carbide layer formed on the surface of the samples. Despite the increase in the thickness of molybdenum carbide layer, reduction in the hardness values could be explained by porous structure of this layer investigated in Microstructure section in detail.

Microstructural analysis supported microhardness results and showed minimum 288 μm and reached to maximum 589 μm thick molybdenum carbide layer on surface. Microstructural analysis performed on the samples revealed that, decreasing effect on microhardness values was caused by the increase in porosity together with thickness. In addition, typical eutectic microstructure was also observed between molybdenum and molybdenum carbide layers, however thickness of eutectic layer decreased and gradually disappeared from center to the edge of disc shaped specimens due to decrease in temperature.

Additional test performed on sample, sintered at 1650 °C with 360 seconds holding time, clearly demonstrates both equiaxial grain structure regarding to base metal and carbide layer formed on surface by the difference of fracture behavior. It is also observed that fracture type of base metal corresponds to intergranular fracture.

Equiaxial grains related to the base metal were observed at the cross sectional center of sample, sintered at 1725 °C with 540 seconds holding time, was measured to have small and large equiaxed molybdenum grains with an average grain size of $58.6 \pm 2 \mu\text{m}$.

Reciprocating wear tests on the samples were conducted against alumina balls of 10 mm diameter with 2 N and 4 N normal load applied. Inconsistent friction coefficient values and peaks were obtained from wear tests performed under 4 N normal load and therefore were not appropriate for testing sample sets. , Friction coefficients of samples sintered at 1700 and 1725 °C increased with the increment in holding periods, while samples sintered at 1650 °C had no significant change with varying holding period. Sample sintered at 1700 °C with 180 seconds holding period, showed the lowest friction coefficient, ~ 0.5 , among all samples.

Wear resistance of surfaces was improved by decreasing holding period where non-porous carbide layer and highest microhardness values were achieved. Cross sectional wear test analysis corresponding to molybdenum base metal proved that, formation of molybdenum carbide layer as a result of carbon diffusion, improved wear properties of the sample with lower friction coefficient and lower wear depth.



1. GİRİŞ

Doğada bulunan tüm elementler içerisinde geniş bir yer kaplayan metallerin içerisinde bulunan, diğerlerine göre daha yüksek ergime noktalarına sahip, daha düşük buhar basıncı, oldukça yüksek ısı ve elektrik iletkenliği özelliklerini ihtiva eden, tungsten, renyum, niyobyum, tantal ve molibden metallerinin içinde bulunduğu grubun özel adı Refrakter metallerdir. Refrakter metaller genel olarak benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre gruplandırılırlar. Fiziksel özelliklerine bakılacak olursa refrakter metallerine ait osmiyum ve iridyum dışarda tutulduğunda genel olarak refrakter metallerin en karakteristik özellikleri arasında yüksek ergime ve kaynama noktası vardır. Bu gruba ait tüm metaller hacim merkezli kübik yapıya sahiptir. Ek olarak refrakter metaller sürünmeye karşı dirençlidir. Sahip oldukları bu özellikler, refrakter metallere yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanım alanı açmaktadır. Refrakter metallerin kimyasal özellikleri, tıpkı fiziksel özelliklerinde olduğu gibi bu metallerin benzersiz özellikleri arasındadır. Genel olarak metallerin kolay oksitlenebilmesi durumu, refrakter metallerin üst kısmında oluşan metal oksit katmanı sayesinde kontrol altına alınabilmektedir. Tüm bu özelliklerin yanında refrakter metaller asitlere karşı oldukça karardır. Refrakter metallerin tüm özelliklerine genel olarak bakılacak olursa, oldukça yüksek ergime noktalarına, yüksek sıcaklarda dahi çok yüksek dayanımlara, sıradışı aşınma dirençlerine, oldukça iyi korozyon ve termal şok dirençlerine, yüksek ısı ve elektrik iletkenliklerine sahiptirler. Aynı zamanda yüksek yoğunluk ve ekstrem sertlik değerleri diğer özelliklerindedir.

Birkaç yıl öncesine bakıldığında, refrakter metallerin kullanım alanları lambalarda kullanılan filamanlar, elektrik kontakları, ısıtma elemanlar, elektron tüplerindeki gridler olmak üzere oldukça sınırlı bir alanda yer almaktaydı. Buna rağmen gelişen üretim teknolojileri ve mühendislik uygulamaları ile birlikte refrakter metallerin de kullanım alanları artmıştır. Son dönemde kullanım alanları içerisinde, havacılık endüstrisine dahil güdüm sistemleri, balpeteği yapıları, hipersonik hava araçlarının hücum kenarları ve burun ucu bölgelerinde, roket nozüllerinde, elektronik

endüstrisinde ise kapasitörler, ısıtıcılar, katotlar, transdüserler, X-ışını hedef malzemeleri, radyasyon kalkanları gibi alanlarda kullanılmaya başlamış ve giderek yaygınlaşmaktadır.

Refrakter metallerin arasında en çok bulunan metal tungsten (W) metalidir. Refrakter metaller arasında en yüksek ergime sıcaklığına ve en yüksek yoğunluklardan birine sahiptir. Karbon ve benzeri elementlere alaşım yapıldığında oldukça yüksek sertliklere ulaşır. Korozyona karşı direnç gösteren tungsten, yaygın olarak kablo filamanlarında, evlerde kullanılan akkor lambalarda olduğu gibi endüstride kullanılan ark lambalarında ve ışıklandırılmalarda kullanılırlar.

Korozyona karşı direnci en yüksek refrakter metal tantalumdur. Tantalum, çoğunlukla yüksek asit oranı içeren ortamlarda, tıp ve cerrahi uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunun yanında tantalum, bilgisayar ve telefon devrelerinde, ya da kapasitörlerde kullanılan en temel bileşendir.

Bir diğer refrakter metal olan niyobyum genellikle başka bir refrakter metal olan tantalumla birlikte bulunur. Oldukça benzersiz bir metaldir ve kolaylıkla yüksek elastisite ve dayanım sağlayabilir. Elektrolit kapasitör ve superkondaktör yapımında kullanılır. Ayrıca, niyobyum nükleer reaktörler ve vakum tüplerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Refrakter metaller arasında en son keşfedilen metal, Renyumdur. Diğer metallerle birlikte oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Aynı zamanda diğer refrakter metallerin cevherlerinde de bulunmaktadır. Bu metalin en karakteristik özelliği yük çekme dayanımı ve sünekliktir. Nükleer reaktörler, jiroskop ve elektrik bileşenleri en yaygın kullanıldığı alanlardır. Fakat oldukça nadir bulunabilmesi, bu metali çok pahalı hale getirmektedir.

Refrakter metallerin en önemli üyelerinden olan molibden, birçok refrakter metalden daha ucuz maliyeti nedeniyle en çok kullanılan refrakter metal konumundadır. Alaşımlandırıldığında ise sürünmeye ve yüksek sıcaklıklara karşı oldukça dirençli hale gelmektedir. Molibden çoğunlukla çeliklerin dayanımını arttırmak üzere çelik alaşımlandırılmasında kullanılmaktadır. Bu metal oldukça iyi aşınma karşıtı özellik gösterir ve bu özelliği de ona otomobillerde kullanılan gres ve yağlar için ideal bir bileşen olma fırsatı sunar. Başlangıçta yalnızca lamba endüstrisinde kullanılan

molibden, şimdilerde sahip olduğu özelliklerden dolayı oldukça geniş kullanım alanları için aday metaldir.

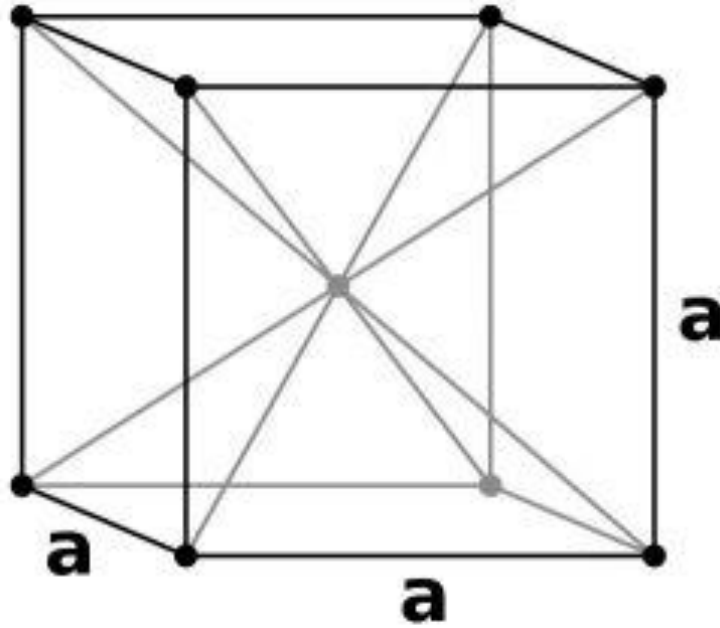
Doktora tezi kapsamında belirlenen çalışma amacı, yüksek saflığa sahip (%99-99,97) molibden tozunun spark plazma sinterleme yöntemi ile üretim parametrelerinin belirlenmesi, bu belirlenen parametreler doğrultusunda, farklı sinterleme sıcaklıkları ve farklı sinterleme sürelerinin, üretilen numunelerin mekanik özelliklerine, aşınma özelliklerine, yoğunluk ve sinterleme davranışlarına etkisinin incelenmesi olarak belirlenmiştir. Ayrıca kullanılan grafit kalıplarda bulunan karbonların yüksek sıcaklıklarda yapı içerisine difüzyonu ile birlikte yüzeyde oluşturulması amaçlanan molibden karbür tabakasının oluşum parametrelerinin ve yapıya olacak etkilerinin belirlenmesidir. Bu amaçlar doğrultusunda, düşük porozite ($< \%3$) ve yüksek yoğunluk ($> \%97$) özelliklerine sahip; farklı sıcaklık ve farklı bekleme süresi değerlerinde sinterleme optimizasyonu yapılmış, yüzeyde molibden karbür tabakası ihtiva eden molibden metalik malzemelerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geliştirilmesi hedeflenen molibden – molibden karbür esaslı malzemelerin yoğunlukları ve sertliklerinin ölçülmesi, yoğunlaşma/çekilme hızı grafiklerinin analizlerinin yapılması ve mikroyapı karakterizasyonu ile aşınma davranışlarının incelenmesi planlanmaktadır.



2. MOLİBDEN

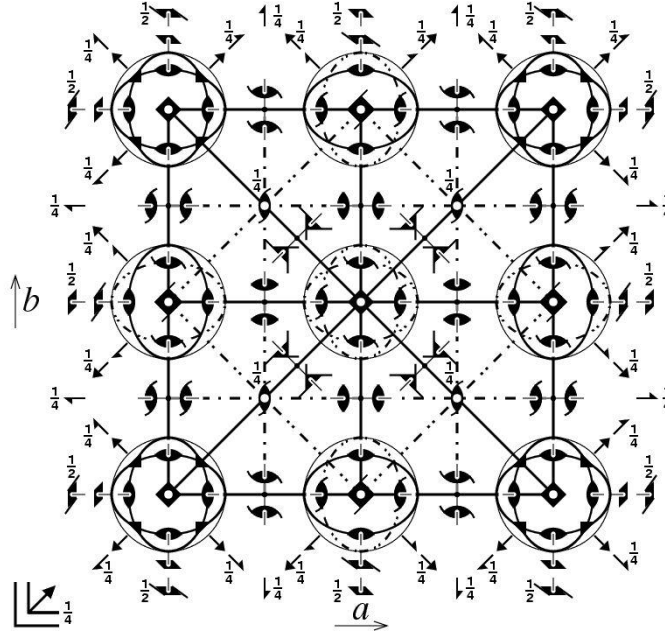
2.1 Özellikleri

Molibden bir geçiş metalidir. Niyobyum, tantal, volfram ve renyum gibi refrakter metaller grubundandır. Periodik cetvelde atom numarası 42 ve simgesi Mo'dur. Rengi gümüş-beyazdır. Özkütlesi $10,22 \text{ g/cm}^3$ olup ağır metaller arasında gösterilmektedir. $2617 \text{ }^\circ\text{C}$ gibi çok yüksek ergime derecesine sahiptir. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de poisson oranı 0,32'dir ve elastik modülü 324 GPa 'dır. Elektron düzeni sayesinde elektriksel ve termal olarak oldukça iyi bir iletkenidir. Termal iletkenliği $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $142 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ iken, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise $173 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ dir. Elektrik iletkenliği ise $18 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de %33 IACS dir [1].



Şekil 2.1 : Hacim merkezli kübik kristal kafes [2].

Molibden periyodik tabloda 6B grubunda 5. Periyotta bulunur. Molibden, Şekil 2.1'de görüldüğü gibi hacim merkezli kübik (HMK) kristal kafes yapısına sahiptir. Kafes parametreleri, $a=b=c= 3.1470 \text{ Å}$ $\alpha=\beta=\gamma=90.000^\circ$ 'dir. Kristallerin mevcut simetri düzeni ise Şekil 2.2'de gösterildiği gibi $Im\text{-}3m$ 'dir.



Şekil 2.2 : Im-3m simetri düzenine sahip bir molibden kafesi [3].

2.2 Tarihçesi

Molibden, 18. Yüzyılda Carl Wilhelm Scheele tarafından bulunmuştur. İsveçli kimyacı Carl Wilhelm Scheele, daha önce kurşun veya grafit olarak adlandırılan cevherin molibden sülfür (MoS_2 -molibdenit) olduğunu tespit etmiştir. Başka bir İsveçli kimyacı Peter Jacob Hjelm ise molibdeniti molibden cevherine ayıştırmıştır ve cevheri “molybdos” (kurşuna benzer) olarak adlandırmıştır [4].

1893 yılından önce %96'dan az saflıkta olan molibdenin ilk ticari kullanımı zırh plakası için olmuştur; fakat Mo ağırlığı nedeniyle zırh plakalarında dezavantajlı olmuştur. Birinci Dünya Savaş'ında tank zırhında ve uçak motorlarında kullanılan çeliklerin tokluğunu ve yüksek sıcaklıktaki mukavemetini arttırmak için molibden alaşım elementi olarak kullanılmıştır. Günümüzde en çok kullanılan refrakter metal olan molibden, çelikler ve paslanmaz çeliklere de katılmaktadır [4].

2.3 Cevherden Metal Üretimi

Molibden, doğada serbest metalik olarak bulunmamaktadır. Kükürt, kurşun, kalsiyum ve oksijen ile birleşerek kararlı mineral formunu oluşturur. Doğadaki başlıca molibden mineralleri molibdenit (MoS_2), vulfenit (PbMoO_4) ve povelit

(CaMoO_4)'tir. Şekil 2.3'de molibdenit, vulfenit ve povelit mineralleri gösterilmiştir [5].



Şekil 2.3 : Molibden içeren mineraller a) molibdenit, b) vulfenit ve c) povelit [6].

Molibden doğada beş tip yataklanma göstermektedir. Bunlar porfiri ve dissemine yataklar, kontak metamorfik yataklar, kuvars damarları, pegmatik ve aplit daykları ve sedimanterdir.

1. Porfiri ve Dissemine Yataklar: Ağ ve breş damarları içerirler. Geniş hacimde altere olmuş ve kırılmış kayaçların içinde metalik sulfidler dağılmış durumdadır. Dünya molibden üretiminin % 95'ten fazlası porfiri molibden ve porfiri bakır-molibden yataklarından sağlanır.
2. Kontak Metamorfik Yataklar: Molibdenit genellikle şelit, bizmutinit veya granitik intruzif kayaçların yakınlardaki silisleşmiş kireçtaşı zonlarındaki bakır sulfitlerle beraber bulunur.
3. Kuvars damarları: Kuvars damarlarında molibdenit bulunması yaygındır.
4. Pegmatit ve Aplit Daykları
5. Sedimanter Kayaçlardaki Tabakalı Yataklar: Molibden rezervleri, molibden minerallerinin küçük yuvalanmalar ve ağlanmalar gösterdiği yataklarda % 0,5 - 0,6 Mo tenörle, stok biçimli yataklarda % 0,1 - 0,2 Mo tenörle ekonomik olabilmektedir (4 - 5 milyon ton cevher rezervi veya en az 10 bin ton metal molibden rezervi, cevherin kalitesine ve yatağın işletme şartlarına bağlı olarak). Cevher rezervlerinin en az 15 yıl bu tesisleri besleyebilecek miktarda olması gereklidir. Satılabilir molibdenit konsantrelerinin en az % 70 MoS_2 (% 40 Mo) ihtiva etmesi gerekmektedir.

Yer altı madenciliğinde, büyük kapasiteli maden üretimi için blok göçertme yöntemi tercih edilmektedir. Zenginleştirmede cevher ilk olarak gerekli kırma, eleme ve öğütme işlemlerinden geçirildikten sonra gerek molibdenit ve gerekse molibdenit

ihativa eden bakır sulfit cevherleri flotasyonla zenginleştirilir. Pazarlanabilir molibdenit konsantrelerinin en az % 85'i MoS_2 tenöründe olması gerektiğinden, flotasyon işlemleri çeşitli aşamalar şeklinde gerçekleştirilir. Modern flotasyon tesislerinde molibdenit kazanma verimi, cevherdeki molibdenitin % 75'i ile % 90'ı arasında değişmektedir. Bakır sulfit cevherlerinin zenginleştirilmesinde molibdenitin yan ürün olarak kazanılması biraz zor ve kompleks bir prosesi gerektirir. Zira molibdenit, bu cevherlerin ancak % 0,1'ini oluşturabilmektedir. Bakır-molibden cevherlerinin flotasyonunda uygulanan standart metot; ilk olarak bakır ve molibdenitin birlikte yüzdürülerek düşük tenörlü, ancak yüksek verimli bir bulk konsantresi alınması ve temizleme flotasyonları ile bakır-molibdenit ayırımı yapılmadan mümkün olduğu kadar fazla miktardaki gang minerallerinin atılmasıdır. Bu proseste molibden kazanma verimi % 20 - 80 arasında değişir. Başlıca molibden ürünleri, molibdenit konsantresi, molibdenik oksit (MoO_3), ferromolibden, amonyum molibdat ve metalik molibden tozudur [7].

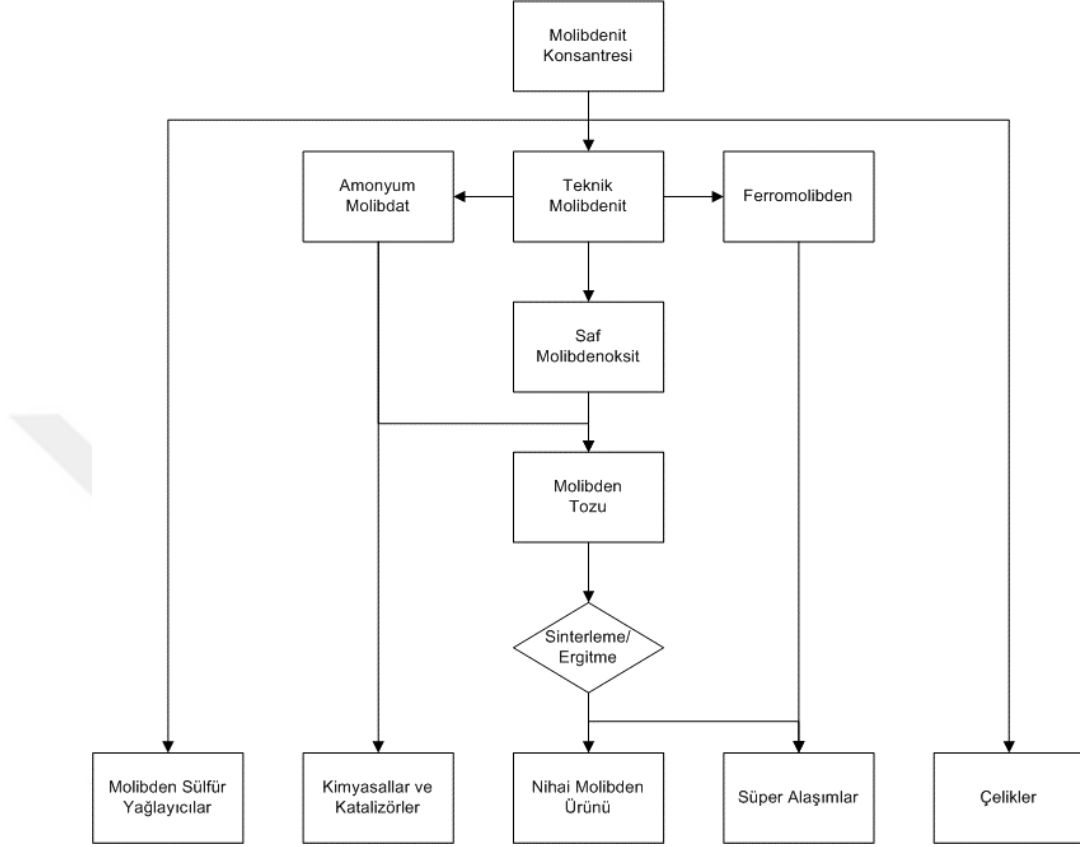
Dünyada büyük ölçüde Mo rezervleri Amerika kıtasında bulunmaktadır. Dünya üzerindeki toplam 14 milyon ton Mo rezervinin 5,4 milyon tonu Amerika Birleşik Devletleri toprakları içerisinde. Amerika dışında elinde önemli miktarda rezerv bulunduran topraklar eskiden Kazakistan, Kırgızistan, Moğolistan ve Özbekistan'ın içinde bulunduğu Sovyetler Birliği, Şili, Kanada ve Çin'dir [7,8].



Şekil 2.4 : Türkiye'deki molibden cevherleşme sahaları [9].

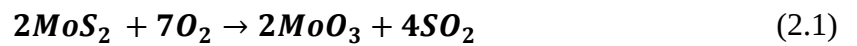
Türkiye'deki molibden cevherleri, birinci yataklanma tipi olan porfiri bakır (Cu)-molibden yataklarından elde edilir. Türkiye'nin çeşitli yerlerinde bulunan molibden yatakları Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Şekil 2.4'deki bu haritaya göre Türkiye'de farklı

molibden tenörlerine sahip 10 yatak bulunmaktadır. Bu yataklar İkiztepeler, Dereköy, Şükrüpaşa, Tepeoba, Domaniç, Balışih, Bakırçay, Keban, Maçka-Güzelyayla ve İspir-Ulutaş'tır. Bu yataklardan 211.601 ton cevher elde edilir [7,8].

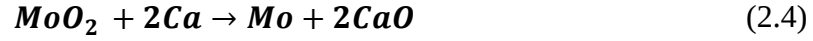
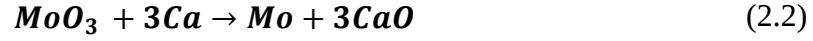


Şekil 2.5 : Molibdenin cevherden nihai ürüne dönüşümünü gösteren akım şeması [1].

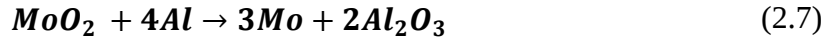
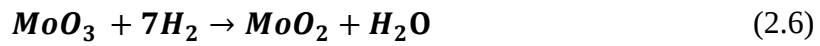
Yeryüzünde yaklaşık 10 farklı molibden ihtiva eden mineral bilinmesine rağmen, rafinasyondan en ekonomik sonucu veren mineral molibdenittir. Molibdenit cevherinden Mo üretimi Şekil 2.5'deki akış şemasında verilmiştir. Eşitlik 2.1'de gösterilen reaksiyonda Molibdenit konsantresi, 600 °C de 6-8 saat arasında dinamik hava akışı altında kavrulduğunda molibdenoksit (MoO_3) dönüşür [1-8].



MoO_3 'ten Mo elde etmek için hidrojen, kalsiyum ve alüminyum gibi redükleyiciler kullanılabilir. MoO_3 'den kalsiyum redükleyici kullanılarak Mo elde edilme işlemi (2.2) 3 kademedan oluşur. MoO_3 650 °C'de süblimleştiği için, 600 °C'de redüklenerek MoO_2 oluşturulur (2.3), Ardından 1100 °C'de tekrar redüklenerek Mo elde edilir (2.4), Molibden içinde kalan oksijenlerin (O^*) tamamen giderilmesi için sistem 1100 °C'de tutulur (2.5).



MoO₃, 600 °C de hidrojen ile redüklenemediği gibi sonrasında alüminatermik reaksiyonlarla da redüklenabilir (2.6 ve 2.7).



Redükleme prosesleri sonrasında saf molibden tozundan, nihai ürünlere geçiş toz metalurjisi ve vakum ark ergitme yöntemiyle olur. Molibdenin ergime derecesinin yüksek oluşu, konvansiyonel ergitme metotlarının zor oluşu ve ekonomik olmayışı nedeniyle tercih edilmez. Ayrıca Molibdenin yüksek sıcaklıklarda oksitlenmesi, malzeme üretiminin kesinlikle vakum atmosferi altında yapılmasını gerektirir.

2.4 ASTM Standardı ve Üretimi

Molibden, ASTM standartlarına göre iki şekilde plaka ve çubuk şeklinde hazırlanır. Plaka şeklinde hazırlanan malzeme ASTM B386 normuna, çubuk şeklinde hazırlanan malzeme ASTM B387 normuna uymalıdır.

Molibdenin literatürde tanımlanmış 8 farklı alaşımı vardır. Bu alaşımlar, MT-104, Mo-45W, HCM, HWM-25, HWM-45, Mo-0,5Ti, TZC ve TZM'dir. 2017 °C'lik yüksek ergime derecesi Mo'yu bir çok sektörde oldukça kullanışlı hale getirir de üretim yöntemlerini sınırlar. Bu sıcaklıkta yapılacak dökümün ekonomik olmayışı ve malzemenin kolay oksitlenmesi, üretimi vakum ark ergitme ve toz metalurjisi yöntemleriyle sınırlandırır. Mo'nun, alaşım ve üretim şekli gibi özellikleri malzemenin standart kodunu değiştirir.

Standart kodları, vakum ark ergitme yöntemi ile üretilmiş alaşımsız Mo'yu 360; toz metalurjisi ile üretilmiş alaşımsız Mo'yu 361, vakum ark ergitme yöntemi ile üretilmiş Titanyum-Zirkonyum-Molibden (TZM) alaşımını 363, toz metalurjisi ile

üretmiş TZM alaşımını 364, vakum ark ergitme yöntemi ile üretmiş düşük karbonlu alaşımını 365, vakum ark ergitme yöntemi ile üretmiş Tungsten-Molibden alaşımını 366 ile ifade etmektedir. Vakum ark ergitme (360) ve toz metalürjisi (361) üretim yöntemleriyle üretilmiş Mo'nun standartlar gereği sahip olması gereken bileşim miktarları Çizelge 2.1'de verilmiştir [10,11].

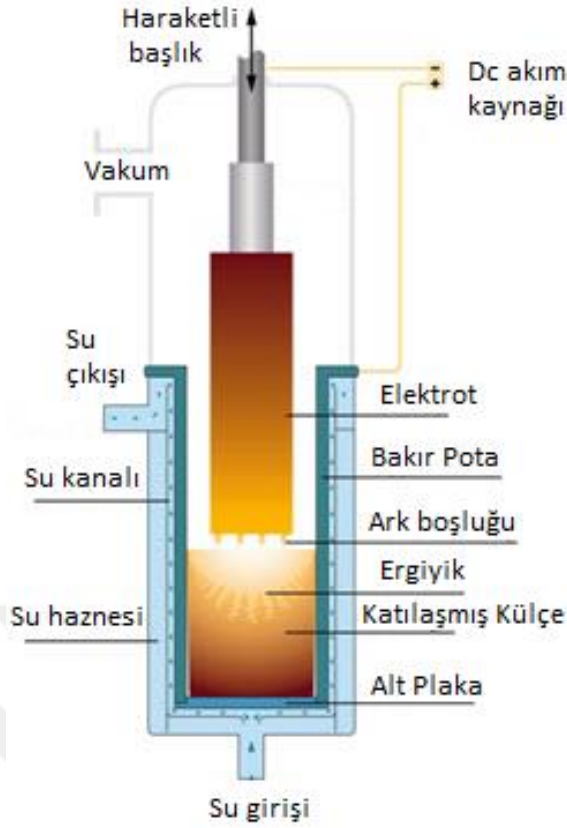
Çizelge 2.1 : Saf molibdenin kimyasal bileşimleri ve içerebileceği maksimum empürite miktarları [10,11].

Elementler	360	361
Karbon (C)	Maksimum 0,03	Maksimum 0,01
Oksijen (O)	Maksimum 0,0015	Maksimum 0,007
Azot (N)	Maksimum 0,002	Maksimum 0,002
Demir (Fe)	Maksimum 0,01	Maksimum 0,01
Nikel (Ni)	Maksimum 0,002	Maksimum 0,005
Silisyum (Si)	Maksimum 0,01	Maksimum 0,01
Molibden (Mo)	Geri Kalan	Geri Kalan

Vakum ark ergitme yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir. Bu yöntemde şekillendirilecek olan hurda veya toz malzeme , elektrotun tam altında olan bakır pota yerleştirilir. Pota'nın bakırdan yapılmasının sebebi doğru akım ile ergitilen malzemenin su kanalları ile kontrollü bir şekilde soğutulmasıdır. Böylece elektrot ile malzeme arasında oluşan arklar malzemenin ergimesini sağlarken su kanalları ve bakır pota ergiyik malzemenin katılaşmasını sağlar.

