

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TZM ALAŞIMININ SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Can Burak DANIŞMAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TZM ALAŞIMININ SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Can Burak DANIŞMAN
(506131408)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131408 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi, Can Burak DANIŞMAN ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “TZM ALAŞIMININ SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Cengiz Kaya**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İpek Akın Karadayı.
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **27 Kasım 2015**
Savunma Tarihi : **22 Aralık 2015**

Aileme ve Arkadaşılarırna,

ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında bana maddi ve manevi her türlü desteği sunan; bilgilerimin ve tecrübelerimin artmasını sağlayan ve hayatta rol model olarak aldığım insanlardan değerli hocam Prof. Dr. Gültekin Göller'e,

İlgisi ve içtenliği ile desteğini hep hissettiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. İpek Akın'a,

Çalışmalarım sırasında beni projesine kabul eden ve bana maddi manevi destek olan Prof. Dr. Filiz Çınar Şahin'e,

Numunelerin yüksek sıcaklık davranışları incelemeleri sırasında laboratuvarlarının kapısını sonuna kadar açarak testlerin tamamlanmasını sağlayan ve bilgi birikimini benimle paylaşan Yrd. Doç. Dr. Nuri Solak'a,

Lisans öğrenimimi gördüğüm eski okulumda kırılma tokluğu ölçümlerinin yapılmasını sağlayan eski hocalarım Doç. Dr. Ergün Keleşoğlu, Arş. Gör. Zekeriya Yaşar Cömert ve aradaki iletişimi sağlayarak işlerin hızlanmasını sağlayan Prof. Dr. Cengiz Kaya'ya,

Numunelerin kimyasal analizlerinin yapılmasını sağlayan TÜBİTAK SAGE'den Kaan Pehlivanoğlu'na,

Karakterizasyon konusunda bildiğim her şeyi bana öğreten, sohbetinden ve bana ağabeylik yapmasından her zaman keyif aldığım laboratuvar sorumlumuz Tek. Hüseyin Sezer'e,

Yediğim ve içtiğimin farklı gitmediği, deneysel çalışmalarım sırasından annem ve babamdan çok gördüğüm, arkadaşlığımızın daim olmasını dilediğim Arş. Gör. Mustafa Güven Gök'e, Arş. Gör. Barış Yavaş'a ve Yük. Müh. Emin Kondakçı'ya, Hayata karşı farklı duruşu ve çizgisiyle hayatıma renk katan Yük. Müh. Can Çekli'ye; bilgi birikimlerini her zaman benimle paylaşan yardımsever arkadaşlarım, Yük. Müh. Burcu Apak'a ve Meral Cengiz'e,

Değerli çalışma arkadaşlarım; Öznur Kaya'ya, Cansinem Tüzemen'e, Burak Çağrı Ocak'a, Fatih Kırbıyık'a, Demet Balkaya Aydoğmuş'a ve Dilan Altan'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, beni bugünlere getiren, hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, moral kaynağımız olan biricik anne ve babama içtenlikle teşekkür ederim.

Aralık 2015

Can Burak Danışman
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. REFRAKTER METALLER.....	7
2.1 Molibden	8
2.1.1 Tarihçesi.....	8
2.1.2 Doğadaki hali ve rafinasyonu	8
2.1.3 Fiziksel özellikleri.....	10
2.1.4 Mekanik özellikleri	11
2.1.5 Korozyon direnci.....	11
2.1.6 Kullanım alanları.....	12
2.1.7 Alaşımları.....	12
2.2 TZM Alaşımları.....	13
2.2.1 Genel özellikler	13
2.2.2 Kullanım alanları.....	15
2.2.3 Üretim yöntemleri	16
2.2.3.1 Vakum ark ergitme.....	16
2.2.3.2 Toz metalurjisi	17
Sinterleme	18
Spark plazma sinterleme (SPS).....	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
3.1 Karbür Oluşumunun Termokimyasal Olarak Modellenmesi ve İncelenmesi ..	25
3.2 Toz Özelliklerinin Belirlenmesi	27
3.2.1 XRD analizi.....	27
3.2.2 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi analizi	27
3.2.3 Partikül boyut analizi	27
3.2.4 Mikroyapı karakterizasyonu	27
3.3 TZM Alaşımının Üretilmesi.....	27
3.4 TZM Alaşımının Karakterizasyonu.....	29
3.4.1 Numunelerin yoğunluk değerinin ve sinterlenme davranışlarının belirlenmesi	29
3.4.2 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu.....	30
3.4.3 Numunelerin tane boyutu ölçümü.....	30
3.4.4 Numunelerin sertlik ölçümü.....	30