Soğuma ve katılaşma işlemi de, ergitme işlemi gibi vakum altında gerçekleştiği için çıkılan yüksek sıcaklıklarda oksitlenme gibi istenmeyen durumlarla karşılaşmaz. Vakum atmosferi altında çalışmak malzeme içerisinde oluşacak ve genellikle dışardan gelen safsızlık elementlerinin de önüne geçmeyi sağlar. Vakum ark ergitme işleminde malzemenin homojenliğinden emin olmak için ergitme işlemi tekrarlı yapılabilir [12].

Toz metalürjisi ile üretim teknikleri üçüncü bölüm olan Sinterleme başlığı altında detaylandırılmıştır.



Şekil 2.6 : Vakum ark ertitme (VAC) yönteminin şematik gösterimi [12].

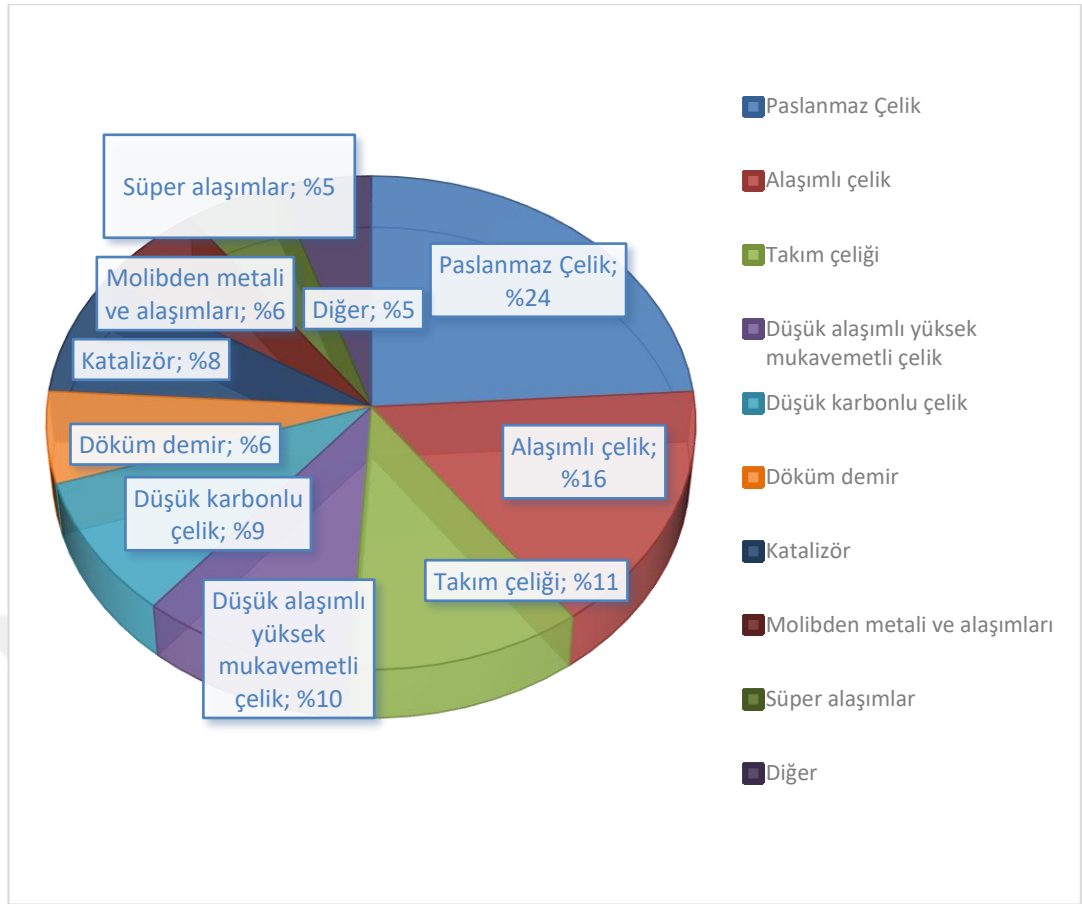
2.5 Kullanım Alanları

Molibden; havacılık ve uzay, enerji, askeri sanayiinden endüstriyel ve kimyasal uygulamalara kadar geniş bir yelpazede kullanılır.

Mühendislik uygulamalarının büyük çoğunluğunda, molibdenin yüksek ertitme sıcaklığı, özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanım ve rijitlik, kimyasal korozyona karşı direnç, mükemmel ısı, nükleer ve elektriksel özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Steel Metal Market Research'in 2011'deki yaptıkları araştırmaya göre Mo'nun en çok kullanıldığı alanlar %18 ile petrol ve doğal gaz rafineleri ve hatları, %15 ile kimyasal uygulamalar ve %14 ile otomotiv sektörüdür [13,14].

Molibden, günlük hayatta yağlayıcılardan, çeşitli kimyasallara ve katalizörlere çeşitli kimyasal yapılarda karşımıza çıkar fakat molibdenin en yaygın kullanım alanı alaşım elementleri olarak kullanımıdır.



Şekil 2.7 : Molibdenin kullanım alanları [14].

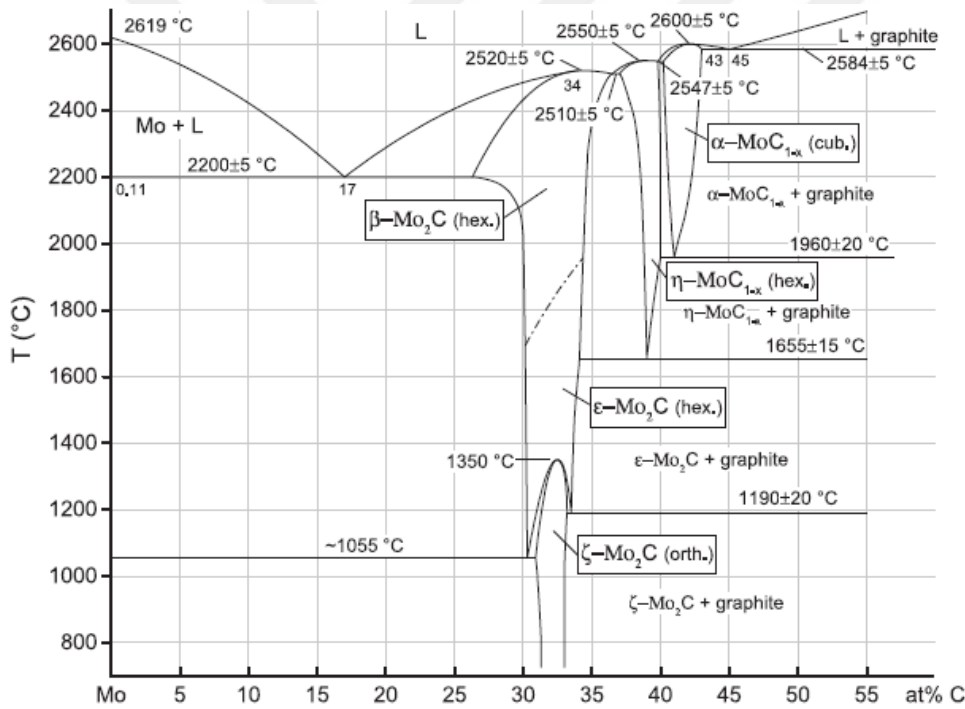
Şekil 2.7’de 2014’de Roskill molibdenin kullanım alanları pasta grafikte gösterilmiştir. Bu grafiğe göre molibden, saf metal veya alaşım olarak %6, fakat %70 oranında çeşitli çeliklerde alaşım elementi olarak kullanılmaktadır.

Yapı, paslanmaz ve takım çeliklerinde alaşım elementi olarak kullanılan molibdenin saf olarak veya oluşturduğu alaşımlar olarak çeşitli sektörlerde kullanışlı malzemelerdir.

Mo’nun başlıca kullanım alanları; yüksek sıcaklık kalıpları, füze ve roket nozülü parçaları, uzay aracı radyatörleri, ısı kalkanları, elektrotlar, cam üretimde karıştırma çubukları, elektrik ocaklarında çeşitli rezistans elemanları, valfler, termokupllar, nükleer reaktörlerinde füzyon dönüşüm parçaları gibi çeşitli parçalar, transistör ve doğrultucu diyot parçaları, otomobil farlarında filaman ve tel parçaları, yarı iletken parçalar, kimyasal proses ekipmanları, yüksek sıcaklarda çalışan vakum fırınlarında ısı bariyerleridir [13,15-17].

2.6 Molibden Karbür

Günümüze kadar en çok çalışma gerçekleştirilen geçiş metal karbürlerinden bir tanesi olan molibden karbür, yüksek ergime noktası (2689 °C), iyi elektriksel iletkenlik, yüksek katalitik aktivite, 9,18 g/cm³ yoğunluk ve düşük maliyet gibi öne çıkan özelliklere sahiptir [18,19]. Gerçekleştirilen çalışmalarda molibden ve karbon ikili sistemleri için farklı fazlar tanımlanmıştır, fakat Velikanova ve çalışma grubu oda sıcaklığında termodinamik olarak kararlı olan fazları Mo₂C ve γ -MoC olarak belirlemişlerdir [20]. Bu duruma ek olarak η -MoC ve γ -MoC fazları ise yüksek sıcaklık fazları olarak 1700 °C ve üzeri sıcaklıklar için kararlı olarak belirtilmiştir [20]. Molibden ve karbon arasındaki Mo-C ikili denge diyagramı Şekil 2.8’de verilmiştir [21].



Faz diyagramındaki fazlar incelendiğinde, Mo-C sisteminin, molibden tabanlı katı eriyik olan α -MoC, yüksek sıcaklıklarda kararlı olan hegzagonal sıkı paket latis yapısına sahip β -Mo₂C ve yüksek sıcaklık karbürleri olan ve 1650 °C’nin üzerinde kararlı olan η -Mo₃C₂ ve kübik yapıda NaCl latisine 1690 °C sıcaklık üzerinde kararlı halde bulunan δ -MoC ve 1200 °C altındaki sıcaklıklarda bulunan γ hegzagonal molibden karbür fazlarını içerdiği belirlenmiştir [20].

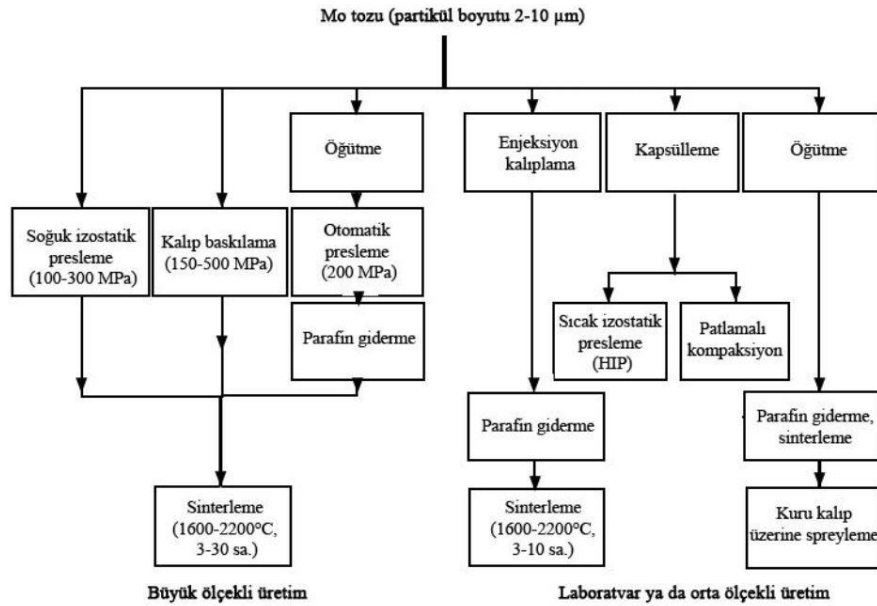
İlk olarak Levy ve Boudart tarafından MoO_3 kullanılarak sıcaklık kontrollü indirgeme yöntemi ile elde edilen molibden karbür sahip olduğu yüzey özellikleri dikkate alındığında platin, paladyum ve renyum gibi görece olarak pahalı metallerin yerine katalizör olarak kullanılması gündeme gelmiştir [22]. Literatürde yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda molibden karbürün üretim yöntemleri arasında sıcaklık kontrollü indirgeme yönteminin yanısıra, uçucu metallerin gaz fazı reaksiyonu, gaz reaktiflerinin metal bileşimlerle olan reaksiyonları, metal prekürsörlerin pirolizi ve çözelti reaksiyonları ile üretimi mevcuttur [18,23-26].

Doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen çalışmada, literatürde yapılan çalışmalardan farklı olarak molibden karbür yöntemi olarak spark plazma sinterleme yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışma esnasında üretilecek metal olarak belirlenen molibdenin, spark plazma sinterleme yöntemi ile üretimi esnasında kullanılan grafit kalıp ve kalıp elemanlarının ihtiva ettiği karbonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen difüzyon ile yapı içerisine taşınımı ile molibden karbür üretilmiştir. Üretilen molibden karbürün aşınma direnci, sertlik ve mikroyapı yüzey özellikleri de incelenerek literatürde gerçekleştirilen molibden karbürün aşınma davranışları çalışmaları ile karşılaştırılmıştır.



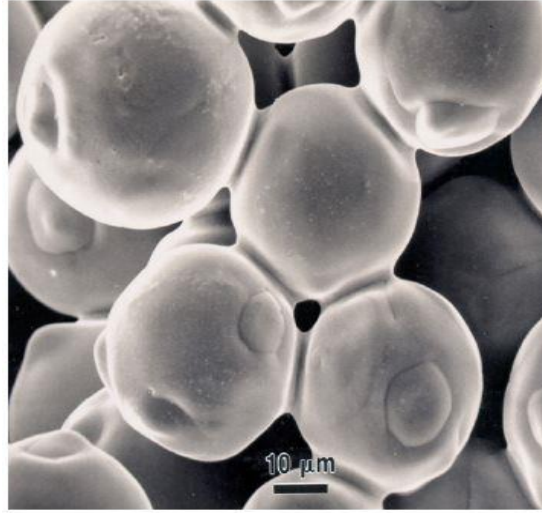
3. SİNERLEME

Toz metalurjisi (TM); döküm, plastik şekil verme, talaşlı imalat, kaynak gibi temel malzeme imalat yöntemlerinden birisidir. Toz metalurjisi üç kademedendir oluşmaktadır. Bu üç kademe sırasıyla; tozların öğütülmesi ve karıştırılması, preslenmesi ve sinterlenmesidir. Tozların öğütülmesi, karıştırılması, preslenmesi mekanik işlemler olup sinterleme toz metalurjisinin en önemli kademesini oluşturmaktadır [12].



Şekil 3.1 : Toz metalurjisi ile molibden üretimi [13].

Sinterleme, birbirine temas eden parçacıkların ergime sıcaklığının 2/3'ünün altındaki sıcaklıklarda bağlanmasını ve böylece kompaktlaştırılmış tanecikler arasındaki porların azaltılmasını sağlar. Bu bağlanma, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleri ile oluşabilir. Bazı durumlarda da sıvı faz oluşumu ile birlikte gerçekleşir. Mikroyapı ölçeğinde bağlanma, temas eden parçacıklar arasında boyun oluşumu ile kendini gösterir. Parçacıklar arasında boyun oluşumu Şekil 3.2'de verilmiştir [27].



Şekil 3.2 : Boyun oluşumu [27].

3.1 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler

Sinterleme ve sinterlenmiş tozun mikroyapısını etkileyen en önemli değişkenler malzeme faktörü ve proses değişkenleri olmak üzere iki ayrı grupta sınıflandırılabilir. Malzemeye bağlı olan değişkenler; tozun kimyasal içeriği, tozun boyutu, tane şekli, toz boyut dağılımı, toz aglomerasyon derecesi ve benzeri parametrelerdir.

Sinterleme mekanizmaları için yüzey alanı ve buna bağlı olarak yüzey enerjisi önemli bir parametredir. Bu nedenle başlangıç toz boyutunun değişmesi ile yüzey alanı değişeceğinden nihai ürünün yoğunluk ve mekanik özellikleri etkilenebilir.

Proses değişkenleri ise sinterleme sıcaklığı, süresi, ısıtma ve soğutma hızı, sinterleme atmosferi ve basınç olarak sıralanabilir [27,28].

3.2 Sinterleme Aşamaları

Sinterleme genellikle partiküllerin birleşmesi ve porozitenin yok olması gibi fiziksel değişimlerin sırasıyla gerçekleşmesi ile meydana gelmektedir. Sinterleme aşamaları ve bu aşamalarda gerçekleşen önemli fiziksel değişimler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Başlangıç aşamasında, partiküllerin hareketi ile birbirine yakın taneler arasındaki temas noktaları artar ve bu şekilde boyun oluşumu sağlanır. Temas noktalarında yüzey enerjisi daha yüksek olduğu için bu bölgelerde malzeme taşınımı daha kolay gerçekleşmektedir.

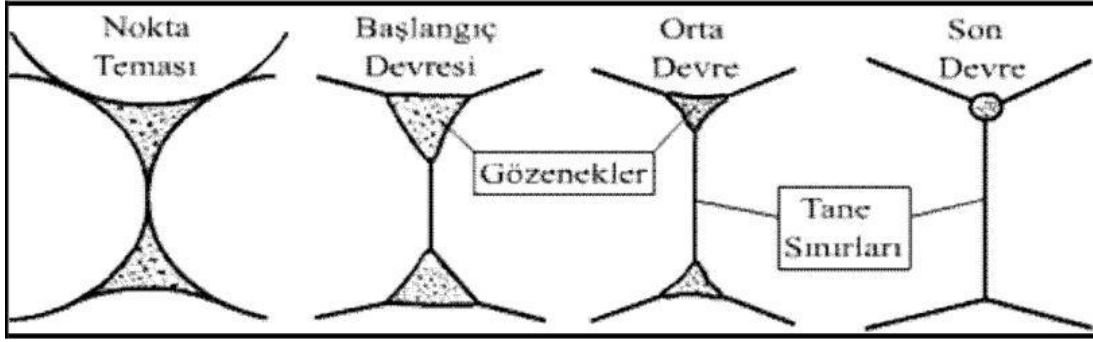
Sinterlemenin ikinci aşaması ara aşama olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada, daha önce partiküller arasında oluşan boyun bölgelerinde ve boyutlarında artış meydana gelmekte, porozite azalmakta ve partiküller birbirlerine daha da yakınlaşmaktadır. Bu da malzemede azalan porozite miktarı ile doğru orantılı olarak çekilmenin artmasına neden olmaktadır. Genellikle sinterleme esnasında en çok çekilme görülen aşama bu aşamadır.

Çizelge 3.1 : Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler [27].

Sinterleme Aşamaları	Fiziksel Değişimler
1. Aşama (Başlangıç Aşaması)	Partiküllerin yeniden düzenlenmesi Partiküller arası boyun oluşumu
2. Aşama (Ara Aşama)	Boyun bölgesinin gelişimi Tane büyümesi Yüksek oranda çekilme Devamlı porların oluşumu
3. Aşama (Son Aşama)	Tane büyümesinin devam etmesi Devamsız porların oluşumu Tane sınırı porlarının eliminasyonu

Son aşama porların tamamen kapanması ve tane büyümesi ile ilgilidir. Bu aşamada, partiküller arasında kalan porlar, tane sınırlarındaki difüzyon ile kapanmaktadır. Tane sınırlarının hareketi ve kontrollü tane büyümesi porların kapanmasına yardım etmektedir. Eğer tane büyümesi çok hızlı gerçekleşirse tane sınırları daha çabuk hareket etmekte ve taneler arasında izole olmuş porlar kalmaktadır. Tane büyümesinin devam etmesi durumunda, porların eliminasyonu, porlar tane sınırlarından uzaklaşacağı için imkânsız olacaktır .

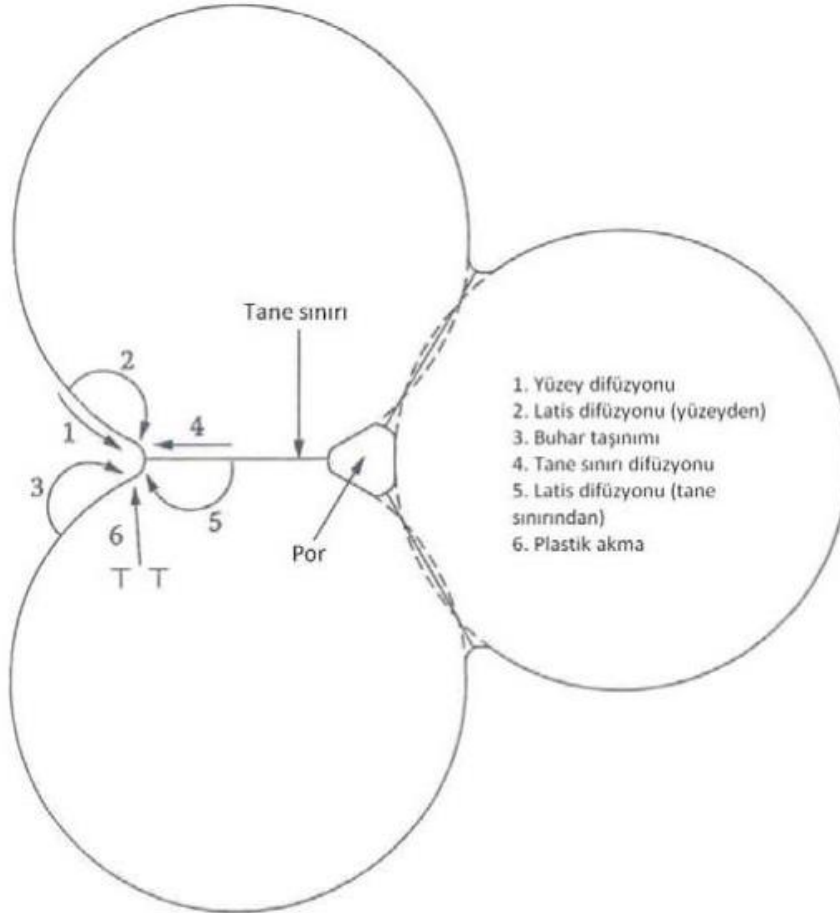
İyi bir sinterleme için, hızlı tane büyümesi aşamaları da dahil, gözeneklerin tane sınırı ile bağlantılı olması gereklidir. Sinterleme esnasında gözenek hacmi azalır ve gözenekler düzgünleşir. Gözenek küreselleşmesi meydana gelirken gözeneklerin yerini tane sınırları alır. Sinterleme esnasında gözenek yapısındaki değişikliklerin kavramsal gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir [27].



Şekil 3.3 : Sinterlenme kademeleri [29].

3.3 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme prosesinde yoğun yapının oluşumu farklı yöntemler kullanılarak birçok farklı mekanizma ile meydana gelmektedir. Sıcaklık, basınç, atmosfer, süre gibi üretim koşulları ve saflık, tane boyut dağılımı, tane şekli, yüzey alanı gibi kullanılan hammaddenin özellikleri gibi faktörler sinterleme işleminin hangi yöntem ve mekanizma ile gerçekleşeceğini belirler.



Şekil 3.4 : Çok kristalli malzemelerde sinterleme mekanizmaları [27].

Çok kristalli malzemelerin sinterlenmesi temel olarak altı farklı mekanizma ile kontrol edilmektedir. Bu mekanizmalar; yüzey difüzyonu, yüzeyden boyun bölgesine latis difüzyonu, buhar taşınımı, tane sınırı difüzyonu, latis difüzyonu ve plastik akmadır. Bu altı mekanizmadan tümünde partiküller arası boyun oluşumu ve bağlanması görülmektedir. Böylelikle sinterleme esnasında toz kompaktının mukavemeti artmaktadır. Seramikleri kapsayan çok kristalli malzemelerin sinterlenme mekanizmaları birbirine temas eden üç tane için şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

1, 2 ve 3 ile gösterilen mekanizmalarda yoğunlaşma olmadan boyun oluşumu gerçekleşmektedir. 4 ve 5 ile gösterilen mekanizmalar da tane sınırlarında gerçekleşerek boyun oluşumu ile sonuçlanır ve yoğunlaşma olur. Dislokasyon hareketi ile gerçekleşen plastik akma (6) ise boyun oluşumu ve yoğunlaşma ile sonuçlanır ancak bu mekanizma genellikle metallerin sinterlenmesinde etkindir [13].

Sinterleme türleri ise gaz faz sinterlemesi, katı hal sinterlemesi, sıvı faz sinterlemesi ve reaktif sinterleme olmak üzere 4 çeşittir. Çizelge 3.2'de sinterleme türleri ve bu türlere ait malzeme taşınım mekanizmaları ve sinterleme için itici güçleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Sinterleme türleri [28].

Sinterleme Türü	Malzeme Taşınım Mekanizması	Sinterleme İçin İtici Güç
Gaz faz sinterlemesi	Buharlaşıma-yoğunlaşma	Güç buhar basıncı farklılığı
Katı faz sinterlemesi	Difüzyon	Serbest enerji ve/veya kimyasal potansiyeldeki değişim
Sıvı faz sinterlemesi	Vizkoz akış, difüzyon	Kapiler basınç, yüzey gerilimi
Reaktif sıvı sinterlemesi	Viskoz akış, çözelti-çökelme	Kapiler basınç, yüzey gerilimi

3.3.1 Katı faz sinterlenmesi

Katı faz sinterlemesinde, boyun bölgesi ile tane yüzeyi arasında oluşan enerji azalması itici güç olarak kullanılmaktadır. Difüzyonla malzeme geçişini içeren işlemin kolaylaştırılması için yüksek sıcaklıklarda sinterleme gerçekleştirilir. Sinterleme prosesi sırasında sıvı faz oluşumu gerçekleşmez ve difüzyon katı halde gerçekleşirken yoğunluk artışı da sağlanmış olur.

Katı faz sinterlemesi prosesinde taneler arasındaki birleşmenin gerçekleşmesi için, toz partiküller arasında boyun oluşumunun sağlandığı ilk aşamayı takip eden ikinci aşamada, oluşan boyunun büyümesi ve gözeneklerin kapanması ile küresel şekilli gözenek oluşumu sağlanır. Bu aşamayı takiben gerçekleşen yoğunlaşma ile birlikte küçülen gözeneklerle, sonlanma aşamasında partiküllerin tamamen birleşmesi gerçekleşir ve sinterleme prosesi sona erer.

Sinterleme prosesi sırasında boyun bölgesinde oluşan gerilme gradyanı, küçük bir boyun bölgesinde dahi büyük olarak karşımıza çıkabilir. Partikül boyutlarından çok daha küçük boyutta olan boyun bölgesinde, bölge olarak dış bükeyden iç bükeye doğru gerçekleşmesi beklenen difüzyona itici gücü gerilme gradyanı oluşturur. Bu proses sonucunda, boyun bölgesini doldurmak için daha düşük sayıda atoma ihtiyaç duyan küçük partikül boyutuna sahip katılar daha düşük sıcaklıkta sinterlenirler. Bu durumda atomların hareket mesafesi daha kısa ve gerilme gradyanı da daha büyük olduğundan, küçük partiküllü katıların sinterlenmesi daha hızlı gerçekleşir.

Atom hareketinin gözlemlenemediği katı faz sinterlenmesi esnasında, hacimde meydana gelen değişimler ile proses izlenir. Hacim değişimi örneklerinden biri, sinterleme prosesinin temellerinden olan boyun büyümesi ve oranıdır. Yaygın olarak kullanılan bir başka sinterleme prosesi izleme yöntemi de proses sürecinde gerçekleşen yoğunluk artışı, çekilme ve gözenek azalması gibi parametrelere bağlı olan boyuttaki değişimlerdir [13].

3.3.2 Sıvı faz sinterlenmesi

Sıvı faz sinterlemesinde, sinterlenme hızını büyük oranda arttırmak, tanelerin birbirine bağlandığı ve hızlı difüzyonun gerçekleştiği bölgeyi oluşturan, sıvı faz oluşumuna bağlıdır. Bu amaç doğrultusunda, toz karışımı preslendikten sonra, karışımı oluşturan bileşenlerden en az birisinin ergime sıcaklığının üzerine sinterleme sıcaklığının çıkarılması ile sıvı faz oluşumu gerçekleştirilir. Oluşan sıvı faz, toz karışımındaki katı taneleri ıslatır ve katı taneler arasında yer alan ince kanallarda yüksek basınç oluşur. Miktarı %20'yi geçmeyen sıvı fazın oluşturulmasındaki amaç, oldukça yüksek yoğunluklara ulaşmaktır. Sıvı faz sinterlenmesinin gerçekleştirildiği koşullarda, partiküllerin tane sınırlarındaki hareket kolaylaşmış olur ve yoğunlaşma oldukça hızlı gerçekleşir. Sıvı faz sinterlemesi sonucunda ulaşılan metalurjik yapı ile geliştirilmiş mekanik özellikler elde edilirler.

Sıvı faz sinterlemesi, üç aşamada gerçekleşmektedir. Tekrar düzenleme veya sıvı akış olarak adlandırılan birinci aşamada, partiküller sıvı faz içerisinde önemli ölçüde hareket etmektedir. Partiküllerdeki hareketlilik, tekrar düzenlenmeyi ve tüm kütlenin densifikasyonunu sağlamaktadır. Bu aşamada gerçekleşen densifikasyon, her durumda oldukça çabuk bir şekilde meydana gelebilir. Katı/sıvı faz taşınımı ya da fazların birbirleri içinde çözünürlüğü birinci aşamada hiçbir rol oynamamaktadır. Yüzey enerji ve gerilimleri vasıtasıyla meydana gelen itici kuvvetin oluşması için sıvı fazın katı fazı ıslatması sağlanmalıdır.

Çözünme ve tekrar çökelme olarak isimlendirilen ikinci aşama, sadece katı fazın sıvı faz içinde sınırlı bir çözünürlüğü olması koşulunda gerçekleşir. Bu aşamada da yoğunlaşma gerçekleşir ancak yoğunlaşma hızı birinci aşamadan düşüktür. Katı fazın partikül boyutu küçüldükçe, sıvı faz içerisinde katı fazın çözünürlüğü artar ve bunun sonucunda büyük partiküller giderek büyüyerek yuvarlak bir form alırken, küçük partiküller de çözünerek yok olur. Malzeme taşınımı da sıvı faz içerisinde difüzyonla hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Katı faz bağlanması olarak adlandırılan üçüncü aşamada, katı faza ait partiküllerin sıvı faz tarafından ıslatılması tamamlanmamışsa birbirlerine temasları meydana gelir. Katı fazın iskelet oluşumuna yol açabilecek olan bu durum, sinterleme evresinin ilk zamanlarında gerçekleşirse, tekrar düzenleme aşamasının oluşmasını engeller ve hızlı yoğunlaşmayı önler. Sıvı faz katı fazı ıslatamazsa, sinterlenen parçanın dışında kalabilir ve sinterlenmiş parça üzerinde damlacık olarak gözlemlenebilir. Sinterleme sıcaklığında sıvı, katı içerisinde çözünür ve sıvı faz miktarı maksimum çözünürlüğün altında ise, sıvı faz tükenir. Sıvı fazın tükenmesi çabuk bir şekilde meydana gelir ise, gerçek sıvı faz sinterlemesi veya densifikasyon gerçekleşmez, ancak sıvı fazın katı fazı ıslatmasının tamamlanmasıyla, sinterleme işlemi sona erer [13,27].

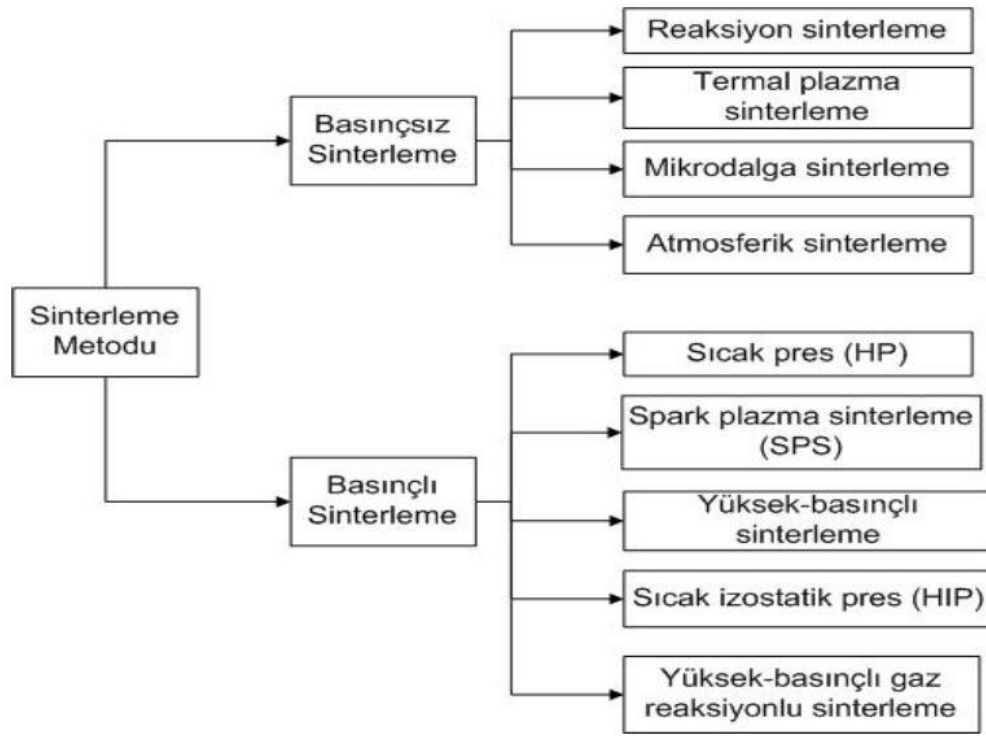
3.4 Sinterleme Metotları

Sinterleme metodları, genel olarak basınçlı ve basınçsız sinterleme olmak üzere 2 gruba ayrılır.

Toz metalurjisi yöntemlerine, gelişen teknoloji ile birlikte farklı yöntemler eklenmiştir. Sinterleme sırasında basınç kullanımının önemi keşfedildikten sonra

sinterlenme işlemleri sıcak pres, izostatik pres, sıcak izostatik pres ve spark plazma sinterleme gibi metotlar kullanılarak yapılmıştır.

Bu çalışmada da üretim SPS Yöntemi ile yapılmıştır. SPS cihazı ile üretimle yüksek relatif yoğunluklara ulaşılması ve dolayısıyla porsuz malzemelerin üretimi, mekanik özelliklerde etkin rol üstlenen tane boyutunun kontrolü ve üretim sırasında malzeme içerisinde oluşacak safsızlıkların giderilmesi gibi avantajlar sağlamıştır. Şekil 3.5’de verilen şemada sinterleme yöntemleri ayrıntılı biçimde verilmiştir.



Şekil 3.5 : Sinterleme Metotları [28].

3.4.1 Basınç yardımlı sinterleme

Yoğunlaşmanın artırılması için dışarıdan basınç uygulanmaktadır. Uygulanan basınç toz partiküllerinin arasındaki temas basıncını artırır ve sinterlenme için gerekli itici gücü oluşturur.

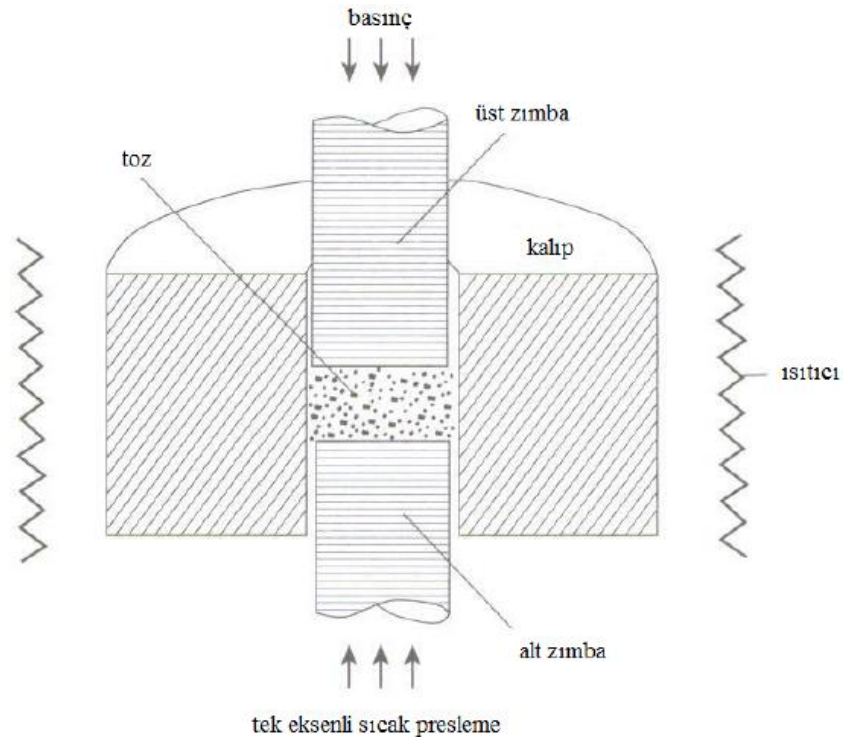
3.4.1.1 Sıcak presleme (HP)

Sıcak presleme, gerilme destekli yoğunlaşmanın bir ifadesidir. Kalıpta yapılan sıkıştırmaya benzer bir şekilde, sıcak presleme tek eksenli sıkıştırma uygulanarak bir kalıp içerisinde yapılır.

Sıcak presleme sırasında ilk yoğunlaşma, parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve parçacık temas noktalarındaki plastik akış ile olur. Etkili gerilme kendiliğinden akma gerilmesinin altına düştüğünde, daha fazla yoğunlaşma tane sınırı ve hacim yayılım oranlarına bağlıdır. Sıcaklık kritik bir faktördür ve küçük tane boyutları yoğunlaşmaya yardımcı olur. Sıcak presleme döngüleri, kalıpla sıkıştırmaya oranla daha yavaştır. Büyük ısıl kütlelerden dolayı döngü zamanı saatler ile ölçülür. En yüksek sıcaklık kalıp malzemesine bağlıdır ve 2200 °C'ye kadar olabilir. Uygulanan en yüksek basınç ise 50 MPa'a kadar çıkar. Parçanın kirlenmesini azaltmak için çoğunlukla işlem ortamı vakum seçilir.

3.4.1.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Basıncı tek eksen üzerinde uygulayan sıcak presleme ve kıvılcımlı sinterlemenin tersine, sıcak izostatik presleme basıncı bütün yönlerden aynı anda uygular. Bu daha az parçacık-parçacık kayması oluşturur. Tam yoğunluk sağlanması durumunda dahi, malzeme özelliklerini olumsuz etkileyebilecek parçacıkların yapı içerisinde kalmaları söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, sıkıştırılan parçanın yüzeyi sıkıştırma ortamından kirlendiği için, sıcak izostatik presleme sonrası bu kirliliklerin kimyasal çözme, talaş kaldırma ve aşındırma ile giderilmesi gerekmektedir. Bu işlem HIP'in maliyetini artırır [13]. HIP sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



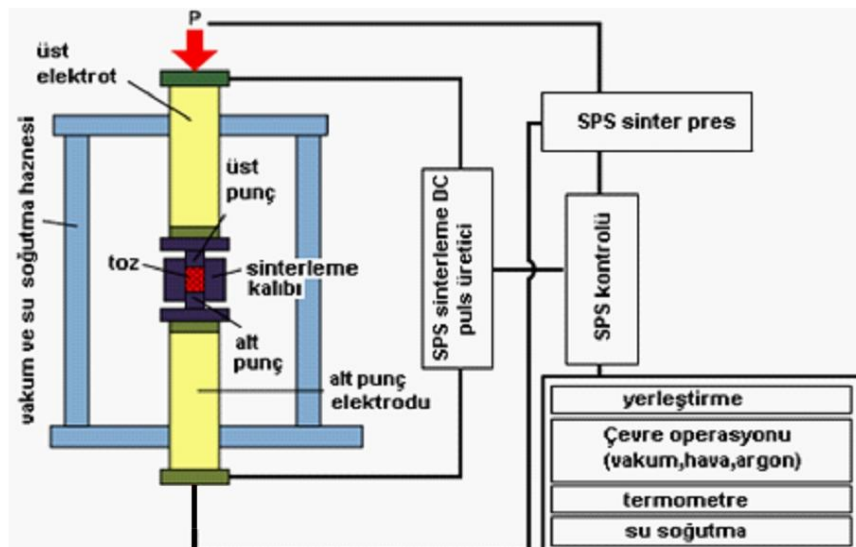
Şekil 3.6 : Sıcak izostatik presleme [27].

Sıcak izostatik preslemede tozun doğrudan sıkıştırılabilmesi için, gaz sızdırmaz esnek bir kap içerisine konulması gerekir. Kap, sıkıştırma sıcaklığında yumuşak ve deforme edilebilir cam, çelik, paslanmaz çelik, titanyum veya tantalyum gibi herhangi bir malzemeden yapılabilir. HIP'ten önce, kap toz ile doldurulur ve uçucu kirlilikleri uzaklaştırmak için vakum altında ısıtılır. Vakum ve gaz alma işleminden sonra kap sızdırmaz bir şekilde kapatılır. Tozdaki gazın uygun şekilde alınamaması gözeneklere yol açar. HIP'ten sonra parça yüksek sıcaklığa maruz kaldığında daha önce kapanmış içi gaz dolu gözenekler yeniden oluşur [13].

3.4.1.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

Spark Plazma Sinterleme günümüzdeki kullanımına benzer bir şekilde ilk olarak 1989 yılında yüksek darbeli akım ile ayarlanılabilir düşük ve yüksek basınçlarda çalışmaya başlamış bir sistemdir. Geleneksel yöntemlere göre daha yeni olan bu sistem yüksek akım değerleri ile çalışabilmektedir. Bu özelliği de sinterleme sıcaklığına kolay çıkılmasını ve sinterlenme sıcaklığında bekleme süresinin ayarlanabilmesi ile tane boyutu kontrolü ve dolayısıyla mekanik özelliklerde optimizasyonu sağlar.

Şekil 3.7'de SPS sisteminin şematik görüntüsü verilmiştir. Üretimi yapılacak toz malzeme, kalıp içerisine konularak sistem içerisine yerleştirilir. Sistem, sinterlemenin gerçekleştiği oda (chamber), kontrol panelleri ve dış ünitelerden oluşmaktadır.



Şekil 3.7 : Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görüntüsü [27].

Sinterlenmenin gerçekleştiği oda, alt ve st elektrotlar, bu elektrotlardan kalıba iletimi sağlayan alt ve st ara parçalar (spacer), alt ve st punç ile kalıptan oluşur. Kalıp içerisine yerleştirilen toz alt ve st punçlar ile sabitlenir. Sinterleme darbeleri doğru akım ile gerçekleştirilir.

Doğru akım, doğrudan grafit kalıba ve numune üzerine uygulanır ve kalıp doğrudan ısıtma direnci gibi davranır. Numune zerine gönderilen akım, hızlı bir yoğunlaşmaya sebep olan, toz taneleri arasında kısa devreler, arklar, kıvılcımlar ve oluşumu konusunda çeşitli fikir ayrılıklarının olduğu plazmaları oluşturur. Bu itici gler sayesinde sinterleme gerçekleşir ve ardından sistem su yardımıyla soğutulur.

Kontrol panelleri SPS sistemi ile bilgisayar arasındaki bağlantıyı oluşurmakta ve anlık olarak akım, voltaj, sıcaklık, basınç, yer değiştirme, vakum, çeşitli soğutma suları sıcaklıkları değerlerini vermektedir.

Soğutma sistemi, optik pirometre ve evre atmosferlerini oluşturan gazlar dış üniteye dahil parçalardır. Soğutma, sistem için oldukça önemlidir, çünkü darbeli doğru akım mantığı ile alışan SPS çok kısa sürelerde yüksek sıcaklıklara çıkabilmektedir. Örneğin refrakter metallerden ergime noktası 2620 C olan Molibdenin sinterlenmesi sırasında 1600 C ye 100 C/dk hız ile 16 dakikada çıkılmaktadır. Kısa sürede yüksek sıcaklığa çıkıldıktan sonra sistemin emniyetli bir şekilde çalışması için dengeli ve kontrollü bir şekilde soğutulması gerekir. SPS sistemi içerisinde sıcaklığa en çok maruz kalan ve sinterleme sırasında oldukça önemli olan alt ve st elektrot gibi parçaların termokupller yardımı ile sıcaklıkları tayin edilir.

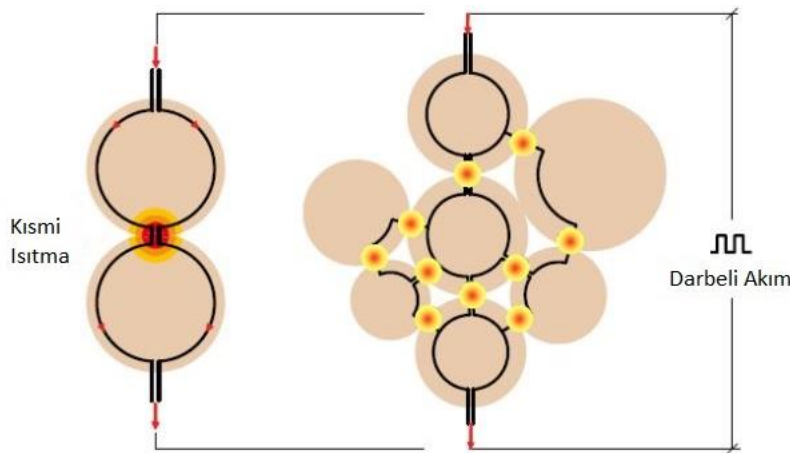
Optik pirometre kalıbın sıcaklığını ölçmek için kullanılan termal bir kameradır. Sıcaklık lm, kalıbın renk değişimi ile tespit edilir. Fakat optik pirometre üretilen numunenin renk değişimini değil de, kalıbın renk değişimini tespit ettiği için aslında kalıbın sıcaklığını ölçmektedir. Bu olay hakkında Wang ve Fu'nun yaptıkları çalışmada optik pirometre ile ölçülen sıcaklığın aslında sinterlemenin gerçekleştiği kalıp içerisindeki sıcaklıktan yaklaşık olarak 200 C kadar düşük olduğu belirtilmiştir [30]. Dobedoe ve Wst yaptıkları çalışmada ise ölçülen ve gerçek sıcaklık farkının kalıp malzemesinden, kalıp büyüklüğüne, numunenin ısıl iletkenlik katsayısından elektrik iletkenliğine kadar farklı değişkenlere bağlı olduğu belirtilmiştir ve 1500 C de bu farkın 350 C'ye kadar çıkabileceği matematiksel bir modellemeyle tespit edilmiştir [31].

Sinterleme sırasında vakum atmosferi kullanılabildiği gibi çevre atmosferi olarak inert argon ve azot gazları da kullanılabilir.

SPS sisteminde açık-kapalı (on-off) darbeli doğru akım kullanılması ile spark plazma, spark darbe basıncı (spark impact pressure), Joule ısınma (Joule heating) ve elektrik alan difüzyon etkisi oluşturulmaktadır. SPS prosesinde toz partiküllerinin yüzeyleri, darbeli doğru akım kullanılmayan geleneksel sinterleme proseslerine oranla daha kolay aktif hale gelmektedir. Mikro ve makro düzeyde malzeme taşınımı kolaylaştığı için düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde yoğun yapıda malzeme elde edilmesi mümkündür.

Doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) güç kaynağı kullanılan sinterleme sistemlerinde, sinterleme için gerekli itici güç, güç kaynağı (I^2R) tarafından oluşturulan Joule ısınması ve uygulanan basıncın etkisiyle malzemede oluşan plastik deformasyondur (plastic flow). SPS prosesinde ise açık-kapalı darbeli doğru akım ve voltaj, özel bir güç kaynağı tarafından toz partiküllerine uygulanır.

Geleneksel sinterleme yöntemlerinde numune, ısıtıcı dirençler ısındıktan sonra, fırın içerisinde dışarı yayılan ısı ile ısınmaktadır; fakat SPS sisteminde herhangi bir ısıtıcı direnç yoktur. Üretilcek malzeme direnç görevi görür; böylece üst elektrottan gelen akım alt elektrota gitmeye çalışarak tozlar arasında ark oluşturur. Bu olay da sinterleme için itici güç oluşturur. Şekil 3.8’de gösterildiği üzere darbeli akım; geleneksel yöntemlerde olan dolaylı kısmi ısıtmaya göre tozların birbirine boyun oluşumu ile temas etmesi ve bu bağların sağlamlaşması sinterlemenin daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlar.



Şekil 3.8 : Darbeli doğru akımın ve dolaylı kısmi ısıtmanın malzeme üzerindeki farklarının şematik olarak gösterimi [27].

Doğru akım, malzeme ve kalıbın üzerinden geçtiği için kalıp da elektrik akımına karşı dirençli olması gerekir. Aynı zamanda çıkılan yüksek sıcaklıklara karşı da dayanıklı olması gerekmektedir. Bu iki ihtiyaç göz önüne alındığında elektrik iletkenliği iyi olan ısıya karşı dayanım gösteren grafit, genel olarak SPS sisteminde kalıp malzemesi olarak seçilir.

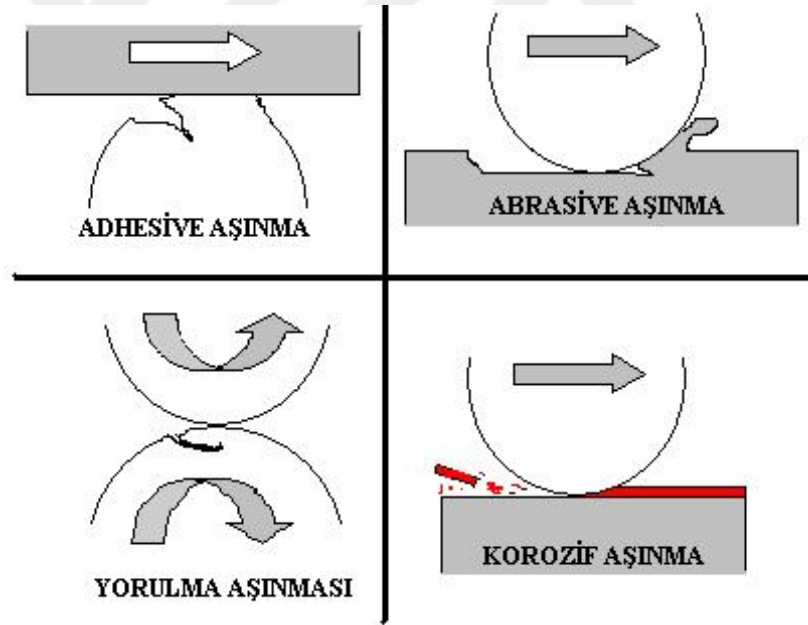
Sinterleme esnasında kalıba basınç uygulamanın prosese faydalı olduğu saptanmıştır. SPS sisteminde sinterlemenin olduğu odada elektrotlar hidrolikler yardımıyla tek eksen üzerinde hareket etmektedir. Alt ve üst ara parçalar ve kalıp, elektrotlar arasında yerleştirilerek sıkıştırılabilir ve 40-80 MPa arasında preslenebilir. Hidroliklerin tek eksenli çalışması, tek eksenle çalışan sıcak prese oldukça benzemektedir.





4. AŞINMA VE AŞINMA TÜRLERİ

Aşınma mekanizmaları, genel olarak sürtünme esnasında meydana gelen değişikliklere bağlı olarak tanımlanmaktadır. Aşınma, aşınan malzemenin miktarı ve aşınma yüzeyinin durumu ile değerlendirilmektedir. Aşınmanın derecesini tanımlamak için aşınma oranı ve aşınma katsayı değerlerinin bilinmesi gerekir. Aşınma oranı, her bir aşınma mesafesi ve aşınma yüklemesi için aşınma şiddeti olarak tarif edilirken, aşınma katsayısı ise belirli aşınma oranı ve aşınan malzemenin sertliği ile tarif edilebilir. Aşınma tipleri ise temel olarak dört farklı grupta incelenir; adhesiv aşınma, abrasiv aşınma, yorulma aşınması ve korozif aşınma. Bu aşınma tipleri şematik olarak Şekil 4.1’te görülmektedir.

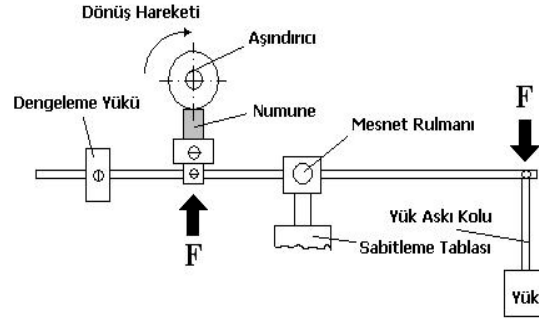


Şekil 4.1: Dört aşınma tipinin şematik gösterimi [32].

4.1 Adhesiv Aşınma

Plastik temas altındaki iki yüzeyin temas ara yüzeyinde göreceli kayma direnci için yeterli yapışkan gücüne sahip olmasıyla, geniş plastik deformasyonun sıkıştırma ve kırılma altında temas bölgesi içinde ortaya çıkmasıyla aşınma meydana gelmektedir. Temas bölgesi içerisinde gerçekleşen bu geniş deformasyon, bir çatlamanın

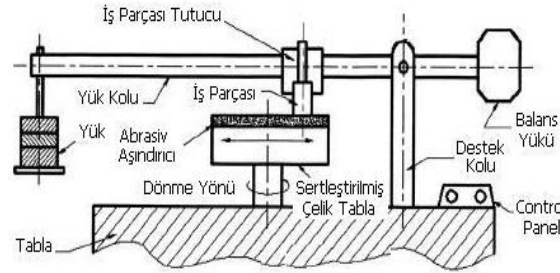
başlamasına sebep olmaktadır. Temas ara yüzeyinde çatlak uzadığında, aşınan parça, yapışkan transferinin tamamlanmasıyla şekillenmektedir. Temas ara yüzeyinde yeterli yapışma meydana geldiğinde ortaya çıkan bu aşınma tipi adhesiv aşınma olarak adlandırılmaktadır [32]. Şekil 4.2’te adhesiv aşınma sistemi görülmektedir.



Şekil 4.2 : Adhesiv aşınma sistemi [32].

4.2 Abrasif Aşınma

İki yüzey arasındaki temas ara yüzeyi eğri ya da eğimli bir temasa sahipse, aşınma bu kayma içerisinde gerçekleşir. Abrasif aşınma, sert partiküllerin veya sert çıkıntılarının katı bir yüzey boyunca hareket etmesi ve karşı koymasından oluşur. Şekil 4.3’te abrasif aşınma sistemi görülmektedir.



Şekil 4.3 : Abrasif aşınma sistemi [32].

4.3 Yorulma Aşınması

İki parça arasındaki temasın tekrar edilen dönüşleri, aşınma parçalarının meydana gelmesi açısından adhesiv ve abrasif aşınma için gerekli olmamaktadır. Fakat yorulma aşınmasında, aşınma parçalarının meydana gelmesi için esas olan temas tekrarlarının belirli miktarlarının olduğu yerlerdeki aşınmanın diğer durumları mevcuttur. Bu şekildeki temas dönüşleri sonrası meydana gelen aşınma, yorulma aşınması olarak isimlendirilmektedir [32].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

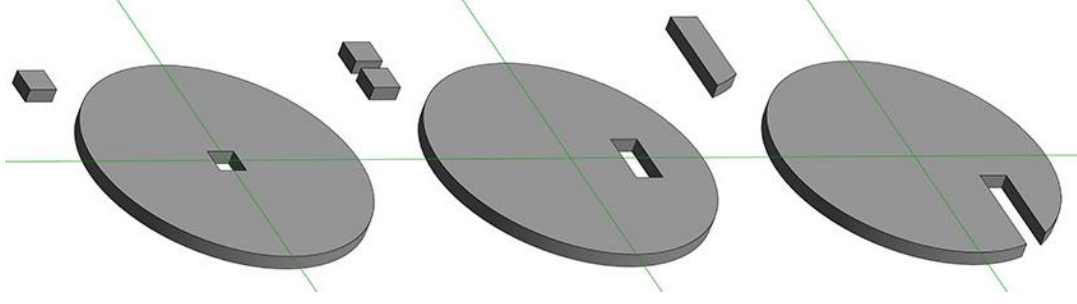
Deneysel çalışmalar 3 kademedan oluşmaktadır. Bu kademeler; toz özelliklerinin belirlenmesi, üretim ve densifikasyon özelliklerinin, mekanik özelliklerinin ve aşınma davranışlarının karakterizasyonudur.

Molibden tozlarının morfolojisi, partikül boyut dağılımı ve faz analizi gibi bilgileri üretim öncesi karakterize edilerek sinterleme işlemi sonrasında elde edilen numuneler üzerindeki etkileri tespit edilmiştir.

Numune üretimleri spark plazma sinterleme yöntemi ile gerçekleştirilmiş, 50 mm çapa ve 4 mm kalınlığa sahip disk şeklinde numune üretimi hedeflenmiştir. Sinterleme işlemi için optimizasyon çalışmaları 1650-1735 °C arası sıcaklıkta, 180, 360 ve 540 saniye bekleme sürelerinde ve 40 MPa sinterleme basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sırasında, akım manuel olarak arttırılmış ve çekilme eğrisinin sabit hale geldiği sıcaklıklarda sinterleme için önceden belirlenen süre boyunca beklenerek sinterleme işlemi tamamlanmıştır.

Sinterleme sonucu elde edilen molibden esaslı 50 mm çaplı disk numunelerden, üretim prosesinin homojenizasyonunu incelemek amacıyla 4 farklı bölgeden numune alınmıştır. Bu numuneler disklerin merkezinden, merkezin 5 mm dışından ve dış cidarından alınmış bölgeleri temsil etmektedir (Şekil 5.1). Bu inceleme çalışmanın özgün yönünü ortaya çıkarmaktadır, çünkü literatürde yapılan SPS çalışmalarında farklı bölgelerden alınmış numunelere ait herhangi bir karakterizasyon çalışması yer almamaktadır.

Üretilen numunelerin yoğunlaşma davranışları incelenmiş, relatif yoğunluk değerleri hesaplanmış, tane boyutu ölçülmüş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, süre ve basınç gibi değişken sinterleme parametrelerinin numuneler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Mekanik olarak Vickers sertlik değerleri belirlenmiştir.



Şekil 5.1 : Numunelerden alınan örneklerin pozisyonları.

5.1 Toz Özelliklerinin Belirlenmesi

Yüksek safiyete (%99,97) sahip molibden başlangıç tozu; X ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve partikül boyut analizi (PSD) ile karakterize edilmiştir. Bu analizler sonrasında tozun morfoloji ve boyut gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Üretim öncesi başlangıç tozu özelliklerinin sinterleme işlemi sonrasında elde edilen yapılar üzerindeki etkileri tespit edilmiştir.