3.4.5 Numunelerin kırılma tokluğu ölçümü	30
4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	33
4.1 Karbür oluşumunun termokimyasal olarak modellenmesi	33
4.2 Toz Özelliklerinin Belirlenmesi:	35
4.2.1 X ışını difraksiyonu (XRD):	35
4.2.2 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS):	36
4.2.3 Partikül boyut analizi (PSD) :	36
4.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM):	37
4.3 TZM Alaşımının Üretim Şartlarının Optimizasyonu	37
4.4 Sinterlenen TZM Alaşımının Karakterizasyonu	42
4.4.1 TZM Alaşımının Yoğunlaşma ve Sinterlenme Davranışları	42
4.4.2 Mikroyapı Karakterizasyon	46
4.4.3 Tane Boyutu Ölçümü	50
4.4.4 Sertlik Ölçümü	54
4.4.5 Kırılma Tokluğu Ölçümü	57
4.4.6 Sinterlenen TZM alaşımının kimyasal analizi	60
4.4.7 Sinterlenen TZM alaşımının yüksek sıcaklık davranışının belirlenmesi ..	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	65
EKLER	69
ÖZGEÇMİŞ	75

KISALTMALAR

TZM : Titanyum-Zirkonyum-Molibden Alaşımları

Mo : Molibden

IACS : Uluslararası tavlınmış bakır standardı

SPS : Spark plazma sinterleme

HIP : Sıcak izostatik pres

HP : Sıcak pres

HMK : Hacim merkez kübik

HSP : Hegzagonal sıkı paket

ASTM: American society for testing and materials

SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Derece
$\varnothing$	: Çap
ΔGf	: Gibbs serbest enerji farkı
ρ	: Yoğunluk
ρ_{su}	: Suyun yoğunluk değeri
W_s	: Numune ağırlığı
W_{sa}	: Numunenin suda asılı ağırlığı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	: Refrakter metallerin özellikleri.	7
Çizelge 2.2	: Mo alaşımları ve bileşimler.....	12
Çizelge 2.3	: Farklı üretim yöntemleriyle üretilen TZM alaşımın bileşimleri.	13
Çizelge 2.4	: TZM alaşımlarının genel özellikler.....	13
Çizelge 4.1	: TZM tozunun kimyasal bileşimi	36
Çizelge 4.2	: Üretilen numuneler ve değişen deney parametreleri.....	39
Çizelge 4.3	: Molibden bariyerli deney grupları değişen özellikleri.	41
Çizelge 4.4	: Numuneler üzerinde oluşan Mo_2C fazının kalınlığı.....	42
Çizelge 4.5	: Numunelerin rölatif yoğunluk değerleri.....	43
Çizelge 4.6	: N4 (1550°C-5dk-40 MPa) numunesine uygulanan EDS analizi sonuçları.....	49
Çizelge 4.7	: Numunelerin ortalama tane boyut sonuçları.....	51
Çizelge 4.8	: Numunelerin sertlik sonuçları.....	55
Çizelge 4.10	: Numune kesitlerine uygulanan kimyasal analiz sonuçları.	60
Çizelge 4.11	: Yüksek sıcaklık davranışları incelenen numunelerin ortalama tane boyutları	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Molibdenit cevheri	8
Şekil 2.2	: Mo'nun cevherden nihai ürüne dönüşümünü gösteren akım şeması	10
Şekil 2.3	: Refrakter metallerin, alaşımların ve TZM alaşımlarının termal iletkenlik-sıcaklık grafiği	15
Şekil 2.4	: TZM alaşımlarının kullanıldığı uygulamalar, (a) roket nozüllerindeki ateşleme bölmesi parçaları, (b) nükleer reaktörlerde füzyon-reaktör dönüşüm modül parçaları, (c) yüksek sıcaklıklara maruz kalan kalıpları ve (d) motor parçaları	16
Şekil 2.5	: Vakum ark ergitme (VAC) yönteminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.6	: Toz parçacıklarda boyun oluşumu	18
Şekil 2.7	: Sinterlenme kademeleri	19
Şekil 2.8	: Sinterlenmenin son aşamasında a) gözeneklerin tane sınırında kalması ve kapanması ve (b) tane büyümesinin devam etmesi durumu ve porların tane sınırından uzaklaşması	20
Şekil 2.9	: Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görüntüsü	21
Şekil 2.10	: Darbeli doğru akımın ve dolaylı kısmi ısıtmanın malzeme üzerindeki farklarının şematik olarak gösterimi	23
Şekil 3.1	: TZM alaşımlarının üretiminin akım şeması.....	26
Şekil 3.2	: Numunelerin üretildiği SPS sistemi.	28
Şekil 3.3	: SPS kalıbı.	28
Şekil 3.4	: Sinterlenme prosesine hazır kalıp teknik çizimi.	29
Şekil 3.5	: Standartta uygun hazırlanmış numune ve 3 noktalı eğme testinin yapıldığı sistem.	31
Şekil 4.1	: TiC fazının sıcaklık-oluşum enerjisi(Gibbs serbest enerji) grafiği..	33
Şekil 4.2	: ZrC fazının sıcaklık-oluşum enerjisi(Gibbs serbest enerji) grafiği..	34
Şekil 4.3	: Mo ₂ C fazının sıcaklık-oluşum enerjisi(Gibbs serbest enerji) grafiği.	35
Şekil 4.4	: Ön alaşımlandırılmış TZM tozuna ait XRD diyagramı.	35
Şekil 4.5	: TZM tozlarına ait partikül boyut sonuçları.	36
Şekil 4.6	: TZM tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.	37
Şekil 4.7	: Sinterleme sonrasında elde edilen TZM numunesi.....	38
Şekil 4.8	: Numune çevresinde oluşan Mo ₂ C tabakası.....	40
Şekil 4.9	: Molibden kağıt üzerine kaplanan Mo tabakası	40
Şekil 4.10	: N1 (1450°C-150s-40MPa) numunesinin sıcaklık ile değişen yer değiştirme grafiği.	43
Şekil 4.11	: Değişen sinterleme sıcaklığının rölatif yoğunluk üzerindeki etkileri.	44
Şekil 4.12	: Değişen sinterleme süresinin rölatif yoğunluk üzerindeki etkileri. .	45
Şekil 4.13	: Değişen sinterleme basıncının rölatif yoğunluk üzerindeki etkileri	46