5.1.1 XRD analizi

Tozun faz analizi Rigaku Miniflex X ışını kırınımı difraktometresi ile yapılmıştır. Faz analizi, Cu K α radyasyonu ile 2-90 derece arasında 2°/dk ile yapılmıştır. XRD analizinin gerçekleştirildiği cihaz Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 : Rigaku Miniflex X ışınları difraktometresi.

5.1.2 Partikül boyut analizi

Malvern Instruments Mastersizer 2000 Partikül boyut ölçüm cihazı ile partikül boyut ve boyut dağılımı ölçümleri yapılmıştır.

5.1.3 Mikroyapı karakterizasyonu

Mikroyapı karakterizasyonu JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Tarama elektron mikroskobundan alınan sonuçlar ile partikül boyut analizinden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Mikroyapı çalışmalarının gerçekleştirildiği cihaz Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 : JEOL JFM 7000 alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu.

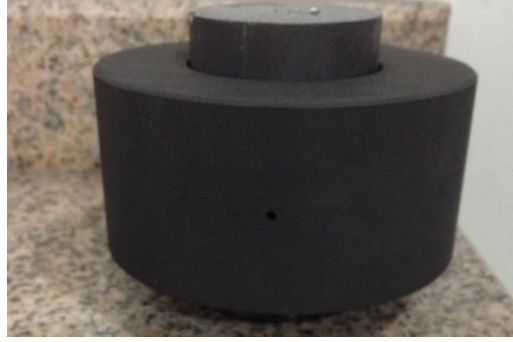
5.2 Molibdenin Sinterlenmesi

Sinterleme işlemi, SPS 7.40 MK VII, SPS Syntex Inc. Cihazı (Şekil 5.4) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4 : Numunelerin üretildiği SPS sistemi.

Numuneler, iç çapı 50 mm ve dış çapı 95 mm olan grafit kalıplar ve bu kalıpların eşi olan 50 mm çaplı punçlar kullanılarak üretilmiştir. Üretimlerin gerçekleştiği kalıplar Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5: SPS kalıbı.

Üretimlerin yapıldığı grafit kalıp, 4 mm yüksekliğinde ve 50 mm çapında disk şeklinde numuneler üretmek için tasarlanmıştır ve bu geometrideki numune için gerekli toz miktarı 108,4 gram olarak hesaplanmıştır.

Numune hazırlama esnasında kalıbın iç cidarı grafit kağıt ile sarılmış ve alt punç kalıba yerleştirilmiştir. Alt punç üzerine sinterlenecek saf molibden tozu dökülmeden önce, kalın ve ince olmak üzere 2 tane çapı 50 mm olan grafit kağıt punç üzerine yerleştirilmiştir. Kağıtlar hazır olduktan sonra kalıp içerisine 108,4 gram molibden tozu konulmuş, yüzeyinin tamamen düz olduğuna emin olunduktan sonra ince ve kalın grafit kağıtlar üzerine üst punç kalıba monte edilmiştir.

Punçlar eşit uzunlukta ayarlandıktan sonra el presi ile 10 MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. Isı kaybının en aza indirilmesi için hazırlanan kalıp sisteminin etrafı karbon battaniye ile sarılmıştır. Sıcaklık ölçümleri SPS cihazının vakum çemberi dışından pirometre ile yapılmıştır. Sinterleme esnasında çekilme miktarı, çekilme hızı, sıcaklık, vakum değeri, akım, voltaj ve basınç gibi parametrelerin kontrol edildiği program kullanılmıştır. Sinterleme işlemi süresince akım manuel olarak arttırılmış ve monitörden çekilme eğrisi sürekli olarak kontrol edilmiştir. Sinterleme oluşturan itici güç darbeleri doğru akım, 12 saniye açık 2 saniye kapalı (on-off) olarak belirlenmiştir.

Sinterleme işlemlerinin 1650, 1700 ve 1725 °C sıcaklıklar, 180, 360 ve 540 saniyelerde gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Bu deney planı ve kodlama sistemi Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelge 5.1'deki deneylere ek olarak tekrar deneyleri ve

literatürle bağlantılı olarak 1735 ve 1750 °C’de optimizasyon deneyleri yapılmış; fakat bu deneylerde kullanılan SPS sistemi ve grafit kalıplar nedeniyle olduğu düşünülen kısmi ergimelerin olduğu tespit edilmiştir. Dolayısı ile ergimelerin olduğu deney numunelerine karakterizasyon adımları uygulanmamış ve deney planından çıkarılmıştır.

Çizelge 5.1 : Üretilen numuneler ve değişen deney parametreleri.

Deney Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (s)
1650.3	1650	180
1650.6	1650	360
1650.9	1650	540
1700.3	1700	180
1700.6	1700	360
1700.9	1700	540
1725.3	1725	180
1725.6	1725	360
1725.9	1725	540

5.3 SPS ile Üretilen Molibdenin Karakterizasyonu

50 mm çapında üretilen molibden numunelerin densifikasyon davranışları incelenmiş, relatif yoğunluk, faz analizi, Vickers mikrosertlik ve oksidasyon direnci incelenmiş ve mikroyapı analizi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca 10 °C/dk ısıtma hızı ile 600, 700 ve 800 °C bekleme sıcaklıklarında 1 saat süreyle oksitlenen numunelerin oksidasyon davranışları incelenmiştir.

5.3.1 Numunelerin yoğunluk değerinin hesaplanması

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Eşitlik 5.1’de verilen Arşimet Prensibi’nden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho = \rho_{su} * W_s / (W_s - W_{sa}) \quad (5.1)$$

ρ : yoğunluk (g/cm³)

ρ_{su} : suyun yoğunluk değeri (g/cm³)

W_s : Sinterleme sonrası numune ağırlığı (g)

W_{sa} : Sinterleme sonrası numunenin suda asılı ağırlığı (g)

Şekil 5.6'da verilen Precisa XB 220A marka yoğunluk ölçüm cihazında ölçülen yoğunluk değerleri, molibdenin teorik yoğunluk değerine oranlanmış ve relatif yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.6: Precisa XB 220A yoğunluk ölçüm cihazı.

5.3.2 Numunelerin sinterlenme davranışlarının belirlenmesi

Sinterlenen numunelerin, çekilme miktarı, çekilme hızı, sıcaklık, vakum değeri, akım, voltaj ve basınç gibi değerleri sinterleme prosesinin takibi için cihaza bağlı bir monitörden takip edilmiştir. Sıcaklık değişimi optik pirometre ile ölçülmüştür. Çekilme davranışı sinterleme prosesi süresince punçlar arası mesafe monitörlenerek takip edilmiştir. Proses sonunda bu veriler toplanıp her numunenin sıcaklık-yer değiştirme grafikleri çizilmiştir. Numunelerin sinterleme koşullarına göre çekilme eğrilerinde çeşitli farklılıklar vardır. Bu farklılıklardan yola çıkılarak deneyler arasındaki farklar ve bağlantılar tespit edilmiştir. Ayrıca sinterlenen numunelerin yoğunlukları ve sinterleme davranışları arasındaki ilişki incelenmiştir.

5.3.3 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu

Mikroyapı karakterizasyonu, Şekil 5.3'te verilen JEOL JSM 7000 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen numuneler; kesme, bakalite alınma, parlatma gibi metalografi için numune hazırlama işlemlerinden geçirilmiştir. Üretilen numunelerin SEM analizleri tane boyutunu belirlenmiştir. Enerji dağılım spektrometresi (EDS) kullanılarak sinterlenen fazın elementel kompozisyonu incelenmiştir.

5.3.4 Numunelerin tane boyutu ölçümü

Tane boyutu ölçümü Leica DMRX Optik Mikroskobu ve JEOL JSM 7000 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Parlatılmış numunelere ASTM e112-13 standardına uygun olarak lineer kesişme (linear interception) metodu kullanılmıştır.

5.3.5 Numunelerin sertlik ölçümü

Sertlik ölçümü Şekil 5.7'de verilen Leica VH-MOT cihazı ile yapılmıştır. Sertlik ölçümü sırasında 500 gf (4,9 N) yük 12 saniye boyunca uygulanmıştır. Elde edilen Vickers sertlik değerleri GPa'a çevrilmiştir. Her bir numune için 10 ölçüm alınmış ve ortalama değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır.



Şekil 5.7: Leica VH-MOT mikrosertlik cihazı.

5.3.6 Numunelerin aşınma davranışlarının ölçümü

Aşınma davranışları, Şekil 5.8’de verilen, Tribometer CSM Instruments cihazı ile ball-on disk yöntemi ile yapılmıştır. Aşınma davranışlarının ölçümü esnasında 2N ve 4N yükler 50 metre kayma mesafesi boyunca uygulanmıştır. Test için kullanılan numuneler 15mm X 15 mm X 40 mm boyutlarındadır. Oda sıcaklığında 5000 çevrim boyunca gerçekleştirilen işlem için aşındırıcı olarak 10 mm çapında alüminyum topraklar kullanılmıştır. Üç boyutlu derinlik profilleri ise WYKO NT 1100 Optical Profiling System, Veeco cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



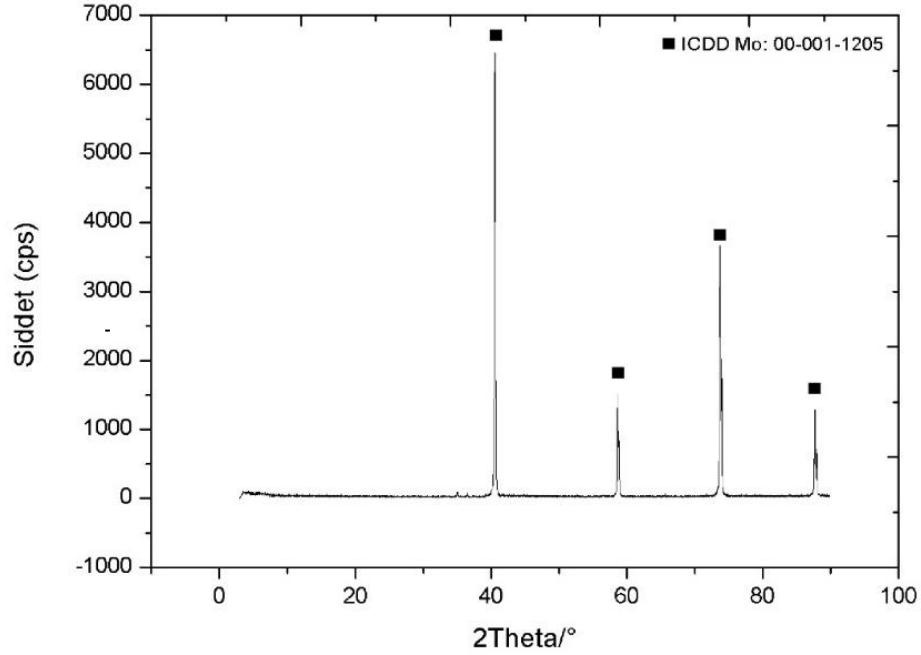
Şekil 5.8: Tribometer CSM Instruments aşınma testi cihazı.

6. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Toz Özelliklerinin Belirlenmesi

6.1.1 X ışını difraksiyonu (XRD)

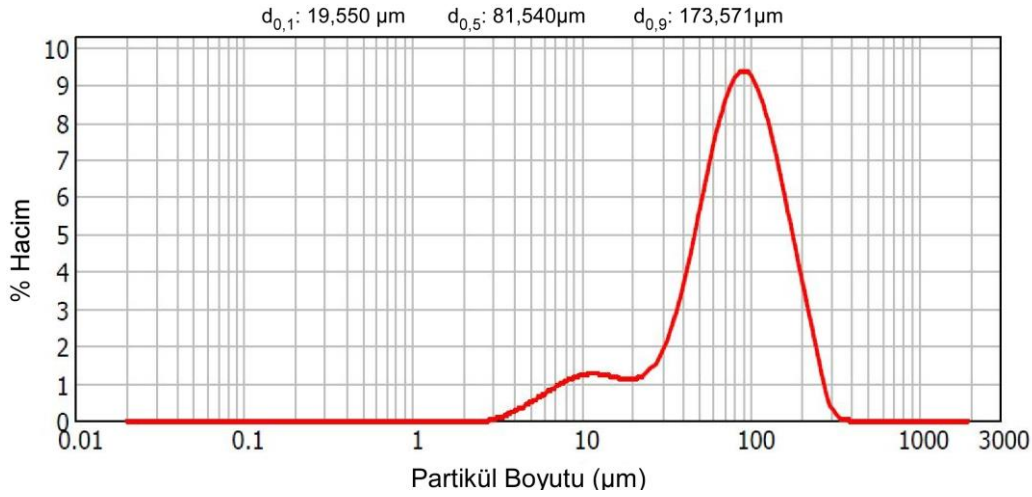
Saf Molibden başlangıç tozuna ait XRD diyagramı Şekil 6.1’de verilmiştir. XRD analizi sonucunda tozun ICDD 00-001-1205 kart numaralı molibden fazı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.1 : Molibden tozuna ait XRD diyagramı.

6.1.2 Partikül boyut analizi (PSD)

Üretimlerden önce tozlarının partikül boyutu ve boyut dağılımı ölçülmüştür. Partikül boyut dağılım sonuçları Şekil 6.2’te verilmiştir.



Şekil 6.2 : Molibden tozlarına ait partikül boyut sonuçları.

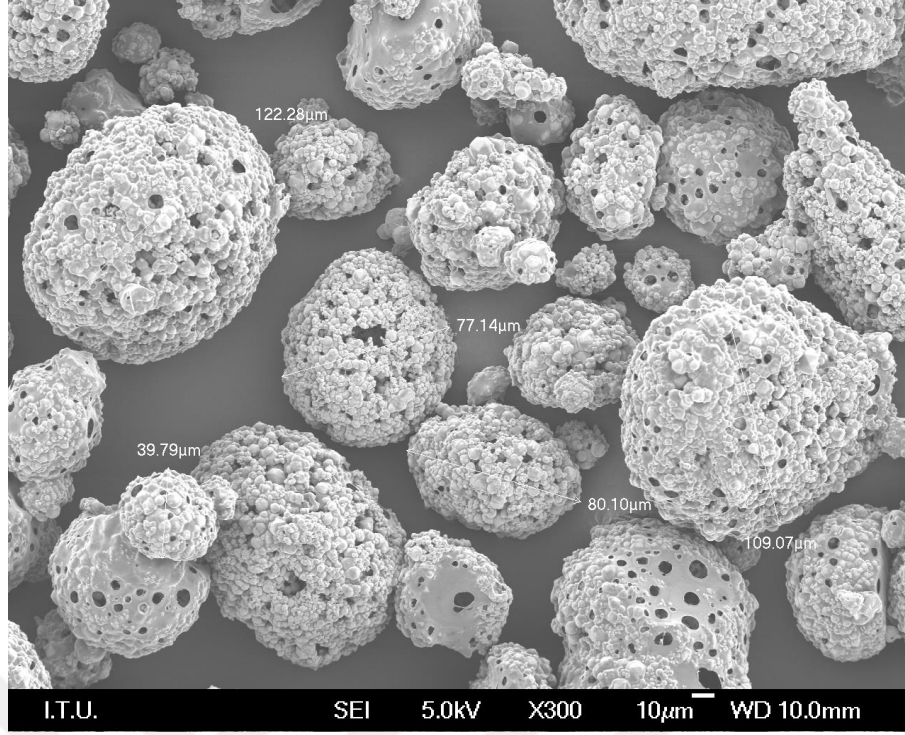
Yapılan ölçümlerde, saf molibden başlangıç tozlarının %10'unun ortalama partikül boyutunun, 19,550 μm dan küçük olduğu, %50'sinin 81,540 μm 'den küçük olduğu ve %90'ının 173,571 μm 'den düşük olduğu olduğu belirlenmiştir. Ortalama partikül boyutunun 91,477 μm olduğu tespit edilmiştir.

6.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Molibden tozunun taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı karakterizasyonu yapılarak, tane boyutu ve yapısal özellikleri belirlenmiştir. Şekil 6.3'de molibden tozunun mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Toz morfolojisinin küresel yapıda olduğu, ortalama partikül boyutunun 3-5 μm olarak satın alınan tozların aglomere olarak ortalama 91,477 μm lik büyük partiküller oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Aglomere olmuş tanelerin oluşturduğu topakların taramalı elektron mikroskobu ile yapılan boyut ölçümlerinden elde edilen sonuçların, partikül boyut dağılımı analizlerinin sonuçlarını destekler nitelikte olduğu görülmüştür.

Aglomere olan topakların iç bölgelerinde boşluklu yapıda oldukları ve oksijen ihtiva ettikleri görülmüştür. Başlangıç tozunun içerisinde yer alan boşluklu yapıdaki oksijenin sinterleme prosesi esnasında nihai disk numunelerde çatlak ve porozite oluşumunu etkileyebileceği beklenebilir.



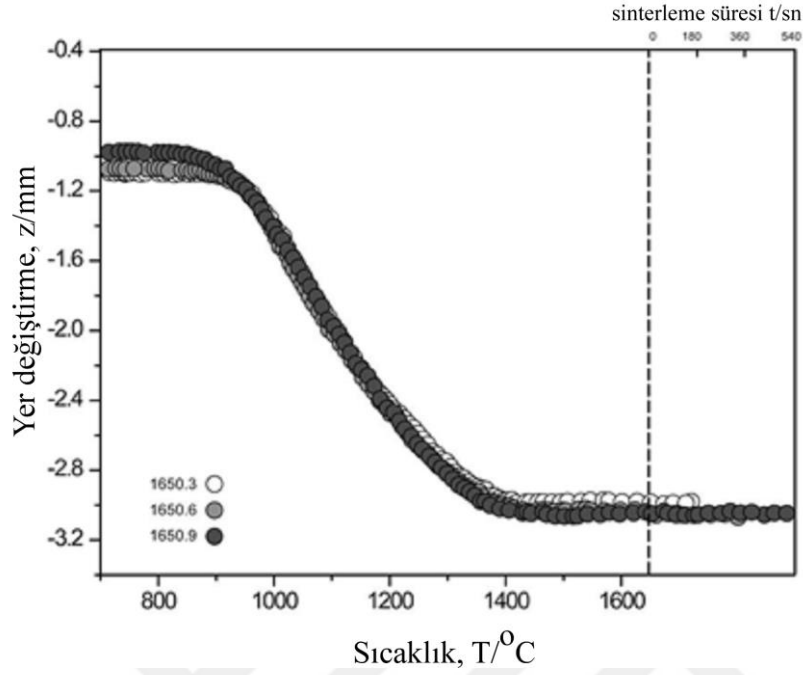
Şekil 6.3 : Mo tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

6.2 Sinterlenen Molibden Numunelerinin Karakterizasyonu

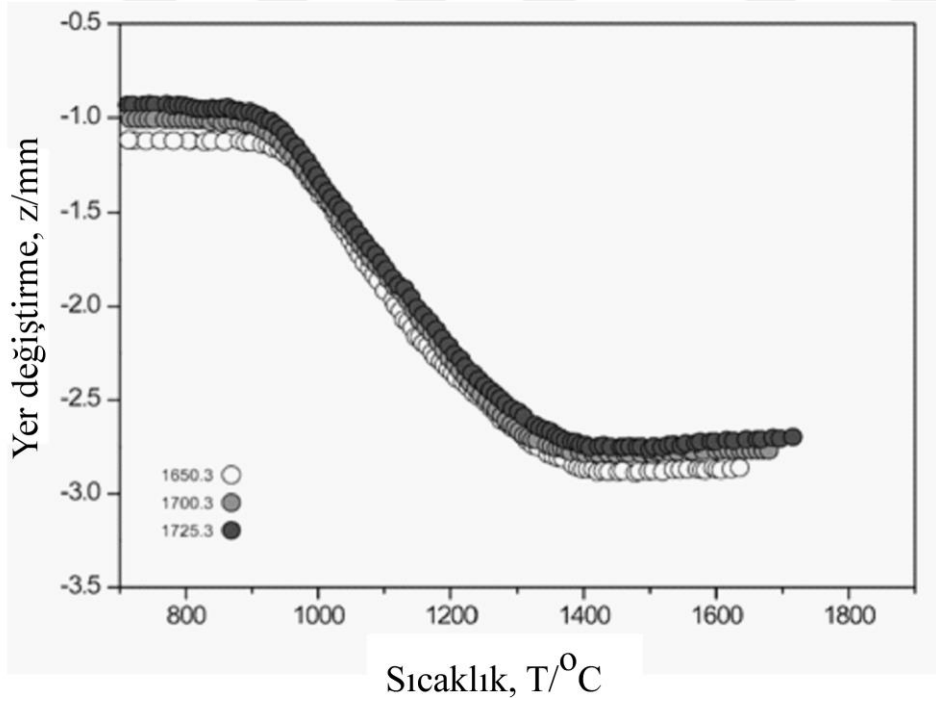
6.2.1 Numunelerin yoğunlaşma davranışlarının belirlenmesi

Molibden numunelerinin 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. 1650 °C’de 180, 360 ve 540 saniye boyunca sinterlenen numunelere ait çekilme eğrileri grafiği Şekil 6.4’te, farklı sinterleme sıcaklıklarına karşılık sabit sinterleme süresinde üretilen numunelerin çekilme grafiği ise şekil 6.5’te verilmiştir. Molibden tozu, tüm üretimler için herhangi bir katkı ihtiva etmeden sabit basınç altında sinterlenmiştir. Şekil 6.4 incelendiğinde, çekilmenin 950°C’de başladığı ve 1450°C’de tamamlandığı görülmektedir. Genellikle, sinterleme prosesi ile ilgili çalışmalarda sinterleme sıcaklığı, en yapın yoğunun elde edilmesi adına, çekilmenin tamamlandığı sıcaklık olarak belirlenir. Eğer sinterleme işlemi, çekilmenin tamamlandığı sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilirse, elde edilen numunede tane büyümesi görülebilir [33]. Bu

çalışmada, molibden-karbon ikili denge diyagramının ötektik sıcaklığına (2204 °C) yakın farklı sinterleme sıcaklıkları seçilerek ötektik mikroyapı elde etmek amaçlanmıştır.



Şekil 6.4 : 1650 °C'de 180, 360 ve 540 saniye boyunca sinterlenen numunelere ait çekilme eğrileri grafiği.

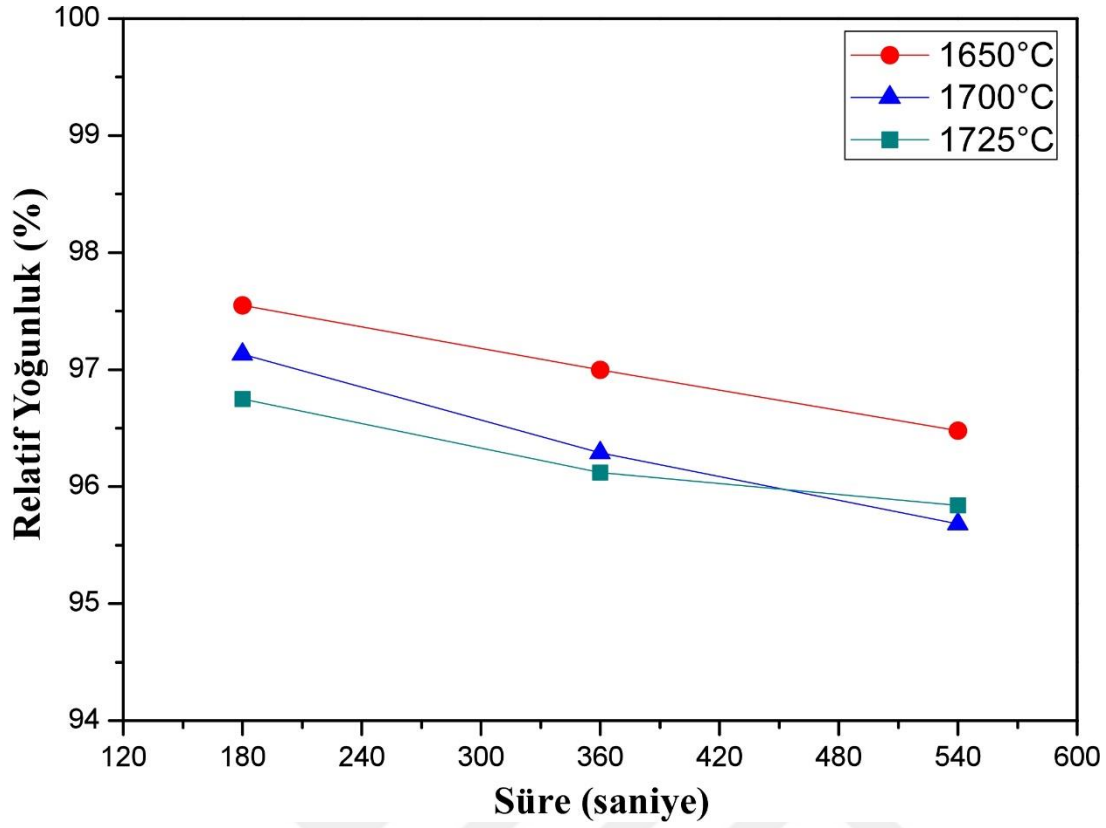


Şekil 6.5 : Farklı sinterleme sıcaklıklarına karşın 180 saniye sabit sinterleme süresinde üretilen numunelerin çekilme grafiği.

Çizelge 6.1 : Sinterleme parametreleri, ölçülen ve relatif yoğunluk değerleri.

Deney Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (s)	Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif Yoğunluk (%)
1650.3	1650	180	10.028	97,55
1650.6	1650	360	9.972	97,00
1650.9	1650	540	9.918	96,48
1700.3	1700	180	9.984	97,13
1700.6	1700	360	9.898	96,29
1700.9	1700	540	9.836	95,68
1725.3	1725	180	9.946	96,75
1725.6	1725	360	9.882	96,12
1725.9	1725	540	9.853	95,84

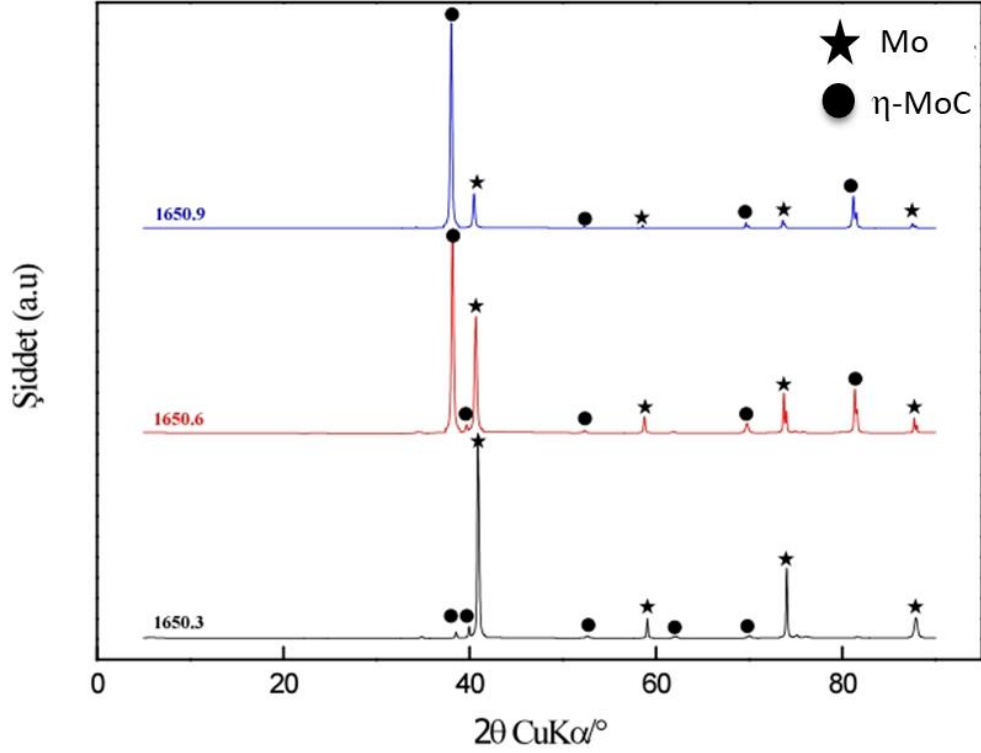
Çizelge 6.1 sinterleme parametreleri, yoğunluk sonuçlarını ölçülen yoğunluk değerleri ve relatif yoğunluk değerleri olarak göstermektedir. Hesaplanan yoğunluk değerleri sonuçları %95.68 ve %97.55 aralığında değişmektedir ve en yüksek yoğunluktaki yapıya 1650 °C sinterleme sıcaklığı ve 180 saniye bekleme süresi ile üretilen numunede ulaşılmıştır. Şekil 6.6'da da görüldüğü üzere sabit sinterleme sıcaklığında bekleme süresindeki artış ve sabit bekleme süresinde sinterleme süresindeki artış ile gerçekleştirilen üretimlerde relatif yoğunluk değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Relatif yoğunluk değerlerindeki bu düşüş, sinterleme işlemi esnasında oluşan, molibdene göre daha düşük yoğunluğa sahip olan molibden karbür ($\rho=9.18 \text{ g/cm}^3$) tabakasının kalınlığındaki artış ile açıklanabilir. Böylelikle, sinterleme işlemi esnasında oluşan karbür tabakasının, üretilen numunelerin yoğunluk değerlerini düşürücü etkisi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.6 : Farklı sinterleme süreleri ve sıcaklıklarının relatif yoğunluk değerlerine etkisi.