Şekil 4.14	: Dağlanmış yapıların SEM görüntüleri a) N5 numunesi (1575°C-5dk-40MPa) ve b) N10 numunesi (1450°C-2,5dk-40 MPa).....	46
Şekil 4.15	: N10 numunesinin(1450°C-2,5dk-40 MPa) (a)1. bölgenin sekonder elektron görüntüsü, (b) 1. bölgenin geri saçılan elektron görüntüsü, (c) 2. bölgenin sekonder elektron görüntüsü ve (d) 2. bölgenin geri saçılan elektron görüntü.	47
Şekil 4.16	: N4 numunesinde (1550°C-5dk-40 MPa) içerdiği farklı fazların SEM görüntüleri (a) genel yapının geri saçılan elektron görüntüsü, (b) Mo ₂ C fazının geri saçılan elektron görüntüsü, (c) TiC geri saçılan elektron görüntüsü ve (d) ZrC geri saçılan elektron görüntüsü.	48
Şekil 4.17	: N4 numunesinde (1550°C-5dk-40 MPa) bulunan kompleks karbürün SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.18	: N8 numunesinde (1575 °C-5 dk-40 MPa) (a) mikroyapı görüntüsü, (b) Mo, (c) C, (d) Ti ve (e) Zr kompozisyon haritalamaları.....	50
Şekil 4.19	: Değişen sinterleme sıcaklığının ortalama tane boyutu üzerindeki etkileri.....	52
Şekil 4.20	: Değişen sinterleme süresinin ortalama tane boyutu üzerindeki etkileri.....	52
Şekil 4.21	: Değişen sinterleme basıncının ortalama tane boyutu üzerindeki etkileri.....	53
Şekil 4.22	: Değişen sinterleme sıcaklığının sertlik üzerindeki etkileri	55
Şekil 4.23	: Değişen sinterleme süresinin sertlik üzerindeki etkileri.	56
Şekil 4.24	: Değişen sinterleme basıncının sertlik üzerindeki etkileri.	56
Şekil 4.25	: Değişen sinterleme sıcaklığının kırılma tokluğu üzerindeki etkileri.....	58
Şekil 4.26	: Değişen sinterleme süresinin kırılma tokluğu üzerindeki etkileri....	59
Şekil 4.27	: Değişen sinterleme basıncının kırılma tokluğu üzerindeki etkileri..	59
Şekil 4.28	: Molibden ve TZM alaşımlarına uygulanan iki farklı ısıtma rejimi..	61
Şekil A.1	: Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Karbonun faz diyagramı	69
Şekil A.2	: Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Titanyumun faz diyagramı	69
Şekil A.3	: Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Zirkonyumun faz diyagramı	70
Şekil A.4	: Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Titanyum karbürün faz diyagramı	70
Şekil A.5	: Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Zirkonyum karbürün faz diyagramı	71
Şekil A.6	: Deney 8 numunesinde oluşan karbür tabakalarının SEM görüntüleri	71
Şekil A.7	: Deney 5 numunesinde oluşan karbür tabakalarının SEM görüntüleri	72
Şekil A.8	: Deney 6 numunesinde oluşan karbür tabakalarının SEM görüntüleri	72
Şekil A.9	: Deney 7 numunesinde oluşan karbür tabakalarının SEM görüntüleri	73

Şekil A.10 : Numunelerin genel mikroyapı görüntüleri a)N1 [1450°C-300s 40MPa] b)N2 [1500°C-300s-40MPa] c)N3 [1525°C-300s-40MPa] d)N4 [1550°C-300s-40MPa] e)N6 [1575°C-150s-40MPa] f)N8 [1575°C-300s-40MPa] g)N9 [1450°C-150s-60MPa] h)N10 [1450°C 150s-40MPa] i)N11 [1450°C-300s-70MPa] j)N14 [1450°C-300s 80MPa] k)N16 [1700°C-150s-80MPa]..... **73**

TZM ALAŞIMININ SPARK PLAZMA SİNERLEME (SPS) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Refrakter metaller, 1000 °C ve üzeri yüksek sıcaklıklarda çalışabilen, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli malzemelerdir. Bu özellikleri ile uçak-uzay, elektrik-elektronik ve nükleer endüstrilerinde kullanılırlar. Bu çalışma kapsamında, refrakter malzeme grubundan TZM (titanyum- zirkonyum-molibden) alaşımının üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ön alaşımlandırılmış TZM tozları, toz metalurjisi prosesi olan SPS (spark plazma sinterleme) tekniği ile sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı, süre ve basınç gibi parametrelerin TZM numunelerinin rölatif yoğunluğu, ortalama tane boyutu, sertlik ve kırılma tokluğu özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. TZM alaşımlarının SPS tekniği kullanılarak üretimi ile ilgili bir çalışmanın literatürde bulunmaması, bu çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır.

Bu çalışmada; kullanılan ön alaşımlandırılmış TZM tozu, 4 mm yüksekliğinde 50 mm çapında numuneler elde edilecek şekilde SPS cihazı ile sinterlenmiştir. Üretimler; vakum ortamında 1400-1700°C sinterleme sıcaklıklarında, 40-80 MPa basınç altında ve 2,5-5 dk. sinterleme süreleri ile gerçekleştirilmiştir.

Rölatif yoğunluk ölçümleri, Arşimet prensibi kullanılarak belirlenmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunluklarının %92-98 arasında olduğu belirlenmiştir.

Tane boyutu analizi dağlanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri üzerinde lineer kesişme metodu ile yapılmıştır. Deney parametrelerinin ortalama tane boyutunu 6-50 µm arasında değiştirmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikroyapı ve faz analizleri sonucunda tane sınırında TiC, ZrC ve Mo₂C partikülleri gözlenmiştir.

Sertlik değerleri, Vickers sertlik cihazında ölçülmüş ve sinterlenen numunelerin sertliklerinin 1,75-2,04 GPa arasında değiştiği sonucuna varılmıştır.

Artan sinterleme sıcaklığı bir birlikte numunelerin rölatif yoğunluklarının arttırdığı belirlenmiştir. 1450°C’de yapılan üretimlerde rölatif yoğunluklar yaklaşık %92 olarak ölçülmüşken, sıcaklığın 1525°C olduğu üretimlerde %95 üzerinde relatif yoğunluk değeri elde edilmiştir. 1700°C’de yapılan üretimde ise %98 relatif yoğunluğa ulaşılmıştır. 250 °C’lik sıcaklık artışının yoğunluğu %6 arttırdığı , tane boyutunu %80 oranında arttırdığı görülmüştür. Tane boyutu artışının sertlik değerlerini azalttığı fakat önemli bir miktarda değiştirmedeği gözlemlenmiştir.

Sinterleme süresi 2,5 ve 5 dakika olmak üzere çalışılmıştır. Sinterleme süresinin rölatif yoğunluk, ortalama tane boyutu ve sertlik üzerinde önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Basınç değerleri 40 ile 80 MPa arasında değişecek şekilde çalışılmıştır. Sinterleme basıncının 40 MPa artması ile rölatif yoğunluk değerlerinin %4 arttırdığı

görülmüştür. Ortalama tane boyutunu ve sertlik değerlerinin artan sinterleme basıncı ile birlikte değişmediği saptanmıştır.