6.2.2 Üretilen numunelerin faz analizi sonuçları

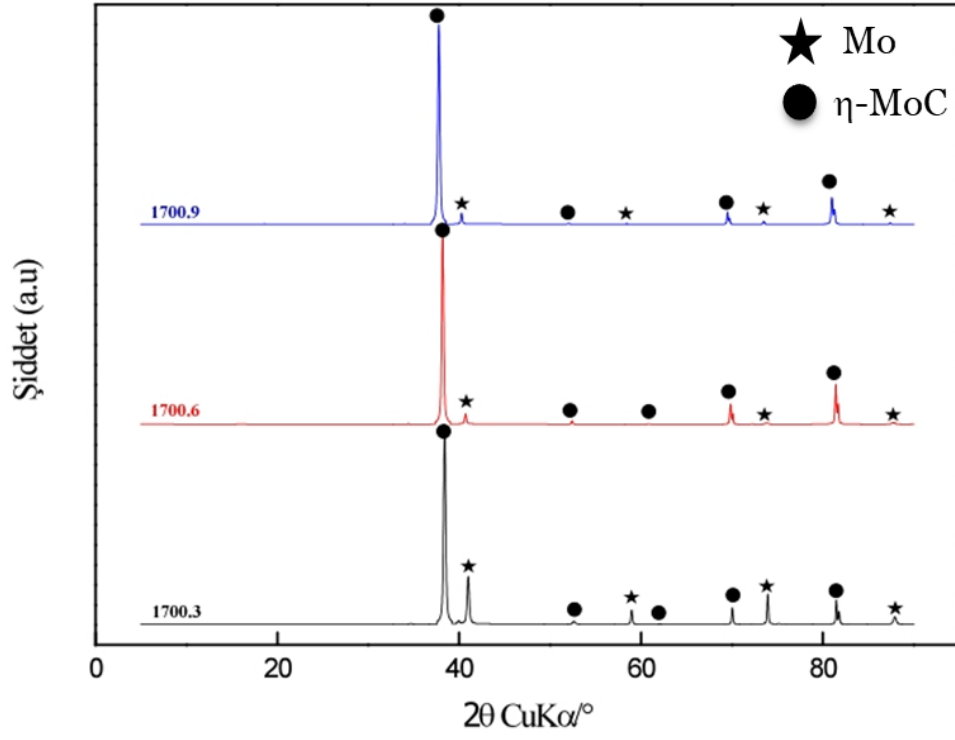
X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri sonucunda, yapı içerisinde Mo (ICDD: 001-1205) ve η -molibden karbür (ICDD: 008-0384) fazlarının oluştuğu ve aralarında herhangi bir kimyasal reaksiyonun ya da ara ürünün oluşumunun gerçekleşmediği gözlenmiştir. 1650 °C’de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramları Şekil 6.7 ‘de, 1700 °C’de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramlar Şekil 6.8’de ve 1725 °C’de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramlar Şekil 6.9’da verilmiştir. Bunun yanında üretilen numunelerin sinterleme sıcaklıklarına göre farklılık gösteren pikleri göstermek üzere farklı sıcaklıklarda 180 saniye süre ile sinterlenen numunelerin XRD diyagramları Şekil 6.10’da verilmiştir.



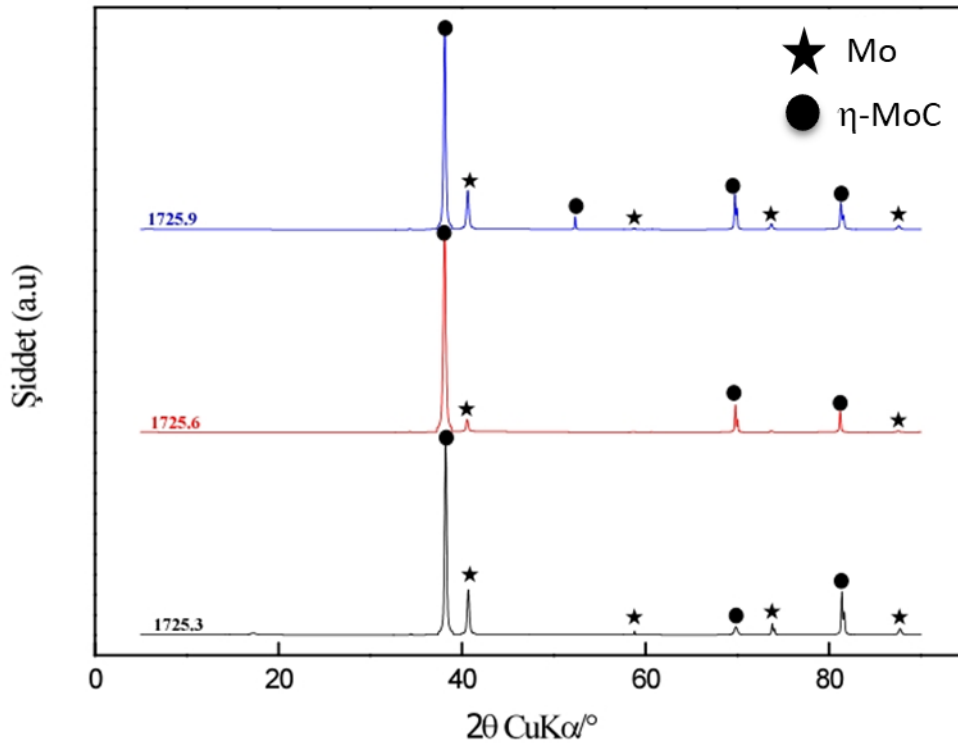
Şekil 6.7 : 1650 °C’de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramları.

Şekil 6.7’de görülen 1650 °C sıcaklık altında 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen numunelere ait XRD diyagramları incelendiğinde, sinterleme süresinin artışı ile birlikte yapı içerisinde bulunduğu gözlemlenen η -MoC fazının pik şiddetlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, artan sinterleme süresi ile birlikte molibden karbür tabakasında görülen kalınlık artışı ile doğrudan ilişkilidir. Bunun yanı sıra sinterleme süresinin artışı Mo fazlarının pik şiddetlerinin azalmasına sebep olmuştur.

Şekil 6.8’de verilen, 1700 °C sıcaklık altında 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen numunelere ait XRD diyagramları incelendiğinde 180 saniye sinterleme süresi ile üretilen molibden numunesinde tespit edilen molibden fazlarının sinterleme süresindeki artış neticesinde Mo-MoC dönüşümü göstererek pik şiddetlerinin azaldığı, η -MoC fazının pik şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Sinterleme süresindeki bu artışın Mo fazlarının η -MoC dönüşümü için gerekli olan enerjiyi sağladığından MoC fazlarının pik şiddetlerinde artış olduğu düşünülmektedir.

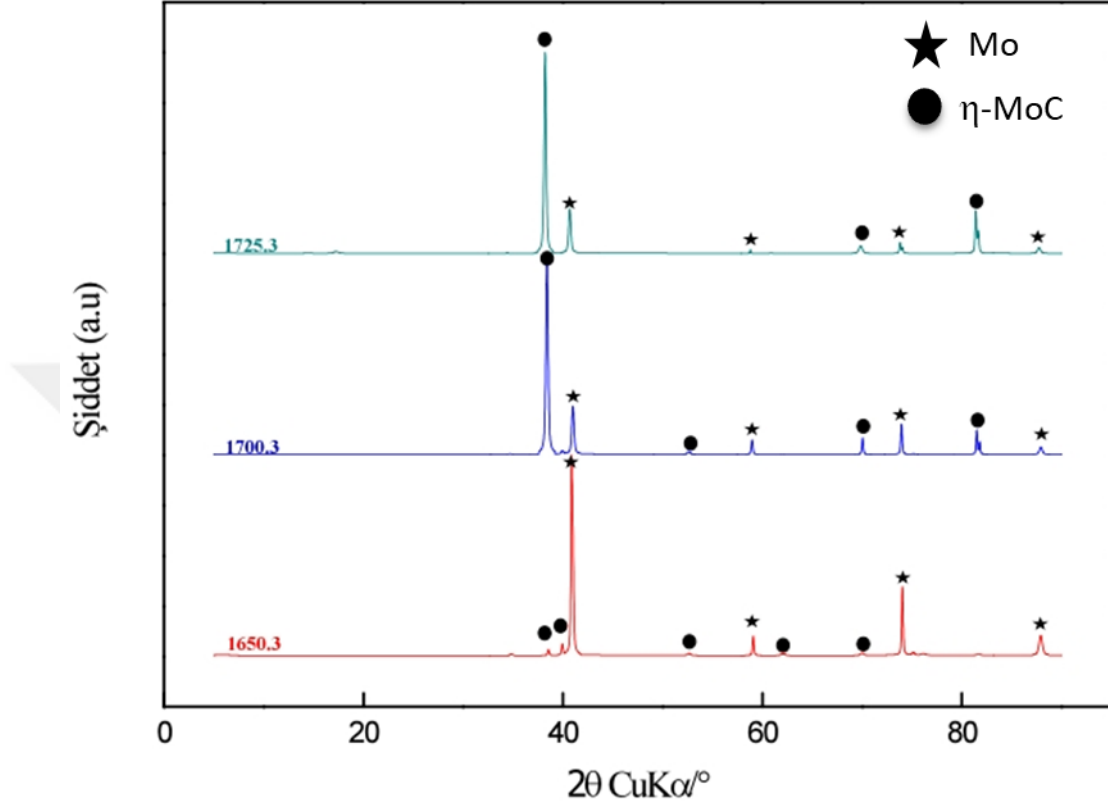


Şekil 6.8 : 1700 °C’de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramları.



Şekil 6.9 : 1725 °C’de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramları.

1725 °C’de 180, 360 ve 540 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerine ait XRD diyagramları incelendiğinde, oluşması öngörülen molibden fazlarının pik şiddetlerinin oldukça düştüğü ve η -MoC fazını gösteren piklerin şiddetinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 6.10 : Farklı sıcaklıklarda 180 saniye süre ile sinterlenen numunelerin XRD diyagramları.

Şekil 6.10 incelendiğinde 1650 °C, 1700 °C ve 1725 °C sıcaklıklarında 180 saniye süre ile sinterlenen molibden numunelerinin sinterleme sıcaklığındaki artışa karşılık içerisinde bulundurduğu Mo fazlarının pik şiddetlerinde azalma meydana gelirken, η -MoC fazının pik şiddetinde artış gözlenmiştir. Bu artışın daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenen numuneler için Mo - η -MoC dönüşümünün gerçekleştiği ve η -MoC yapıda daha belirgin hale geldiği düşünülmektedir.

6.2.3 Üretilen numunelerin mikroyapı özelliklerinin karakterizasyonu

1650 °C sinterleme sıcaklığında 180, 360 ve 540 saniye sinterleme süresi ile üretilen numunelerin merkez bölgelerine ait kesit alanından elde edilmiş SEM görüntüleri Şekil 6.11’de sırasıyla verilmiştir. Geri saçılmış SEM görüntüleri üretilen

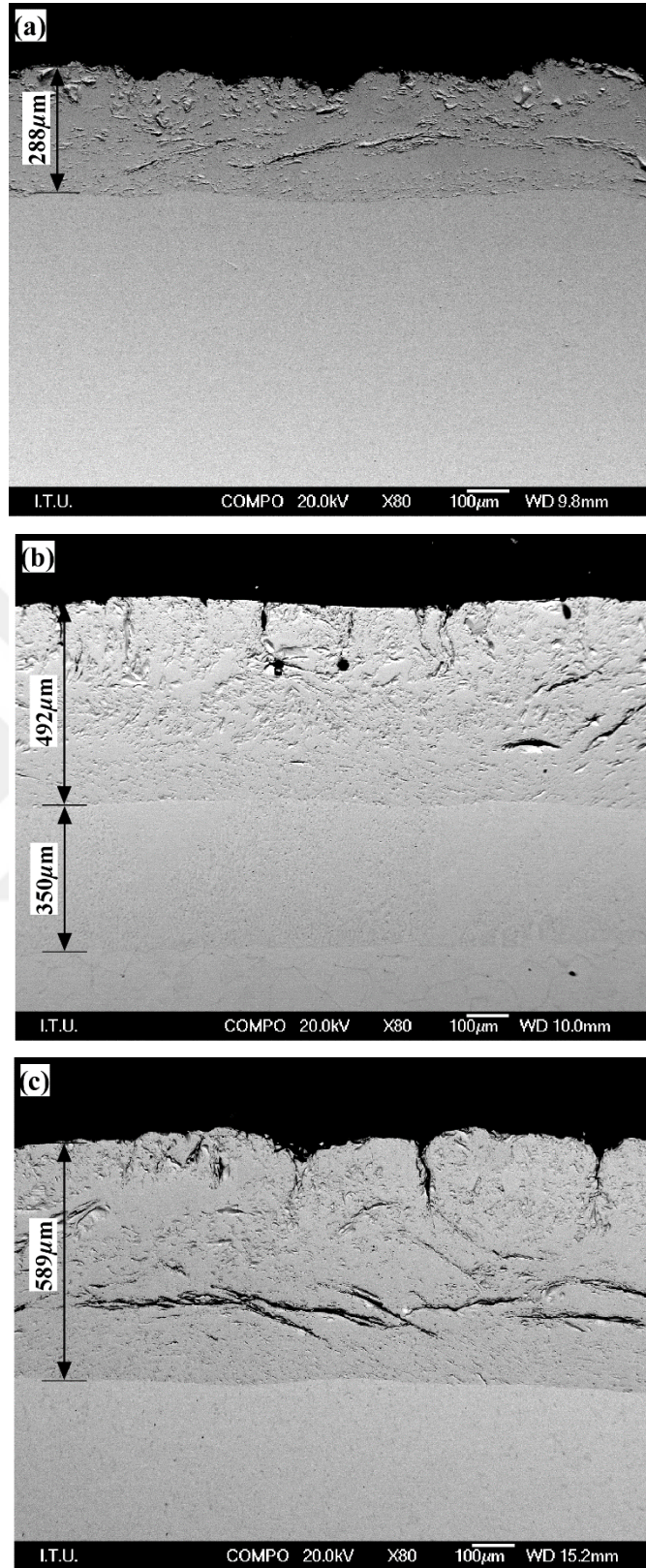
numunelerin merkez bölgesini ifade eden “C” örneklerinden alınmıştır ve numunelerin üst bölgesinde oluşan katman kalınlıklarını belirlemek için x80 büyütmede gerçekleştirilmiştir.

Yapılan incelemeler sonunda, 1650 °C sinterleme sıcaklığında 180 saniye bekleme süresi ile üretilen numenin kesit görüntüsünde molibden taneleri ve yüzeyde 288 µm kalınlığa sahip bir molibden karbür tabakası olmak üzere iki ayrı bölge tespit edilmiştir.

1650 °C sinterleme sıcaklığında 360 saniye bekleme süresi ile üretilen numunelerin kesit görüntüleri incelendiğinde ise molibden ana metaline ait taneler ve oluşan 492 µm kalınlığında molibden karbür tabakasının yanı sıra, bu iki bölge arasında 350 µm kalınlığında tipik lamelli ötektik yapıya benzer bir tabaka daha oluştuğu tespit edilmiştir. Bekleme süresi 540 saniyeye çıkarıldığında elde edilen görüntülerde, molibden ana metali üzerinde oluşan molibden karbür tabakası kalınlığının 589 µm değerine ulaştığı belirlenmiştir.

1650 °C sinterleme sıcaklığında 360 saniye bekleme süresi ile üretilen numunede görülen lamelli yapıyı detaylı incelemek için mikroyapı karakterizasyonu çalışmasına ilave olarak gerçekleştirilen elementel analizler sonucunda, molibden numunelere ortalama atomik %40 oranında karbon elementinin difüze olduğu tespit edilmiştir. EDS analizi sonucunda elde edilen karbon içeriği miktarı, faz analizi sonucu tespit edilen η-MoC pikleri ile uyumlu olarak molibden-karbon ikili denge diyagramındaki 1655 °C’de yer alan ötektoid bölge etrafında sinterleme prosesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Yoğunlaşma davranışlarının açıklandığı bölümde verilen çekilme eğrileri de bu bulguyu destekler nitelikte olup, ötektik dönüşümlerde oluşması beklenen pikler çekilme eğrilerinde tespit edilmediğinden, mikroyapı karakterizasyonunda görülen lamelli yapının Molibden - molibden karbür ikili ötektoid bölgesi olduğu belirlenmiştir.

Mikroyapı görüntülerinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, molibden karbür tabakası kalınlığının artan bekleme süresi ile arttığı görülmektedir. Buna ek olarak, molibden karbür tabakasındaki artış relatif yoğunluk değerlerinde bir azalmaya sebep olmuştur. Yoğunlaşma davranışları bölümünde de bahsedildiği üzere relatif yoğunluktaki bu azalma, molibden fazından daha düşük bir yoğunluğa sahip olan molibden karbür tabakasının oluşması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 6.11 : 1650 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerin kesit alanı SEM görüntüleri; (a) 180 saniye, (b) 360 saniye ve (c) 540 saniye bekleme süreleri.

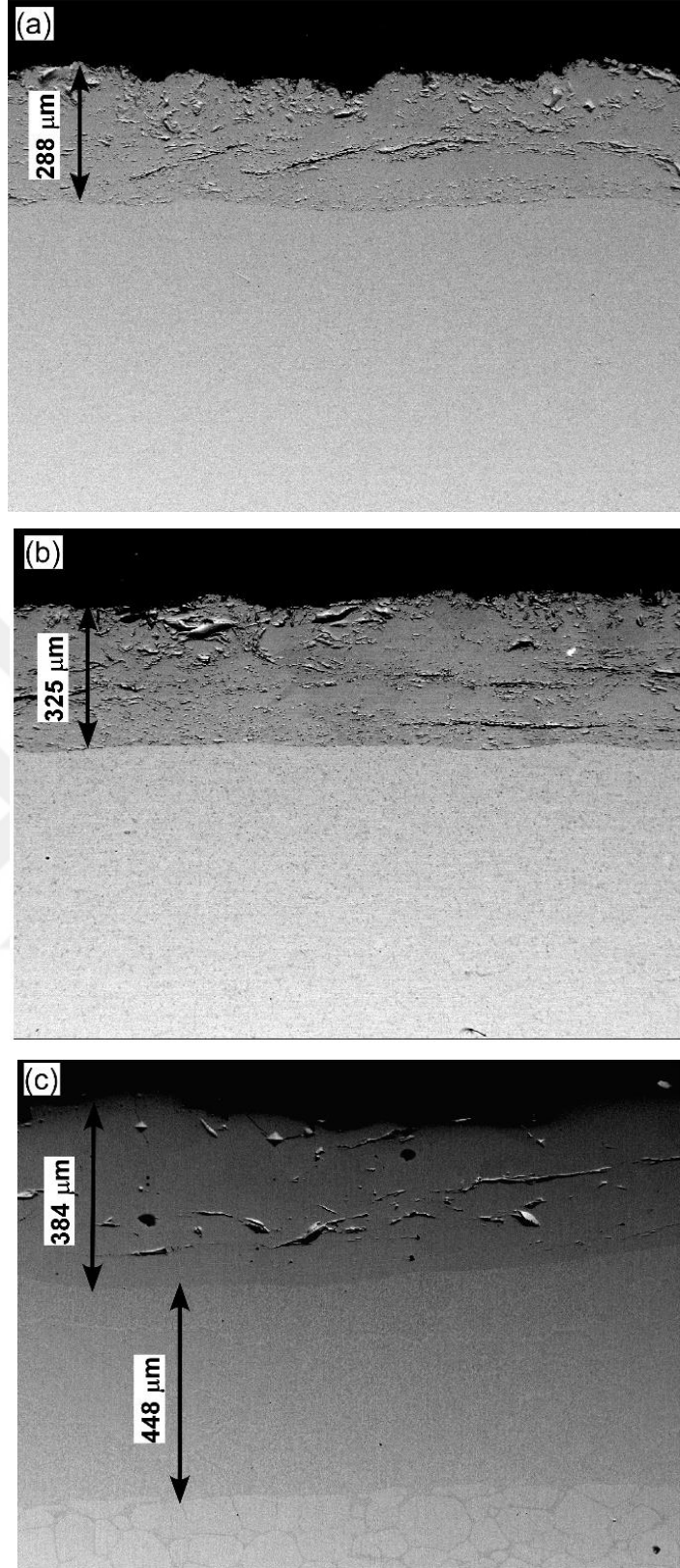
Yüzey mikrosertliklerinin incelendiği kısımda elde edilen sonuçlar, bekleme süresindeki artışın yüzey mikrosertliği üzerinde düşüşe neden olduğu belirtmektedir. Yukarıda bahsedilen numuneler için gerçekleştirilen mikroyapı analizleri, meydana gelen bu düşüşün molibden karbür tabakasının kalınlığındaki artış ile birlikte artan porozite miktarından kaynaklandığını göstermektedir.

Şekil 6.11’de 1650 °C sinterleme sıcaklığında, sırasıyla 180, 360 ve 540 saniye sinterleme süresine tabi tutulmuş numunelerin mikroyapı analizleri verilmiştir. Sinterleme süresi artışı ile beraber molibden karbür tabakasında oluşan porozite miktarının da arttığı gözlemlenmektedir. Tüm örnekler arasında en düşük yüzey mikrosertliğine (14.32 GPa) ve en yüksek porozite miktarına sahip olan 1650.9 numunesi gösterilmektedir. Yüksek porozite miktarı molibden ana metalinin dış yüzeylerinde oluşan molibden karbür tabakasının yapısında olduğu Şekil 6.11’de açıkça görülmektedir.

Artan sinterleme sıcaklığının Mo-MoC dönüşümü ile ilişkisi ve molibden karbür tabakasının kalınlık değişiminin incelenmesi adına 1650, 1700 ve 1750 °C sinterleme sıcaklığında 180 saniye bekleme süresi ile üretilmiş numuneler mikroyapı görüntüleri daha detaylı olarak ele alınmıştır. Bu numunelerin kesit alanlarından elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.12’te verilmiştir.

Sinterleme esnasında bekleme süresi 180 saniyede sabit tutularak 1650.3, 1700.3 ve 1725.3 numuneleri, artan sinterleme sıcaklığının karbür tabakası kalınlığına etkisini incelemek adına mikroyapı karakterizasyon çalışmasına tabi tutulmuştur. Artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte karbür tabakasında genel bir artış görülmekle birlikte, sıcaklığın 1725 °C olduğu 1725.3 numunesinde karbür tabakasına ek olarak, molibden metali ve karbür tabakası arasında Şekil 6.11’de verilen 1650.6 kodlu numunenin mikroyapı görüntüsünde de olduğu tespit edilen Mo-MoC ötektoid yapısı görülmektedir.

Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde sırasıyla 1650 °C sıcaklıkta 288 µm olarak belirlenen MoC tabakası, sıcaklığın 1700 °C’ye çıkarıldığı üretimde 325 µm kalınlığına yükselmiştir. Bu kalınlık artışı 1725 °C sıcaklığında yapılan üretim için incelendiğinde, molibden metalinin üzerinde oluşan katmanın 448 µm kalınlığında Mo-MoC ötektoid tabakasına ait olduğu ve yüzeyde ise 384 µm kalınlığında molibden karbür tabakası bulunduğu tespit edilmiştir.

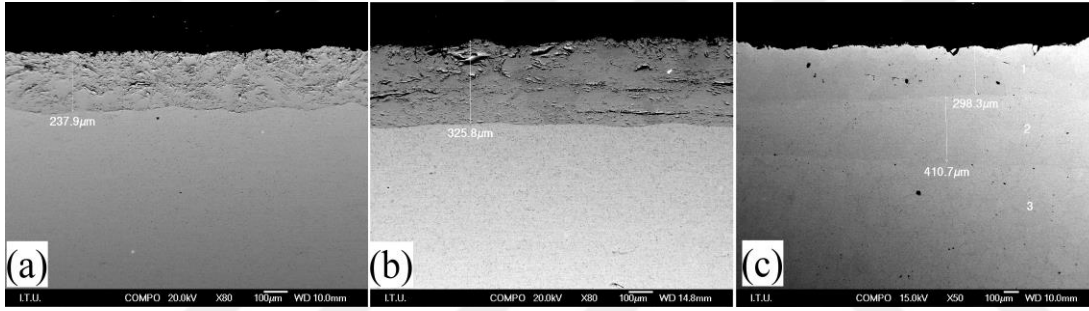


Şekil 6.12 : (a) 1650 °C, (b) 1700 °C ve (c) 1725 °C sinterleme sıcaklığında 180 saniye bekleme süresi ile sinterlenmiş numunelerin kesit alanı SEM görüntüleri.

Elde edilen bu değerler, sinterleme sıcaklığındaki artış ile molibden karbür tabakasının kalınlığındaki artışı destekler niteliktedir. Bu durumun yanısıra, artan

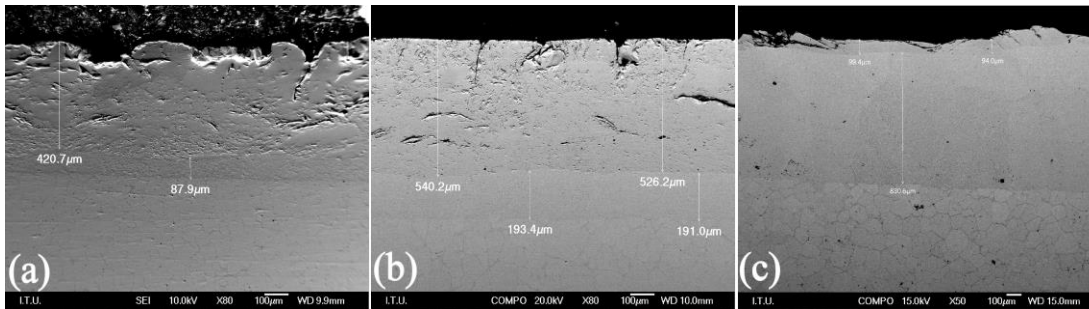
sinterleme sıcaklığı ile birlikte metal ve metal karbürü arasında oluşan ötektoid tabakanın varlığı açıkça görülmektedir. Artan sinterleme sıcaklığına karşılık azalan yoğunluk değerleri ve yüzey mikrosertlik değerleri, sabit sinterleme sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler ile uyumluluk göstermektedir.

Sinterleme sıcaklığındaki artış ile birlikte, yapı içerisinde yüzeyde oluşan ve kalınlığında artış gösteren karbür bölgesi, içerisinde bulundurduğu poroziteler neticesinde elde edilen relatif yoğunluk değerlerinde azalamalara sebep olmuştur. Bu azalma 180 saniye bekleme sürelerinde farklı sinterleme sıcaklıklarında % 97,53 - %96,75 değerleri arasında olup, önemli bir düşüşü temsil etmemektedir. Kalınlık ve porozitelerin açıkça görüldüğü, 1650.3, 1700.3 ve 1725.3 numunelerinin merkez bölgelerinin kesitlerinden alınmış mikroyapı görüntüleri şekil 6.13'te gösterilmiştir.



Şekil 6.13 : (a) 1650.3, (b) 1700.3 ve (c) 1725.3 numunelerinin merkez bölgelerinin kesitlerinden alınmış mikroyapı görüntüleri.

Sinterleme esnasında bekleme süresi 180 saniyenin ardından, 360 saniyeye çıkarıldığında artan sinterleme sıcaklığı ile üretilen 1650.6, 1700.6 ve 1725.6 numunelerinde sıcaklık artışı ve oluşan karbür katmanı kalınlığının artışı incelenmek üzere mikroyapı görüntüleri incelenmiştir. Elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.14'te gösterilmiştir.



Şekil 6.14 : (a) 1650.6, (b) 1700.6 ve (c) 1725.6 numunelerinin merkez bölgelerinin kesitlerinden alınmış mikroyapı görüntüleri.

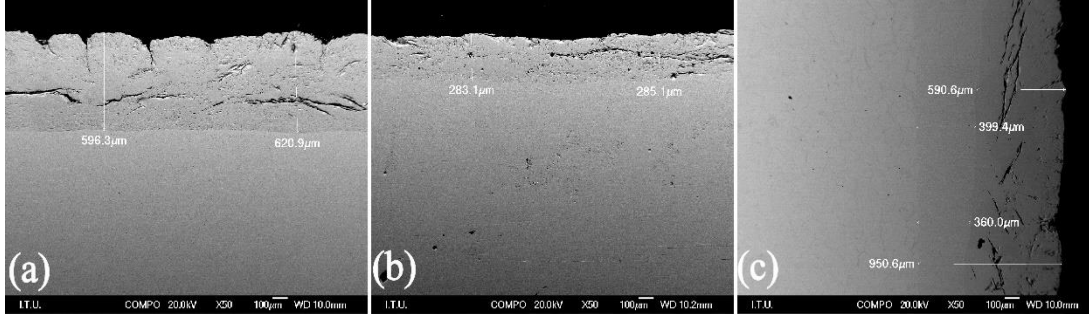
Elde edilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde 180 saniye bekleme süresi ile üretilen numunelerde olduğu gibi, 360 saniye bekleme süresi ile üretilen numunelerde de sinterleme sıcaklığındaki artış, yapı içerisinde molibden metalinin üzerinde molibden karbür tabakasının oluşumunu desteklemektedir. Oluşan karbür tabakalarının kalınlıkları detaylı olarak ele alındığında, 1650 °C sıcaklığında üretilen numunede tespit edilen karbür kalınlığı 420,7 µm iken bu sıcaklıkta molibden karbür tabakası ve molibden metali arasında 87,9 µm kalınlığında molibden karbür ötektoid tabakası oluştuğu belirlenmiştir.

Sıcaklık 1700 °C'ye çıkarıldığında oluşan karbür kalınlığı 540,2 µm kalınlığına ulaşırken metal ve karbür arasında oluşan ötektoid tabaka kalınlığı ise 191 µm'a ulaşmıştır. Son olarak sinterleme sıcaklığının 1725°C'ye çıkarıldığı üretimlerde üretilen numunelerde ise bu kalınlık artışı molibden metal üzerinde 830 µm molibden-molibden karbür ötektoid tabakası ve 98 µm molibden karbür tabakası olarak görülmektedir.

180 saniye bekleme süresi ile üretilen numunelerde olduğu gibi sıcaklık artışı yapı içerisinde karbür tabakasının artışına destek olmakta ve tüm sıcaklıklarda karbür tabakasına ek olarak molibden-molibden karbür ötektoid tabakası da oluşmaya başlamaktadır.

Üretilen numunelerin mikroyapı görüntüleri, relatif yoğunluk değerleri ile karşılaştırıldığında ise 1650.6 numunesinin %97, 1700.6 numunesinin %96,59, 1725.6 numunesinin ise %96,12 relatif yoğunluk değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Sinterleme sıcaklığındaki artışın relatif yoğunluk değerlerinde büyük bir düşüşe sebep olmadığı görülmektedir. Düşük miktardaki bu düşüş, sinterleme sıcaklığı ile birlikte artan karbür kalınlığının molibden metaline göre daha düşük yoğunlukta olması ve yapısı içerisinde daha fazla porozite bulundurması ile ilişkilendirilebilir.

180 ve 360 saniyelerin ardından sinterleme esnasında bekleme süresinin en yüksek olduğu üretimler olan 540 saniye bekleme süresi ile üretilen numunelerin mikroyapı görüntüleri artan sıcaklık artışı sırası ile incelenmiştir. İncelenen görüntüler Şekil 6.15'te verilmektedir.



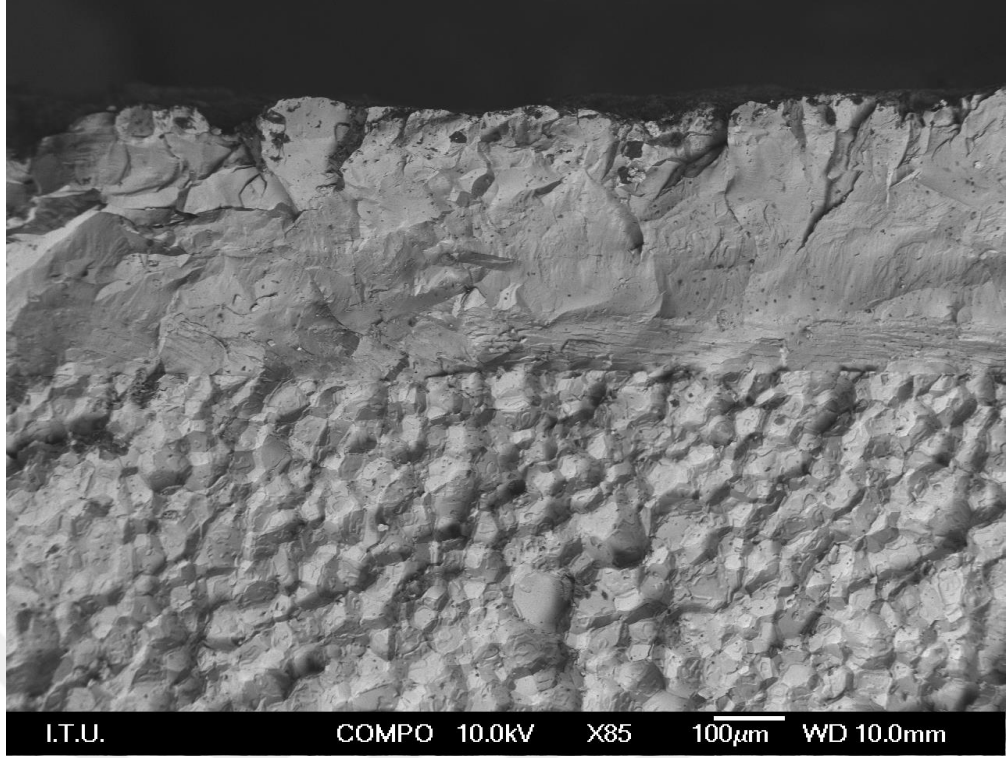
Şekil 6.15 : (a) 1650.9, (b) 1700.9 ve (c) 1725.9 numunelerinin merkez bölgelerinin kesitlerinden alınmış mikroyapı görüntüleri.

İlk olarak 1650.9 numunesi ele alındığında, molibden metali üzerinde 600 µm kalınlığında molibden karbür tabakası olduğu belirlenmiştir. Molibden karbür ve molibden metali arasında ötektoid bir tabakaya rastlanmamıştır.

1700.9 numunesi incelendiğinde ise artan sıcaklık ile birlikte karbür tabakasının 324 µm kalınlığına indiği fakat molibden - molibden karbür ötektoid yapısının numunenin neredeyse tamamına yayıldığı tespit edilmiştir. Molibden ana metaline ait tabakanın kalınlığının ise oldukça azalarak, tam numune merkezinde 300 µm'a kadar indiği belirlenmiştir. Sinterleme prosesi esnasında gerçekleşen karbon atomlarının difüzyonunun bu üretim parametrelerinde, 4 mm kalınlığındaki numunenin merkezinde numunenin neredeyse tamamında gerçekleşebildiği belirlenmiştir.

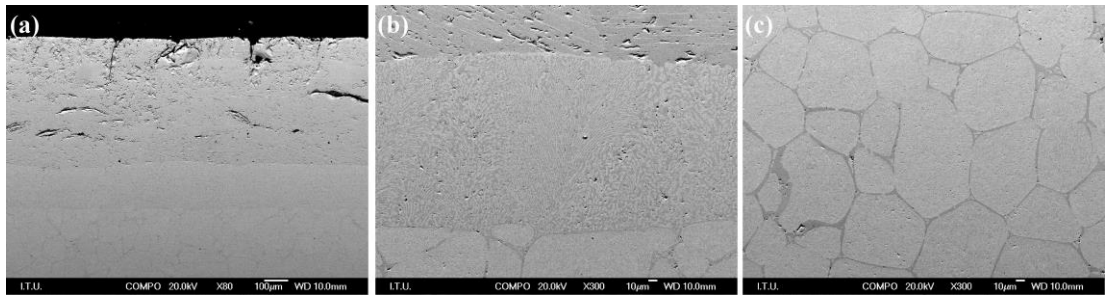
Sıcaklık 1725 °C'ye çıkarılarak gerçekleştirilen üretimlerden elde edilen numune görüntülerinde ise oluşan molibden karbür tabakasının 590 µm olduğu ve molibden-molibden karbür ötektoid yapısına ait katmanının 360-390 µm kalınlıkları arasında olduğu görülmektedir.

Detaylı yapılan taramalı elektron mikroskobu analizinde, kırık yüzeyden alınmış 1650.6 kodlu numuneye ait mikroyapı görüntüsü şekil 6.16'da verilmektedir. Bu numuneye yapılan ek incelemeler sonunda elde edilen görüntülerde, kırılma davranışındaki farklılık, ana metal molibdene ait eş eksenli tane yapısı ve yüzeyde oluşan karbür tabakasının ayrıldığı alanı açıkça belirtmektedir. Buna ek olarak, ana metalin kırılma mekanizması tane içi kırılma olarak gözlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında, ana metal tanelerinin oluşan molibden karbürlerine göre daha küçük yapıda olduğu belirlenmiştir.



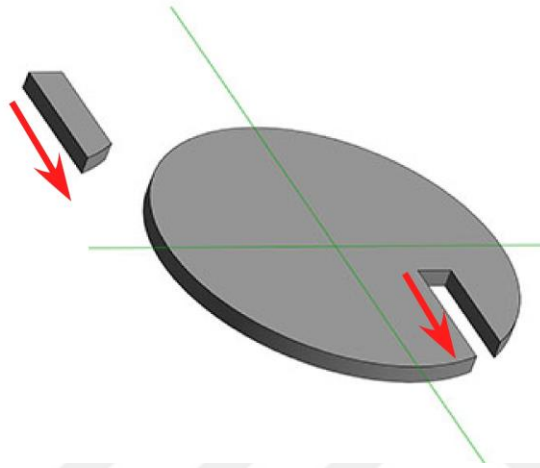
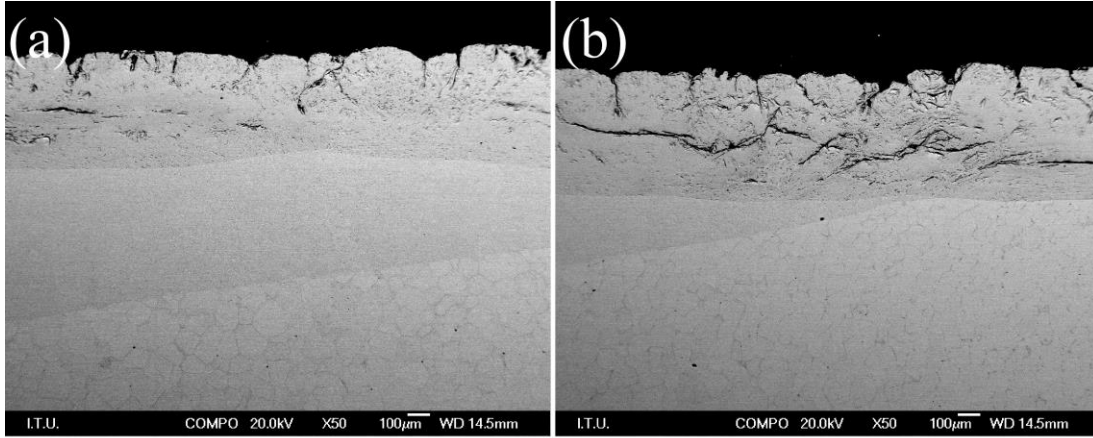
Şekil 6.16 : 1650.6 kodlu numunenin kırık yüzey kesit alanı SEM görüntüsü.

1700.6 kodlu numuneye ait kesit görüntüsü Şekil 6.17’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 1700 °C sıcaklıkta 360 saniye bekleme süresi ile gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonunda molibden metali ve molibden karbür tabakası arasında ötektoid tabakasının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 6.17 (b)’de görülen lamelli yapı molibden ve karbon arasında oluşan molibden karbür ötektoid bölgesini gösterirken, Şekil 6.17 (c) ise ana metal molibdenin tane yapısını göstermektedir.



Şekil 6.17 : 1700.6 kodlu numunenin kesit alanı SEM görüntüsü, (a) genel görünüm, (b) ötektoid bölge ve (c) molibden ana metal.

Ötektoid mikroyapıyı daha detaylı inceleme 1725.9 kodlu numuneye ek mikroyapı analizleri uygulanmıştır.



Şekil 6.18 : 1700.9.E kodlu numunenin SEM kesit yüzeyi görüntüsü.

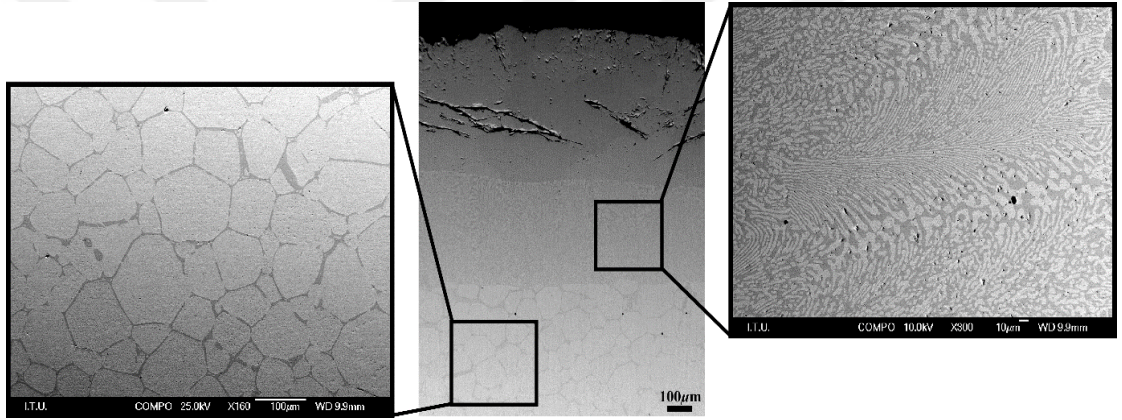
1700 °C sıcaklıkta 540 saniye bekleme süresi ile sinterleme işlemi gerçekleştirilen 1700.9 kodlu numuneye ait kesit yüzey görüntüsü incelendiğinde, 3 farklı tabakanın varlığı detaylı olarak görülmektedir (Şekil 6.18). Gerçekleştirilen analizler incelendiğinde 1700.9 kodlu numunenin E örneğinden alınan görüntülerde molibden karbür tabakası ve molibden metali arasında oluşan ötektoid tabakasının kalınlığının, numune merkezinden dış cidarlara doğru ilerledikçe giderek azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durumun sebebinin difüzyon ile molibden karbür oluşuma sebep olan karbon atomlarının kaynağının üretim esnasında kullanılan grafit kalıp olması ve numune merkezinden dış kenarlara doğru kalıptan uzaklaştığı için difüzyonun ve dolayısıyla karbür tabakasının giderek incelmesi olduğu düşünülmektedir. Buna ek olarak, merkezden geçen darbeli doğru akımın yarattığı sıcaklığın, merkezden kenarlara giderken azaldığı ve bunun sonunca ötektoid tabakasının giderek azaldığı gözlenmiştir.

Mikroyapı görüntüleri detaylı olarak incelenmeye 1725.9 kodlu numune ile devam edilmiştir. Molibden metal üzerinde oluşan molibden karbür tabakası ve molibden-

molibden karbür arasında oluşan ötektoid bölge 1725.9 kodlu numunenin SEM mikroyapı görüntülerinde ayrı üç bölge olarak açıkça görülmektedir.

1725.9 kodlu numunenin merkez bölgesinden alınan kesit görüntülerinde molibden metaline ait eş eksenli tanelerin tane boyutu “lineer intercept” yöntemi ile ölçülerek 58,630 μm olarak hesaplanmıştır.

Şekil detaylı olarak incelendiğinde karbür tabakası ve ana metal arasında tamamen lamelli bir yapıya sahip olan ötektoid bölge görülmektedir. Kesit görüntülerinde en üst katman olarak belirlenmiş molibden karbür tabakasının poroz yapısı açıkça görülmektedir. Yüzeyde bulunan bu karbür tabakasının yapının yüzey sertliği ve aşınma davranışlarına etkisi mekanik özellikler ve aşınma davranışları bölümde incelenmiştir.



Şekil 6.19 : 1725.9 kodlu numuneye ait üç farklı katmanın kesit yüzeyi SEM görüntüleri.

6.2.4 Üretilen numunelerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu

40 MPa basınçta, 1650, 1700 ve 1725 °C sinterleme sıcaklıklarında, 180, 360 ve 540 saniye sinterleme süreleri ile üretilen, 50 mm çapındaki molibden disk numunelerinin Vickers mikrosertlik değerleri; numunelerin iç kesit ve yüzey bölgeleri için ölçülmüştür.

Mikrosertlik ölçümleri yapılırken, 500 gf (4,9 N) yük 12 saniye boyunca uygulanmış ve tüm parametreler için her numuneden 20 ölçüm alınarak standart sapmalar belirlenmiş ve ortalama değerler hesaplanarak Çizelge 6.2’ de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : Üretilen numunelerin sinterleme sıcaklıklar, sinterleme süreleri, yüzey ve kesit alanı mikrosertlik değerleri.

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (sn)	Mikrosertlik (GPa)	
			Yüzey	Kesit Alanı
1650.3	1650	180	15.24±0.41	2.05±0.09
1650.6	1650	360	15.03±0.71	2.11±0.12
1650.9	1650	540	14.32±0.83	2.04±0.09
1700.3	1700	180	14.97±0.91	2.07±0.06
1700.6	1700	360	14.29±0.76	2.05±0.08
1700.9	1700	540	14.05±0.6	2.10±0.13
1725.3	1725	180	14.79±0.42	2.07±0.09
1725.6	1725	360	13.97±0.99	2.17±0.14
1725.9	1725	540	13.70±0.65	2.12±0.14

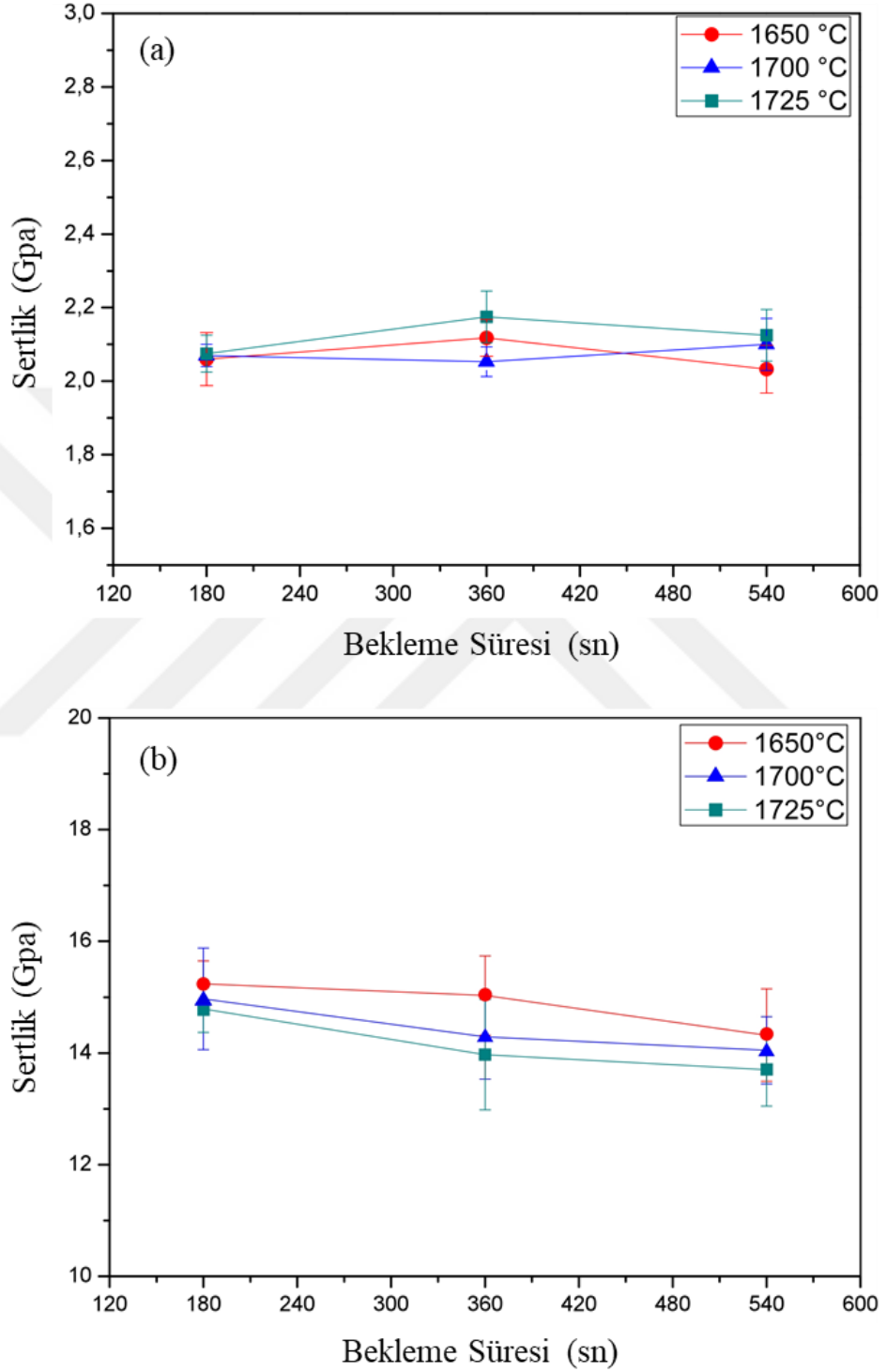
Parlatılmış yüzeyden elde edilen ölçümler dikkate alındığında; sinterlenen numuneler arasında 1650 °C’de sinterlenen numunelerin sertlik değerleri incelendiğinde sinterleme süresindeki artış ile yüzey alanlarından elde edilen sertlik değerlerinde bir azalma meydana geldiği saptanmıştır. Aynı numune grubunda kesit mikrosertlik değerlerinin ise önemli ölçüde değişiklik göstermediği belirlenmiştir.

1700 °C’de sinterlenen numuneler incelendiğinde ise en yüksek sertlik değeri 14.97±0.91 GPa olarak 180 saniye boyunca sinterlenen numunede saptanırken, en düşük sertlik değeri ise 540 saniye boyunca sinterlenen numunede 14.05±0.6 GPa olarak belirlenmiştir. Sinterleme süresi arttıkça yüzeyden ölçülen sertlik değerinde azalma görülürken, 1650 °C’de sinterlenen numunelerin kesit sertlik ölçümlerine benzer olarak 1700 °C’de önemli bir değişim gerçekleşmemiştir.

1725 °C’de 180 saniye bekleme süresi ile sinterlenen numunenin sertlik değeri 14.79±0.42 GPa olarak hesaplanmışken, bu değer artan sinterleme süresi ile 13.70±0.65 GPa’a kadar düşmüştür. Yüzeyde oluşan karbür tabakasının difüzyon kontrollü gerçekleşmiş olması sertlik değerlerindeki değişimin nedeni olabileceği gibi, bekleme süresi arttıkça artan porozite de sertlik değerinin düşmesinde etkili olmuştur. Kesit mikrosertlik değerlerinde ise diğer deney setlerindeki gibi önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kesit alanından elde edilen molibden matrisin sertlik değerlerine göre, yüzeyde oluşan molibden karbür tabakasının sertlik değerleri 7 kat daha iyileşmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda, spark plazma sinterleme sistemi ile üretilen saf molibden tozunun üretim esnasında kullanılan

grafit kalıptan yüksek üretim sıcaklıklarının (1650 °C, 1700 °C, 1725 °C) etkisiyle difüzyon ile taşınan karbon atomları sonucu oluşan molibden karbür tabakası ile sertlik özelliklerinin geliştirildiği söylenebilir.



Şekil 6.20 : Üretimi gerçekleştirilen tüm parametrelere ait numunelerin (a) kesit ve (b) yüzey sertlik grafikleri.

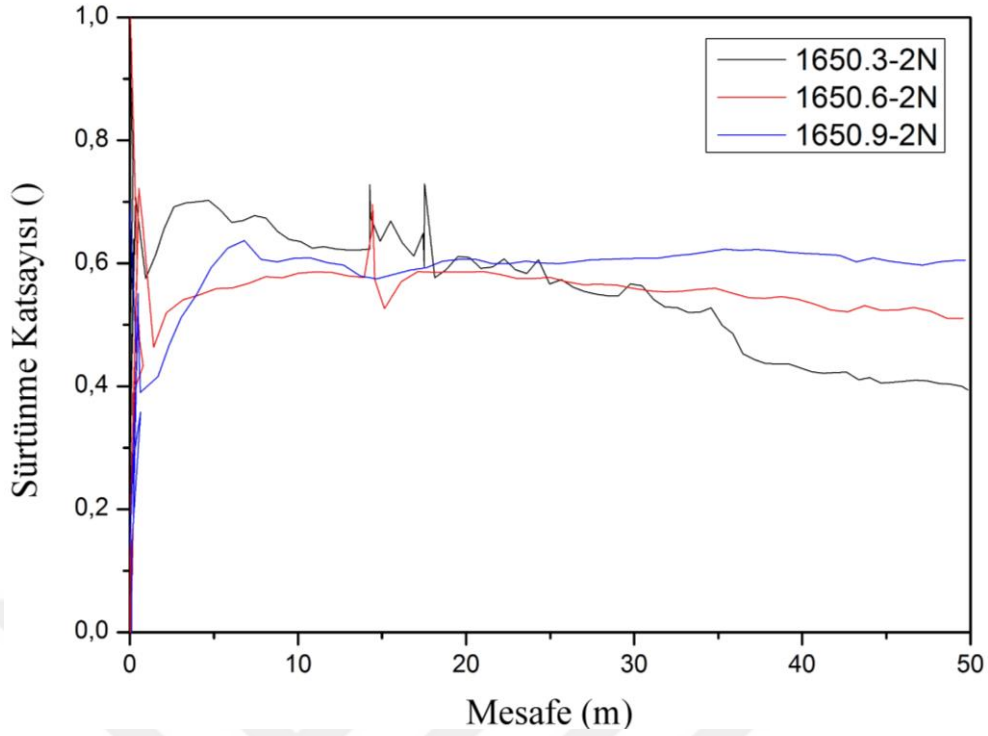
6.3 Üretilen Numunelerin Aşınma Davranışının Karakterizasyonu

Aşınma deneylerinde kayma mesafesinin fonksiyonu olarak elde edilen aşınma değerlerine ve sürtünme katsayılarına ait veriler üretilen tüm numuneler için 2 N ve 4 N yük altında yapılan ölçümler sonucunda hesaplanmıştır. Tüm numuneler için ölçülen sürtünme katsayısı değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Sinterleme sıcaklığı ve bekleme süresi verilen numunelerin sürtünme katsayısı değerleri.

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (sn)	Sürtünme Katsayısı
1650.3	1650	180	0,554
1650.6	1650	360	0,559
1650.9	1650	540	0,588
1700.3	1700	180	0,488
1700.6	1700	360	0,600
1700.9	1700	540	0,670
1725.3	1725	180	0,495
1725.6	1725	360	0,558
1725.9	1725	540	0,594

Aşınma testleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri incelediğinde 1600 °C sinterleme sıcaklığında, 180, 360 ve 540 saniye bekleme süresi ile üretilen 1650.3, 1650.6, 1650.9 kodlu numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinde önemli bir değişiklik belirlenmemiştir. Mikroyapı görüntüleri ele alındığında sırası ile 1650.3, 1650.6, 1650.9 kodlu numunelerin artan bekleme süresine karşılık artan karbür kalınlığı tespit edilmişti. Numunelerin parlatılmış yüzeylerine uygulanan aşınma testi sonuçları, yüzeyde oluşan karbür tabakası kalınlığının sürtünme katsayısı değerlerine doğrudan etkisi olmadığı düşünülmektedir. 1650.3, 1650.6, 1650.9 kodlu numunelere 2 N yük altında uygulanan aşınma testleri sonucunda elde edilen kayma fonksiyonuna bağlı sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 6.21'de verilmektedir.



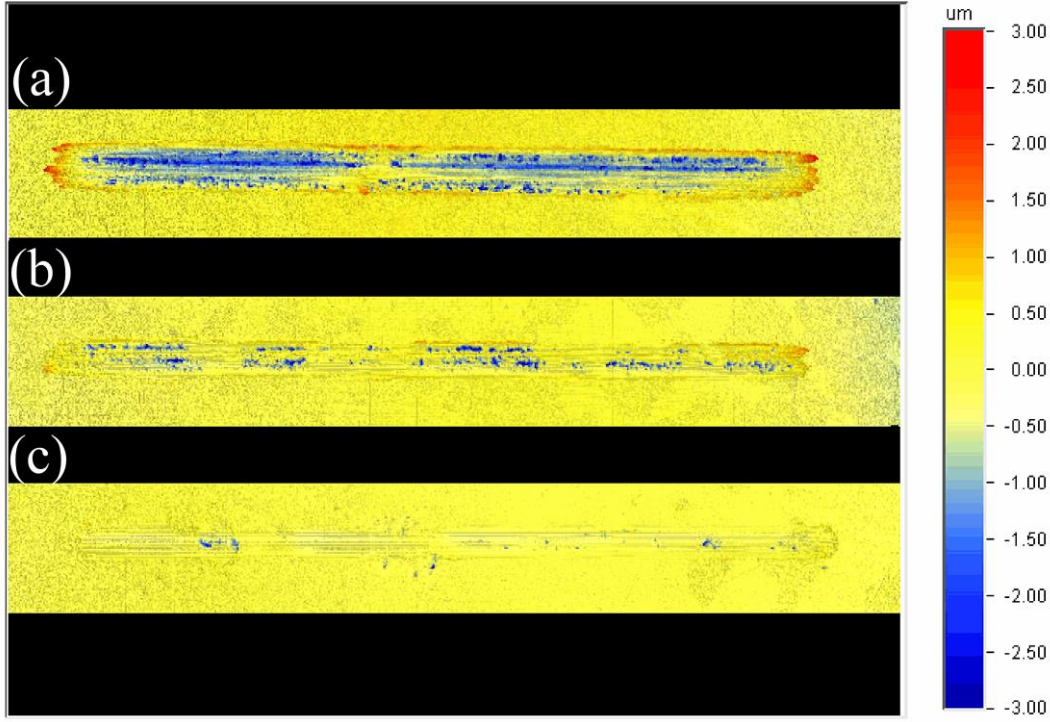
Şekil 6.21 : 1650.3, 1650.6, 1650.9 kodlu numenelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği.

Grafikte görüldüğü üzere, mesafeye karşı sürtünme katsayısı değerlerinde tüm numuneler için başlangıçta ani bir artış görülürken, ardından belirgin bir düşüş görülmektedir. Ayrıca 1650.3 ve 1650.6 kodlu numunelerde 15-20 metreler arasında hızlı bir yükseliş görülmekteyken, 1650.9 kodlu numune işlem süresince belirgin bir dalgalanma göstermemiştir. 30 metreden sonra ise tüm numune grafikleri kararlı halde seyretmiştir. Ball-on disk yöntemi ile gerçekleşen aşınma işlemi başladığı ilk anda aşındırıcı top ile numune yüzeyine arasında bir temas noktası vardır. Top üzerindeki bu temas noktası, işlemin devamında numune yüzeyinin topu aşındırması sonucunda genişleyerek işlem başlangıcına göre daha büyük bir bölge haline gelmektedir. Aşağıda formülü verilen yük-alan ilişkisi sonucunda grafikte yer alan ani artıştan sonraki ani düşüş bu değişim ile ilişkilendirilebilir.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (6.2)$$

1650.3, 1650.6, 1650.9 kodlu numuneler için aşınma izleri ve yüzey pürüzlülüğü yüzey profilometresi kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre 1650.3, 1650.6, 1650.9 kodlu numuneleri için yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 387,4 nm, 224,22 nm, 81,27 nm Ra olarak ölçülmüştür. Hesaplanan sürtünme katsayıları

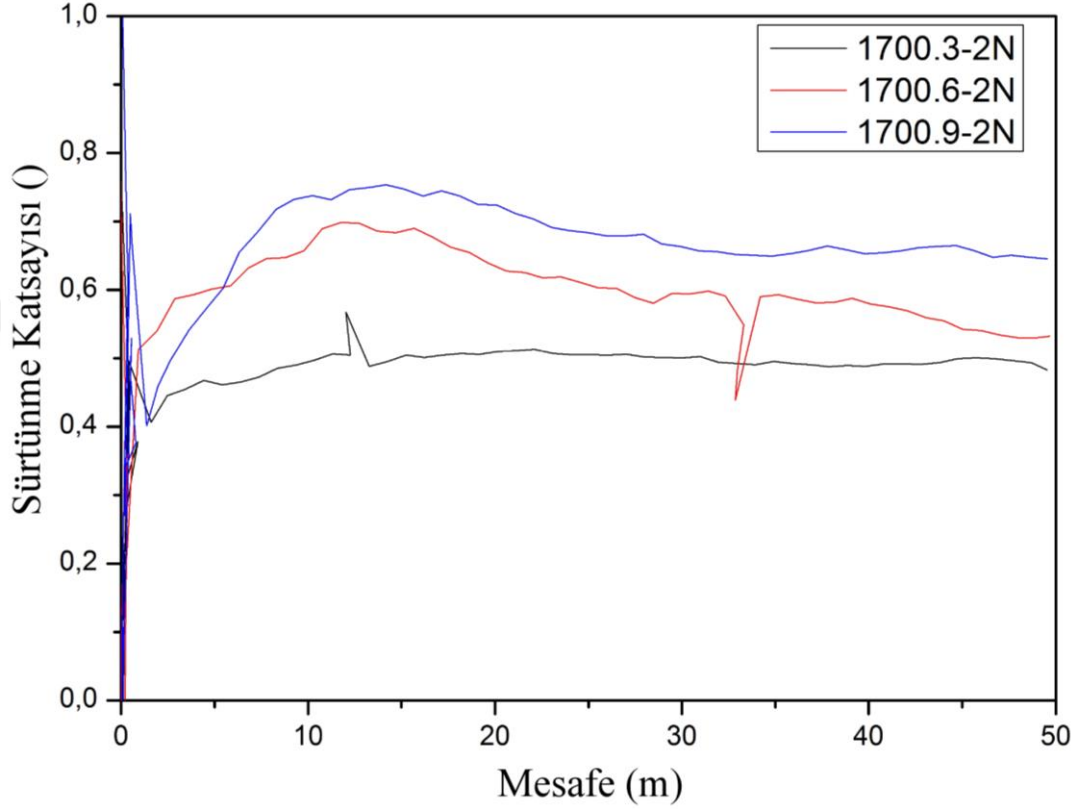
ve yüzey pürüzlülüğü değerleri karşılaştırıldığında, bu değerler birbirini destekler niteliktedir ve tutarlılık göstermektedir. Şekil 6.22’te profilometre görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.22 : (a) 1650.3, (b) 1650.6, (c) 1650.9 kodlu numuneler için aşınma izleri.

Sürtünme Katsayısı ve aşınma özellikleri, yapı içerisinde karbür tabakası ve ötektoid taneler bulunduran 1700.3, 1700.6 ve 1700.9 kodlu numunelere 2 N yük altında uygulanarak belirlenmiştir. Elde edilen sürtünme katsayıları 1700.3, 1700.6, 1700.9 kodlu numuneler için sırasıyla 0,488, 0,600 ve 0,670 olarak hesaplanmıştır. Mekanik özellikler incelendiğinde bu numunelerin yüzey sertlikleri sırası ile $14,97 \pm 0,91$, $14,29 \pm 0,76$, $14,05 \pm 0,6$ GPa olarak belirlenmişti. Sonuçlar karşılaştırıldığında, daha yüksek sertlik değerine sahip olan 1700.3 kodlu numune, diğerlerine göre daha yüksek yüzey sertliğine sahipken, aynı şekilde daha düşük sürtünme katsayısına da sahiptir. Bu sonuçlar birbirini destekler niteliktedir ve tutarlılık göstermektedir. Aşınma testleri sonucunda elde edilen kayma fonksiyonuna bağlı sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 6.23’te verilmektedir. 2 N yük altında gerçekleşen aşınma testleri sonucunda, bu test sonuçlarında da mesafeye karşı sürtünme katsayısı değerleri testin başlangıcında ani bir artış göstermiştir. Sürtünme katsayıları değerlerine bakıldığında, hem 1700 °C sinterleme sıcaklığında üretimi gerçekleştirilen numuneler arasında, hem de tüm numuneler arasında en düşük sürtünme katsayısı

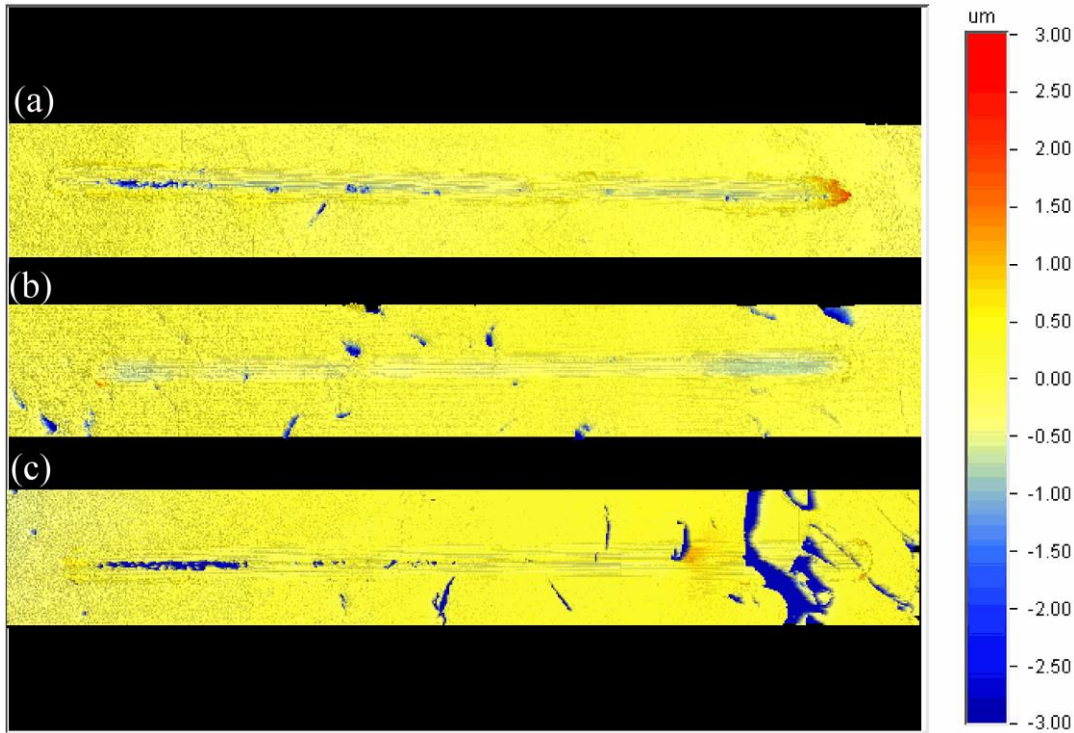
değerinin 1700.3 kodlu numuneye ait olduğu görülmektedir. Sinterleme süresi 180 saniyeden 360 ve 540 saniyeye çıkarıldığında sürtünme katsayısı değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu artış, mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, molibden metali üzerinde oluşan molibden karbür tabakası içerisindeki artan porozite miktarı ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 6.23 : 1700.3, 1700.6, 1700.9 kodlu numunelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği.

Grafik incelendiğinde, tüm numuneler için elde edilen sürtünme katsayısı eğrisinin aşınma işleminin başlangıcında ani bir yükseliş gösterdiği görülmektedir. Bu yükselişten sonra üç numunede de yaşanan düşüş, 1650.3, 1650,6 ve 1650.9 kodlu numunelerde de olduğu gibi başlangıçta yalnızca bir noktadan temas eden aşındırıcı top-numune yüzeyi arasında, aşındırıcı topun yüzey tarafından aşındırılarak bu temas noktasının daha büyük bir yüzeye dönüşmesi sonucu sürtünme katsayısında düşüş görülmektedir. En düşük sürtünme katsayısı değerine sahip 1700.3 kodlu numune 15 metreden sonra kararlı halde seyrederken, 1700.9 kodlu numune genel olarak kararlı halde seyretilmiştir. Bu durum 1700.6 kodlu numunede 35 metreden sonra görülmektedir.

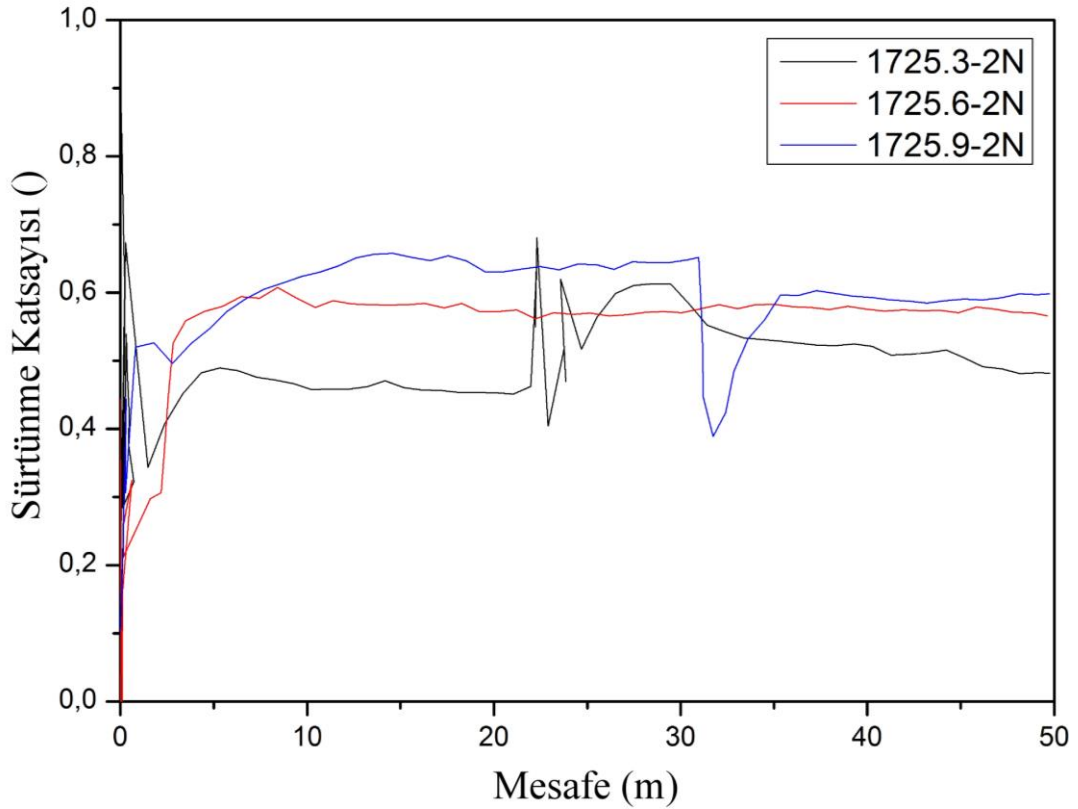
1700.3, 1700.6, 1700.9 kodlu numeneler için aşınma izleri ve yüzey pürüzlülüğü yüzey profilometresi kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre 1700.3, 1700.6, 1700.9 kodlu numeneleri için yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 117,39 nm, 183,67 nm, 327,96 nm Ra olarak ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülük değerleri sürtünme katsayısı değerleri ile karşılaştırıldığında, en düşük sürtünme katsayısına sahip 1700.3 numunesinin aynı zamanda en düşük yüzey pürüzlülük değerlerine sahip olduğu da görülmektedir. Bunun yanında sürtünme katsayısı en yüksek olan 1700.9 kodlu numune, yine en yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. Yüzey pürüzlülüğü ölçmek için kullanılan yüzey profilometresi görünteleri Şekil 6.24'te verilmiştir.



Şekil 6.24 : (a) 1700.3, (b) 1700.6, (c) 1700.9 kodlu numeneler için aşınma izleri.

Sıcaklık sabit tutularak artan sinterleme süresine bağlı aşınma testleri 1725 °C'de, 180, 360 ve 540 saniye sinterleme süreleri ile üretilen 1725.3, 1725.6 ve 1725.9 kodlu numunelerde incelenmiştir. Aşınma testleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri 1725.3, 1725.6, 1725.9 kodlu numuneler için sırasıyla 0,495, 0,558 ve 0,594 olarak hesaplanmıştır. Sürtünme katsayısı değerlerine bakıldığında en düşük sürtünme katsayısı değerine 180 saniye bekleme süresi ile sinterlenen 1725.3 kodlu numunede görülmektedir. Bekleme süresindeki artışla birlikte 1725.6 ve 1725.9 kodlu numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinde artma meydana

gelmektedir. Bu sonuçlar mekanik özelliklerin karakterizasyonunda sertlik testleri ile elde edilen vickers mikrosertlik değerleri ile karşılaştırılabilir. Vickers sertlik değerlerine bakıldığında 1725.3, 1725.6, 1725.9 kodlu numunelerin sırasıyla $14,79 \pm 0,42$, $13,97 \pm 0,99$ ve $13,70 \pm 0,65$ GPa değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Beklenildiği üzere en yüksek sertlik değeri en düşük sürtünme katsayısına sahip olan 1725.3 kodlu numunede görülmektedir. Düşen yüzey sertlik değerleri ile birlikte aşınma katsayılarında artış görülmektedir. Sinterleme süresinin artışı ile aşınma katsayısının düşmesi, daha yüksek bekleme sürelerinde molibden metali üzerinde oluşan molibden karbür tabakasının içinde bulundurduğu porozite miktarı ile ilişkilendirebilir. 1725.3, 1725.6, 1725.9 kodlu numunelere 2 N yük altında uygulanan aşınma testleri sonucunda elde edilen kayma fonksiyonuna bağlı sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 6.25'te verilmektedir.

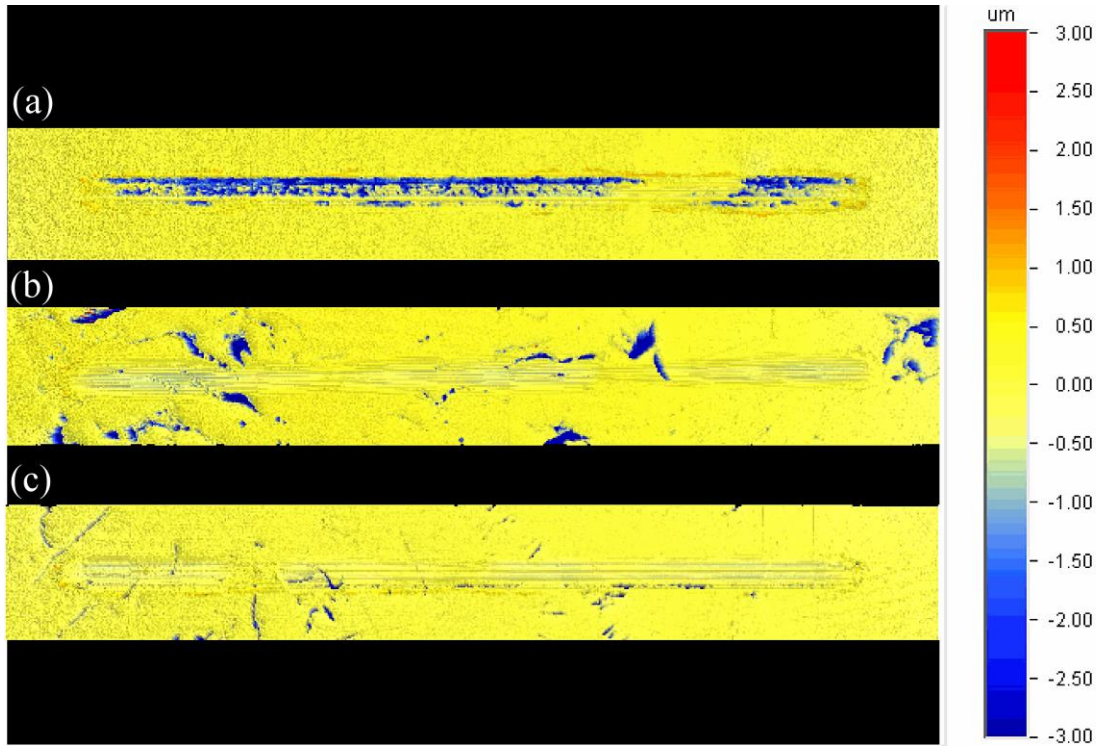


Şekil 6.25 : 1725.3, 1725.6, 1725.9 kodlu numunelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği.

Grafik incelendiğinde, 1650 °C, 1700 °C sinterleme sıcaklıklarında olduğu gibi bu üretimlerden oluşan numunelere uygulanan aşınma işlemlerinde ilk anlarda sürtünme katsayılarında artış görülmektedir. Bu artış diğer sıcaklıklarda yapılan üretimlerin aşınma sonuçlarında, aşındırıcı top-numune yüzeyi arasındaki aşınma ile

açıklanmıştır. Aşınma işlemi süresince 1725.6 kodlu numune ilk 5 metreden sonra kararlı halde seyretmiştir. Bunun yanı sıra 1725.3 ve 1725.9 kodlu numunelerde belirgin dalgalanmalar görülmektedir.

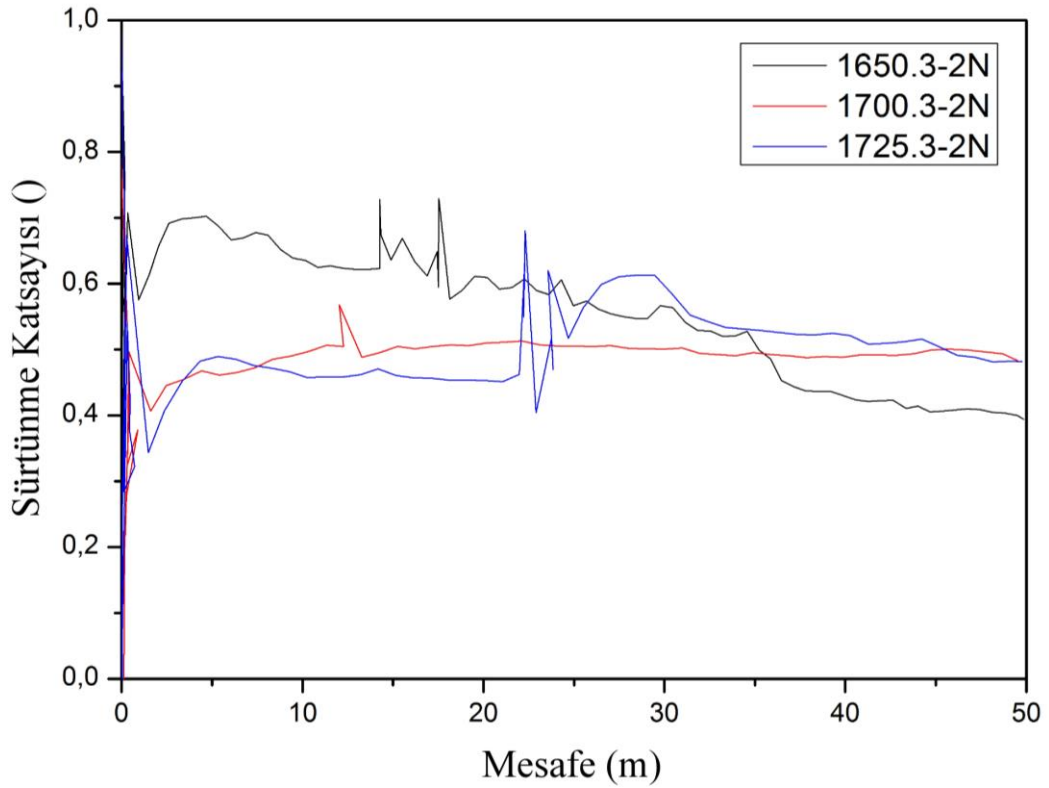
1725.3, 1725.6, 1725.9 kodlu numeneler için aşınma izleri ve yüzey pürüzlülüğü yüzey profilometresi kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre 1725.3, 1725.6, 1725.9 kodlu numeneleri için yüzey pürüzlülüğü değerleri sırasıyla 287,57 nm, 366,60 nm, 111,00 nm Ra olarak ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü ölçmek için kullanılan yüzey profilometresi görüntüleri Şekil 6.26'da verilmiştir.



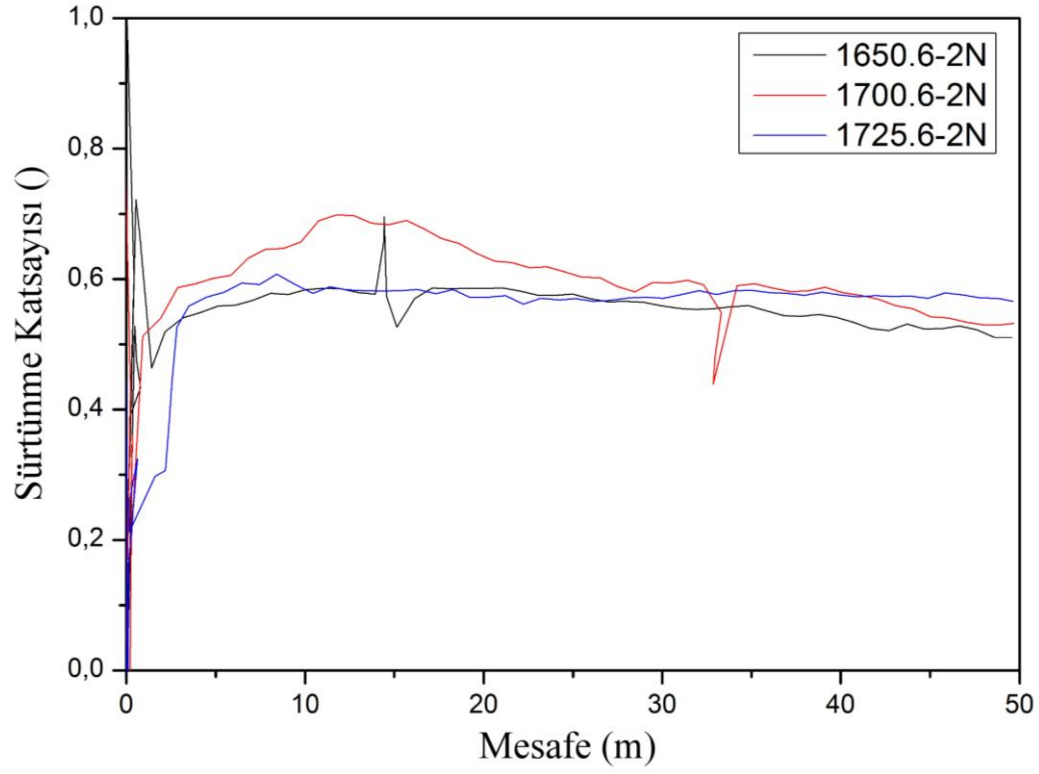
Şekil 6.26 : (a) 1725.3, (b) 1725.6, (c) 1725.9 kodlu numeneler için aşınma izleri.

Sinterleme süresi sabit tutularak üretilen farklı sıcaklıklarda (1650 °C, 1700 °C ve 1725 °C) sinterlenen numune gruplarına bakıldığında bekleme sürelerindeki artışın sürtünme katsayısını olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Bu sonuçlar yüzeyden elde edilen vickers mikrosertlik değerleri ile karşılaştırıldığında ise tutarlılık göstermektedir. Yüzey mikrosertlik değerlerinin sinterleme işlemi esnasında artan bekleme süresi ile azalması ve sürtünme katsayısı değerlerinin artan bekleme süresi ile artması, sinterleme işlemi esnasında artan bekleme süresinin yapı içerisinde molibden metaline difüz eden karbon atomlarının yüzeyden molibden karbür tabakası oluşturması sonunda bu tabaka içerisinde ihtiva eden porozitelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

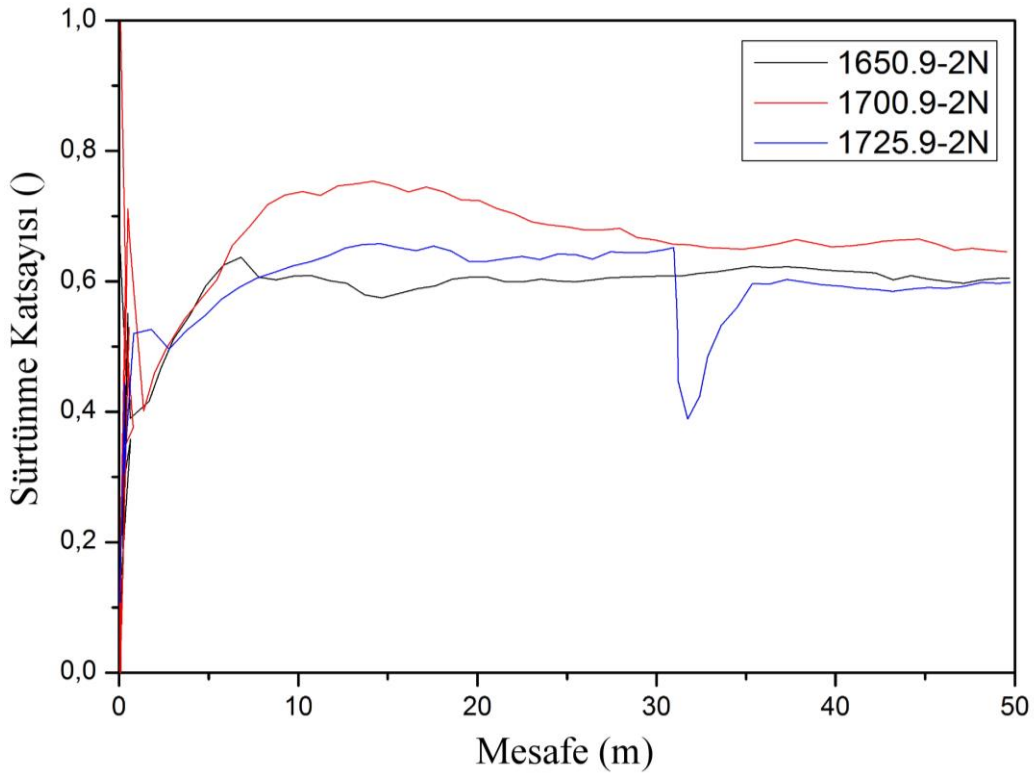
Sabit sinterleme sıcaklığına karşı artan sinterleme süresi ile gerçekleştirilen üretimlerin aşınma testleri sonuçlarının ardından, sabit bekleme süresine karşı artan sinterleme sıcaklığı ile gerçekleştirilen üretimlerden elde edilen numunelerinin aşınma testi sonuçları karşılaştırılmıştır. İlk olarak 180 saniye bekleme süresi ile sinterlenen numunelerin aşınma sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 6.27 sabit bekleme süresine karşı artan sinterleme sıcaklığı ile üretilen numunelerden 1650.3, 1700.3, 1725.3 kodlu olanları içermektedir. Bu numunelere ait sürtünme katsayısı değerlerinin sırasıyla 0,554, 0,488, ve 0,495 olduğu görülmektedir. 360 saniye bekleme süresi ile 1650, 1700, 1725°C sinterleme sıcaklıklarına ait üretilen numunelerin sırasıyla sürtünme katsayıları 0,559, 0,600, 0,558 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.28’te 1650.6, 1700.6 ve 1725.6 kodlu numuneleri sürtünme katsayılarına içeren sürtünme katsayısı-mesafe grafiği Şekil 6.28’de verilmiştir. verilmiştir. Bekleme süresi 540 saniyeye çıkarıldığında ise 1650.9, 1700.9 ve 1725.9 kodlu numuneler için aşınma katsayıları sırasıyla 0,588, 0,670 ve 0,594 olarak belirlenmiştir. 540 saniye bekleme süresi ile sinterlenen numunelerin sürtünme katsayısı-mesafe grafiği Şekil 6.29’da verilmiştir.



Şekil 6.27 : 1650.3, 1700.3, 1725.3 kodlu numunelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği.

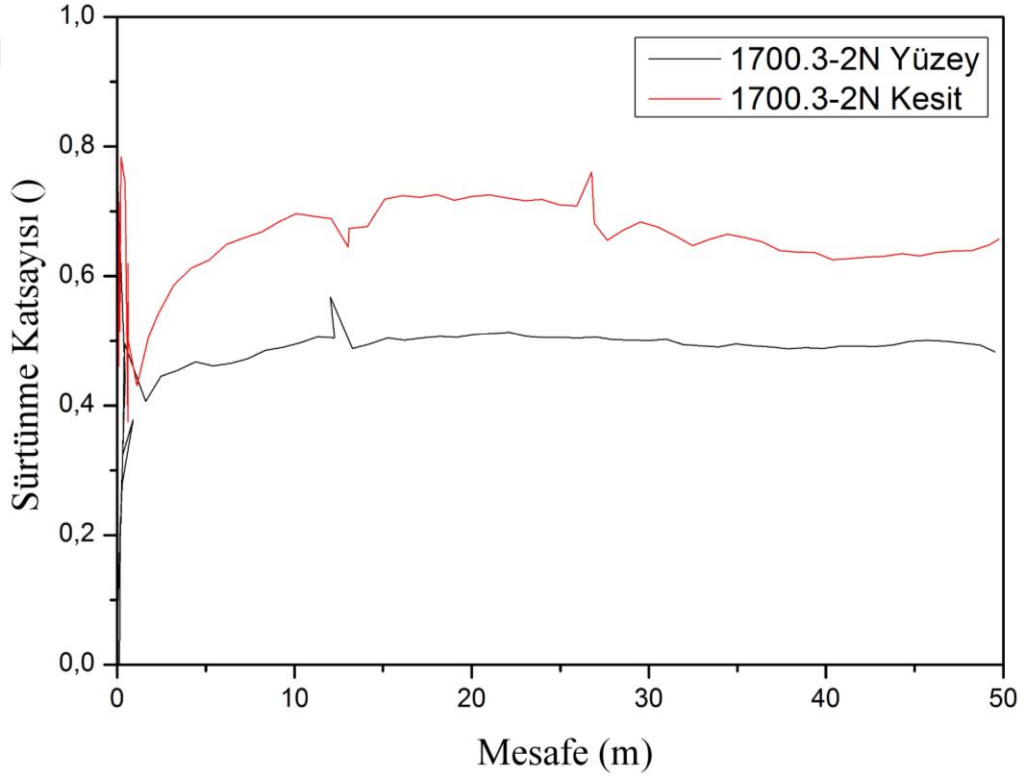


Şekil 6.28 : 1650.6, 1700.6, 1725.6 kodlu numenelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği.



Şekil 6.29 : 1650.9, 1700.9, 1725.9 kodlu numenelerin Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği.

Aşınma sonuçları değerlendirildiğinde, en düşük aşınma katsayısına 1700 °C sinterleme sıcaklığında 180 saniye bekleme süresi ile üretilen 1700.3 kodlu numunenin sahip olduğu belirtilmişti. 1700.3 kodlu numunenin sürtünme katsayısı-mesafe grafiği incelendiğinde grafiğin genel olarak kararlı halde seyrettiği ve yalnızca bir pik oluşumu gözlemlendiği belirtilmişti. Sinterleme işlemi sırasında molibden tozuna difüz eden karbon atomları sonucunda oluşan molibden karbür tabakasının, molibden metaline göre aşınma davranışlarını incelemek adına, üretilen numunelerden 1700.3 kodlu olan numunenin molibden tanelerinin bulunduğu kesit bölgesine aşınma testi uygulanmıştır. Şekil 6.30'da 1700.3 kodlu numuneye ait molibden ve molibden karbür katmanlarının aşınma davranışları karşılaştırılmıştır.

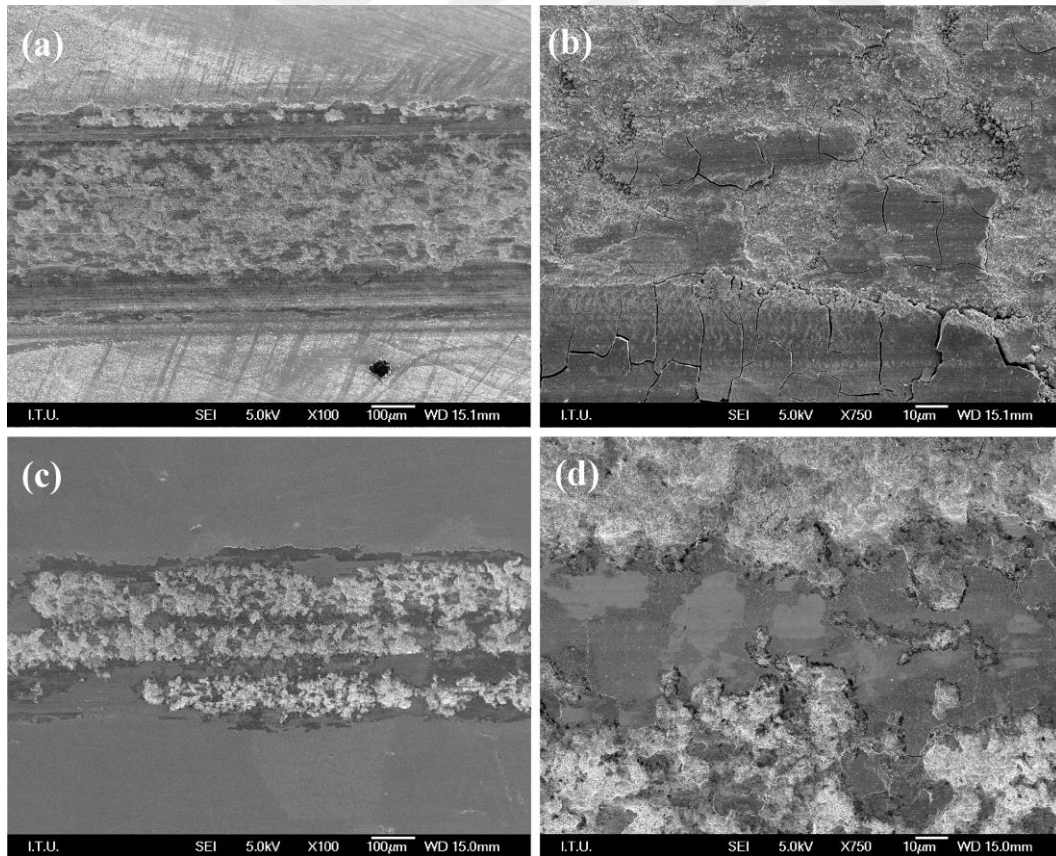


Şekil 6.30 : 1700.3 kodlu numunelerin yüzey ve kesitten elde edilen Mo-MoC karşılaştırması Mesafe-Sürtünme Katsayısı grafiği.

Grafik incelendiğinde kesitten elde edilen molibden metalinin aşınma davranışlarının yüzeyde oluşan molibden karbür tabakasının aşınma davranışlarına göre daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Sürtünme katsayıları kıyaslandığında molibden metalinin 0,663 ve molibden karbür tabakası 0,488 değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Bu sonuçlara bakarak sinterleme işlemi ile üretilen molibden metalinin, yapı içerisine sistem tarafından difüze olan karbon atomları ile birlikte oluşan molibden karbüre göre daha düşük aşınma davranışı sergilediği belirlenmiştir.

Martinez ve ekibi, elik test numunelerinin parlatılmış yzeyelerine, fiziksel buhar biriktirme tekniği ile önce TiN taban katmanı, bu katman üzerine de yüzey katmanı olarak molibden karbür ve tantal karbür kaplaması yaparak tribolojik özelliklerini incelemişlerdir [34]. Martinez ve ekibi yaptıkları çalışmada molibden karbür katmanının en düşük sürtünme katsayısını 0,2 olarak elde etmişlerdir. En düşük sürtünme katsayısını elde ettikleri numuneye yaptıkları mikrosertlik ölçümü sonucunda, yüzey mikrosertlik değerini 15,5 GPa olarak tespit etmişlerdir [34].

Tez alışması kapsamında gerçekleştirilen aşınma testleri ile aşınma davranışlarının belirlenmesi sonucunda en düşük sürtünme katsayısının 0,488 olarak elde edildiği 1700.3 kodlu molibden numuneyi, literatürdeki Martinez ve ekibinin yapmış olduğu çalışma ile kıyaslayacak olursak, karbon atomlarının difüzyonu ile molibden numunenin yüzeyinde oluşan molibden karbür tabakasının sürtünme katsayısının, fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile titanyum nitrür taban katmanı üzerine kaplanan molibden karbür tabakasına oranla yüksek bir değer olduğu tespit edilmiştir.

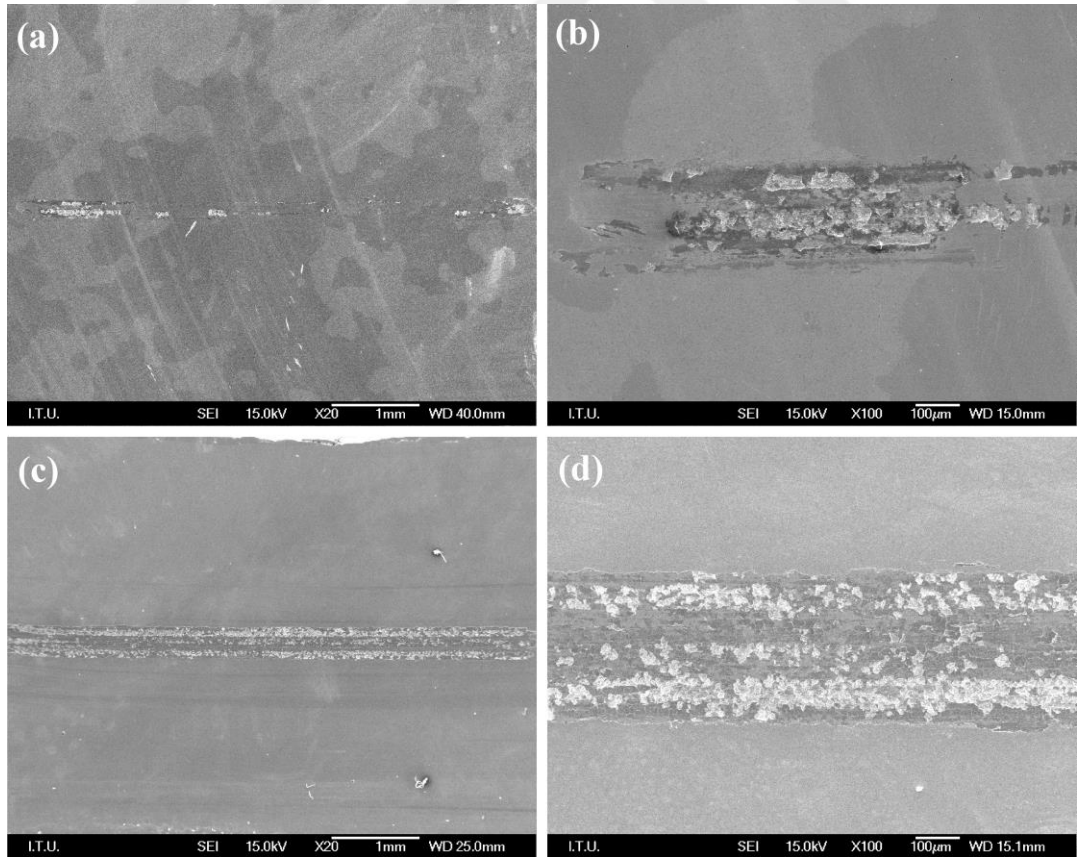


şekil 6.31 : (a)-(b) 1650.3 ve (c)-(d) 1650.6 kodlu numenelerin aşınma sonrası SEM görüntüleri.

Aşınma davranışları incelenen numunelerin aşınma sonrası mikroyapısı incelenmek üzere taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır. 1650.3 ve 1650.6 kodlu numunelerin aşınma sonrası mikroyapıları Şekil 6.31’de verilmektedir.

En düşük sürtünme katsayısına sahip en iyi aşınma davranışı gösteren 1700.3 kodlu numunenin yüzeyinden elde edilen ve molibden karbür tabakasından oluşan bu yüzeyin aşınma davranışı karşılaştırmak üzere, molibden metalinden oluşan 1700.3 kodlu numunenin kesitine uygulanan aşınma testi sonrasında elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.32’de verilmektedir. Görüntüler 1700.3 kodlu numunenin yüzey (molibden karbür) ve kesit (molibden metali) bölgelerinden elde edilmiştir.

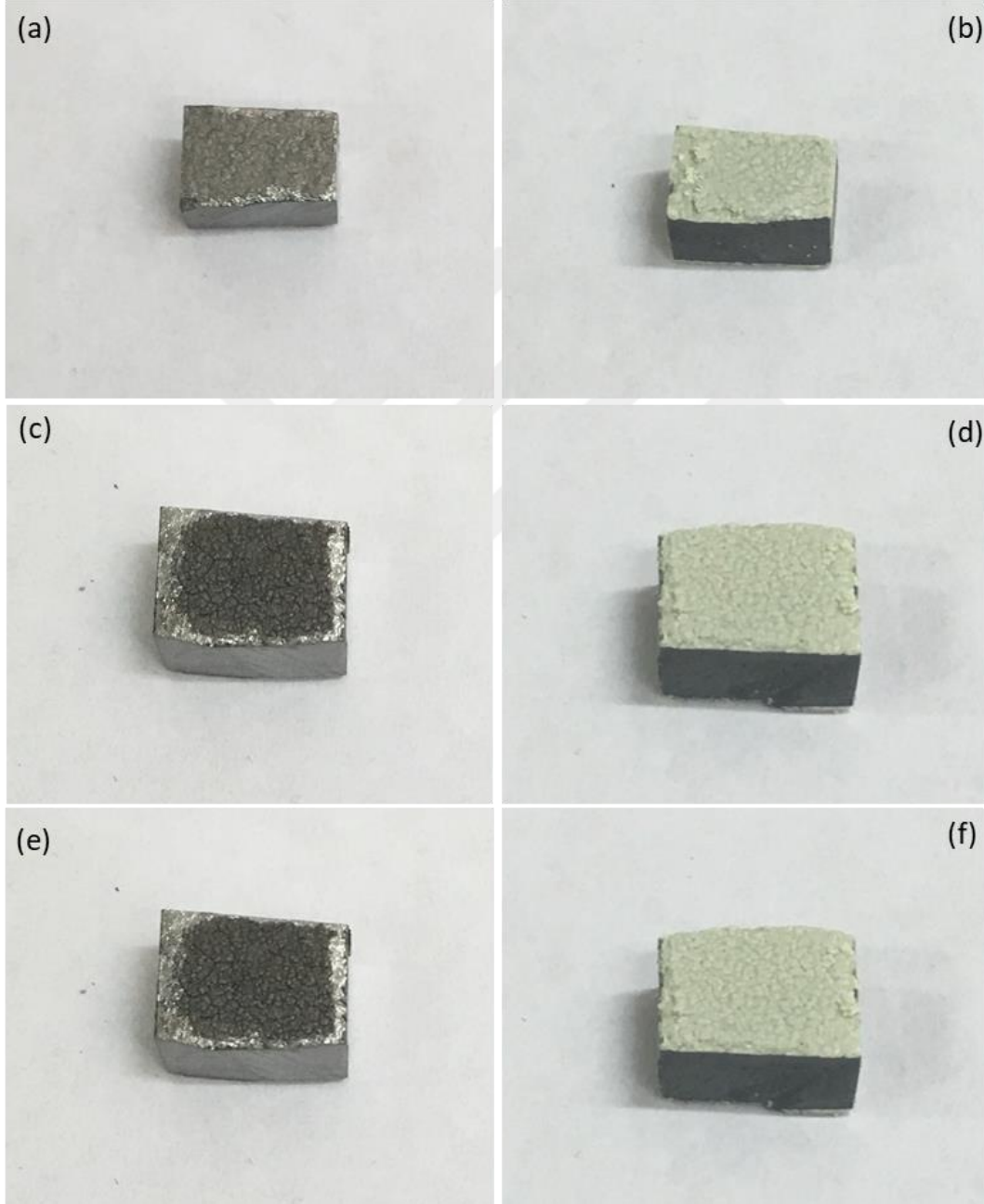
1650.3 ve 1650.6 kodlu numunelerin aşınma sonrası yüzey bölgelerinden elde edilen SEM görüntüleri ve 1700.3 kodlu numunenin kesit ve yüzeyinden, aşınma işlemi sonrasında elde edilen görüntüler incelendiğinde gerçekleşen aşınma işlemlerinin adhesiv aşınma olduğu belirlenmiştir. Bunun yanısıra, mesafeye bağlı sürtünme katsayısı grafiklerinde görülen piklerin, adhesiv aşınmanın bir sonucu olan numune yüzeyinden parça kopması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.32 : Aşınma işlemi sonrası 1700.3 kodlu numunenin (a-b) yüzey ve (c-d) kesit SEM görüntüleri.

6.4 Üretilen Numunelerin Oksidasyon Direncinin İncelenmesi

1725 °C de üretimi gerçekleştirilen, 1725.3, 1725.6 ve 1725.9 kodlu molibden disk numunelerden alınan örneklerin, 10 °C/dk ısıtma hızı ile 600, 700 ve 800 °C bekleme sıcaklıklarına ulaşarak, 1 saat süreyle oksitleyici atmosfere tabi tutularak oksidasyon davranışları incelenmiştir.



Şekil 6.33 : 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak, 600 °C bekleme sıcaklığında 1 saat süre ile oksitleyici atmosfere tabi tutulan numunelerin işlem öncesi ve sonrası resimleri (a-b) 1725.3, (c-d) 1725.6 ve (e-f) 1725.9 kodlu numuneler.

Şekil 6.33’de görüldüğü gibi, 600 °C’de oksitlendirici atmosfer altında oksidasyon direnci incelenen tüm numunelerin yüzeylerinde oksit tabakasının oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 6.33’te, 1725.3, 1725.6 ve 1725.9 kodlu numunelerin oksidasyon testi öncesi görüntüleri sırasıyla a, c ve e resimlerinde görülmektedir. Aynı şekilde sırasıyla b, d ve f resimlerinde bu numunelerin oksidasyon testi sonrasında yüzeylerinde oluşan oksit tabakası görülmektedir.

700 ve 800 °C’de gerçekleştirilen oksidasyon direnci teslerinde ise numunelerin oksidasyon direncinin oldukça düşük olduğu ve yüzeylerin aşırı deformasyona uğradığı belirlenmiştir.





7. SONUÇLAR

- 1- Saf molibden başlangıç tozu, 40 MPa sabit basınç ve 1650, 1700 ve 1725 °C sıcaklıkları altında, 180, 360, 540 saniye bekleme süreleri ile Spark Plazma Sinterleme yöntemi ile sinterlenerek; 4 mm kalınlığa ve 50 mm çapa sahip disk şeklinde molibden numuneler başarılı bir şekilde üretilmiştir.
- 2- Relatif yoğunluk değerleri %95,68 ve %97,55 arasında değişmiştir, en yüksek relatif yoğunluk değeri 1650 °C sıcaklıkta 180 saniye bekleme süresi ile sinterlenen 1650.3 kodlu numunede elde edilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ve süresi ile birlikte yoğunluk değerlerinde düşüş tespit edilmiştir.
- 3- Sinterleme işlemi esnasında grafit kalıplardan molibden metale difüz olan karbon atomları nedeni ile, üretilen numunelerin yüzeylerinde molibden karbür tabakası oluşmuştur. Numune yüzeylerinde oluşan molibden karbür tabakasının kalınlığında, artan sinterleme sıcaklığı ve bekleme süresinin artış yönünde etki ettiği görülmüştür.
- 4- Yüzey mikrosertlik değerleri 13,70 ve 15,24 GPa değerleri arasında değişirken, artan sinterleme süresi ve sıcaklığıyla birlikte artan molibden karbür tabakası kalınlığına rağmen, molibden karbür tabakasının ihtiva ettiği porozitlerden dolayı mikrosertlik değerlerinde azalma görülmüştür.
- 5- Oksidasyon testleri sonucunda, üretilen numunelerin düşük oksidasyon direncine sahip oldukları, 600 °C'de yapılan çalışmalarda numunelerin deformasyona uğramadan yüzeylerinde oksit tabakalarının oluştuğu, fakat 700 ve 800 °C'de yapılan çalışmalarda numunelerde aşırı deformasyon oluştuğu tespit edilmiştir.
- 6- Mikroyapı incelemeleri ile artan bekleme süresine ve sinterleme sıcaklığına karşı molibden karbür tabakasının artışı kanıtlanmıştır. Ek olarak, molibden ana metali ile molibden karbür yüzey tabakası arasında, lamelli yapıdaki ötektoid mikroyapının oluşumunun 360 saniye bekleme süresi ile birlikte gerçekleştiği görülmüştür.

- 7- Mikroyapı görüntüleri ile ötektoid kalınlığının numunelerin merkezinden kenara doğru kademeli olarak azaldığı ve bu azalmanın merkezden geçen darbeli doğru akımın yarattığı sıcaklık etkisinin kenarlara doğru azalmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Mikroyapı ve mekanik özelliklerin numune genelinde homojenizasyonunun sağlanabilmesine yönelik daha düşük çaplı numuneler üretilerek araştırma yapılabilir.
- 8- Aşınma davranışlarının belirlenmesi ile en düşük sürtünme katsayısının 0,488 ve en düşük aşınma derinliğin 0,434 μm ile 1700.3 kodlu numunede elde edilmiştir. Bu numuneye ait molibden tanelerini içeren kesit bölgesinden yapılan ölçümlerde sürtünme katsayısı 0,633, aşınma derinliği ise 1,213 μm olarak hesaplanmıştır. Aşınma testleri sonucunda yüzeyde oluşan molibden karbürün aşınma davranışlarının sürtünme katsayısının % 26,4 azalması ve aşınma derinliğinin %64,2 azalması ile çalışmanın amacına uygun bir şekilde iyileştirildiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **ASM International**, (1992). *ASM HandBook VOL 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*.
- [2] **Calderon, H.A., Kosterz, G. ve Ullrich, G.** (1993). Microstructure and plasticity of two molybdenum-base alloys (TZM). *Mater. Sci. Eng. A.*, 160 (2), 189-199.
- [3] **Url-1** <<http://img.chem.ucl.ac.uk/sqp/large/229az1.htm>>, erişim tarihi 13.07.2018.
- [4] **Chakraborty, S.P.** (2011). Studies on the development of TZM alloy by aluminothermic coreduction process and formation of protective coating over the alloy by plasma spray technique. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 29 (5), 623-630.
- [5] **Devlet Planlama Teşkilatı**, (2001). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt komisyonu Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu*.
- [6] **Url-2** <<https://www.mindat.org/element/Molybdenum>>, erişim tarihi 19.03.2019.
- [7] **Okyay, V.** (2012). Türkiye'nin son gözdesi Molibden. *Madencilik Türkiye Derg.*, 9, 104–111.
- [8] **USGS**, (2011). 2010 Minerals Yearbook. *Environ. Prot.*, no. September, p. 7.
- [9] **Url-3** <http://www.mta.gov.tr/v2.0/daire-baskanliklari/metut/maden_yataklari_hrt/molibden.jpg>, erişim tarihi 08.01.2015.
- [10] **Conshohocken, W.** (1997). *Standard Specification for Molybdenum and Molybdenum Alloy Plate*, vol. 91, no. Reapproved, pp. 1–5.
- [11] **R. Metals**, (2002). *Standard Specification for Zirconium and Zirconium Alloy Bar and Wire 1*, vol. 3, pp. 1–7.
- [12] **Danışman, C.B.** (2015). *TZM Alaşımının Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] **Denizalp, F.** (2012). *Yüksek Safiyette Molibden Tozunun Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Şekillendirme Şartlarının Belirlenmesi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Url-4** <<https://setis.ec.europa.eu/mis/material/molybdenum>>, erişim tarihi 08.08.2016.
- [15] **Chhillar, P., Agrawal, D. ve Adair, J.H.** (2008). Sintering of molybdenum metal powder using microwave energy. *Powder Metall.*, vol. 51, no. 2, pp. 182–187.

- [16] **Fan, J., Lu, M., Cheng, H., Tian, J. and Huang, B.** (2009). Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 78–82.
- [17] **Ohser-Wiedemann, R., Martin, U., Seifert, H.J. and Müller, A.** (2010). Densification behaviour of pure molybdenum powder by spark plasma sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 4, pp. 550–557.
- [18] **Vengust, D., Ravnik, J., Mrzel, A. and Vilfan, M.** (2016). Molybdenum carbide nanowires: facile synthesis, a new hybrid phase and their use as transparent electrodes. *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 90806-90812.
- [19] **Zheng, W., Cotter, T.P., Kaghazchi, P., Jacob, T., Frank, B., Schlichte, K., Zhang, W., Su, D.S., Schuth, F. and Schlögl, R.** (2013). Experimental and theoretical investigation of molybdenum carbide and nitride as catalysts for ammonia decomposition. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 3458-3464.
- [20] **Velikanova, T.Y., Kublii, V.Z. and Khaenko, B.V.** (1988). Solid state transformations and phase equilibria in the molybdenum-carbon system. *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 27, pp. 891-896.
- [21] **Predel, B.** (1992). C-Mo (Carbon-Molybdenum). Group IV physical chemistry, *B-Ba and C-Zr*. Springer Materials, vol. 5B. Erişim: 16.04.2019, http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-46733-5_643
- [22] **Hanif, A., Xiao, T., York, A. ve Green, M.** (2002). Study on the Structure and Formation Mechanism of Molybdenum Carbides. *Chem. Mater.*, vol. 14, pp. 1009-1015.
- [23] **Ledoux, M.J., Pham-Huu, C.** (1992). Microstructure and characterization of a highly selective catalyst for the isomerization of alkanes: A molybdenum Oxycarbide. *Catal.*, pp. 92-103.
- [24] **Chorley, R.W. and Lednor, P.W.** (1991). Synthetic routes to high surface area non-oxide materials. *Adv. Mater.*, vol. 3, pp. 474-485.
- [25] **Giraudon, J.M., Leclercq, L., Leclercq, G., Lofberg, A. and Frennet, A.** (1993). Organometallic route to dimolybdenum carbide via a low-temperature pyrolysis of a dimolybdenum alkyne complex. *J. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 2449-2454.
- [26] **Zeng, D. and Hampden-Smith, M.J.** (1993). Synthesis and characterization of nanophase Group 6 metal (M) and metal carbide (M₂C) powders by chemical reduction methods. *Chem. Mater.*, vol. 5, pp. 681-689.
- [27] **Akın, İ.** (2010). *ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi İle Üretimi ve Karakterizasyonu.* (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] **Yavaş, B.** (2014). *Monolitik ve Takviyeli Borkarbür Seramiklerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu.* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [29] **Ekici, M.R.** (2010). *Alaşım Elementleri Ve Sinterleme Sıcaklıklarının Tm İle Üretilen Çelik Malzemelerin Mikroyapı Ve Mekanik Özelliklerine Etkisi*. Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [30] **Yucheng, W. and Zhengyi, F.** (2002). Study of temperature field in spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering B90.*, pp. 34–37.
- [31] **Dobedoe, R.S., West, G.D. and Lewis, M.H.** (2005). Spark plasma sintering of ceramics: understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional processing. *Advances in Applied Ceramics*, vol. 104, no. 3, pp. 34–37.
- [32] **Yıldız, T. and Gür, A.K.** (2006). Wear Systems. *East. Anatolia Reg. Res.*, pp. 86–91.
- [33] **Rahaman, M.N.** (2003). *Ceramic Processing and Sintering*, G. Marcel Dekker Inc., USA.
- [34] **Martinez, E., Wiklund, U., Esteve, J., Montala, F. and Carreras, L.L.** (2002). Tribological performance of TiN supported molybdenum and tantalum carbide coatings in abrasion and sliding contact. *Wear*, vol. 253, pp. 1182-1187.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Can ÇEKLI
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.07.1980 - İstanbul
E-posta : ccekli@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2002, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2005, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Seramik Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- **Eylül 2003 – Şubat 2005:** Proje Mühendisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı, “Potasyum Mikası ve Florapatit İçeren Cam Seramiklerin Kristalizasyon Davranışları, İşlenebilirlik Özelliklerinin İncelenmesi ve Biyoaktivite Karakterizasyonu” projesi.
- **Ekim 2005 – Mart 2013:** Fabrika Müdürü, Vira Ticaret ve Kimya Sanayi Limited Şirketi, Tekirdağ
- **Mart 2013 – Halen:** Genel Müdür, Gratas Yazılım Tasarım ve Danışmanlık Hizmetleri Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi, İstanbul

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Çekli C., Göller G. (2019).** Microstructural And Tribological Characterization Of Molybdenum-Molybdenum Carbide Structures Produced By Spark Plasma Sintering, *International Journal of Materials Research*, 110, 1032-1038.
- **Çekli C., Yucel O., Sahin F.C., Goller G. (2015).** Microstructural Characterization of Molybdenum Molybdenum Carbide Structures Produced by SPS. *MRS Fall Meeting & Exhibit*, November 29 - December 5, Boston, USA.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Çekli C.**, Göller G. (2007). The crystallization behavior and machinability of sodium-potassium mica and fluorapatite containing glass-ceramics. *Journal of Australian Ceramic Society*, 43(1).
- Göller G., **Çekli C.**, Akın I., Demirkese E. (2007). In-vitro bioactivity characterization of sodium-potassium mica and fluorapatite containing glass ceramics. *Key Engineering Materials*, 330-332, 185-188.
- Göller G., **Çekli C.**, Kayalı E.S. (2005). %75 Sodyum-potasyum mikası ve %25 florapatit içeren işlenebilir cam seramiklerin kristalizasyon davranışları ve işlenebilirlik özellikleri. *12. Uluslararası Metalurji-Malzeme Kongresi ve Fuarı, Kongre Elektronik Kitabı*, 28 Eylül – 02 Ekim, 2005, İstanbul, Türkiye.