Numunelere kimyasal analiz yapıldığında bileşimlerinin standart'ın belirttiği değer ile paralellik gösterdiği görülmüştür.

TZM alaşımının yüksek sıcaklık davranışları molibden ile karşılaştırıldığında TZM'nin yüksek sıcaklıkta tanelerinin kabalaşmadığı dolayısı ile muadili molibdene göre çalışma şartlarının daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

SPS ile üretimin sağladığı avantajlar ile, TZM tozları geleneksel sinterleme yöntemleri ve vakum ark ergitme tekniğine göre daha kısa süre ve daha düşük sıcaklıklarda başarılı bir şekilde üretilmiştir. Sonuç olarak tane büyümesi kontrol altına alınmış, yoğun malzemeler üretilmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF TZM ALLOYS PREPARED BY SPARK PLAZMA SINTERING (SPS)

SUMMARY

Refractory materials exhibit high temperature strength (at 1000°C), high creep resistance, high thermal conductivity (60-130 W/m·K at 500°C) and low coefficient of thermal expansion (4.9-7.3 $\mu\text{m/m}\cdot\text{K}$). Among them, molybdenum has a wide application range such as aerospace, nuclear and electronic industries. Along with the improvements of technology, the demand of using molybdenum has been increased, as consequently TZM alloy has been developed. TZM alloy has been generally desired for high temperature applications such as heat engines, heat exchangers, nuclear reactors, radiation shields, extrusion dies and boring bars.

TZM alloy is a Molybdenum based alloy with the small amounts of Ti, Zr and C additives. The main purpose is to form carbides in alloy and disperse them homogeneously. Carbides located at grain boundaries inhibit the grain growth, increase the recrystallization temperature and improve the creep properties.

Due to the high melting temperature of TZM alloy (2620 °C), there are only two production techniques, (i) vacuum arc melting, (ii) powder metallurgy. When comparing these two methods with each other, sintering comes forward with the consistency of alloy composition, homogeneity and phase distribution properties.

TZM alloy has been prepared by several researchers using vacuum arc melting and powder metallurgy such as hot isostatic pressing. However, comparatively, there has not been any study on SPS'ed TZM alloy. SPS makes possible to densify materials at a lower temperature and in a shorter time when compared with the conventional techniques. In this method, a pulsed direct current passes through graphite punch, dies and powders simultaneously with an uniaxial pressure. Thus, the grain growth can be suppressed by rapid heating and the densification is accelerated at high temperature. Furthermore, the microstructure can be controlled by a fast heating rate and shorter processing times. In this study, TZM alloys were produced using SPS method at different sintering temperature, holding time and pressure. Densification, microstructure, average grain size, hardness and fracture toughness of samples were characterized.

Pre-alloyed TZM alloys were sintered using SPS. The sintered specimens were in the form of pellets with 50 mm diameter and 4 mm thickness. Production was carried out under vacuum with variable parameters as 1400-1700 °C, 2.5-5 minute holding time and under uniaxial pressure of 40-80 MPa.

Gibbs free energy needed for formation of TiC and ZrC were calculated with Factsage program. For these calculations sintering temperature were estimated as 1600 °C. Temperature and Gibbs free energy diagram were examined at 1600 °C, -157 and -181 kJ was needed for TiC and ZrC, respectively. In this study, formation

of these particles was observed in different sintering conditions such as temperature, holding time and pressure. Since the Gibbs free energy was negative, carbide structures have been formed by itself.

Relative densities were measured and calculated by Archimedes method. Consequently results were between 92-98%. In experiments completed at low temperature relative density were measured 92%, at high temperatures relative density was measured 98%. It was observed that according to increment at sintering temperature from 1450 to 1700 °C with same holding time and sintering pressure, relative density increased about 2.46% from 95.57% to 98.03%. It was understood that, relative density increased with increasing temperature. It was observed that 150 second difference at holding time did not make a significant change in the relative density. 40 MPa increment at sintering pressure from 40 to 80 MPa with the same sintering temperature and the holding time was increased relative density about 3.76% from 91.81% to 95.57%. So relative density increased with increasing pressure.

The linear intercept method was applied for average grain size measurement for chemically etched, polished surfaces. Eventually as received grain sizes, which were seen at optical microscope, were between 6-50 μm . Effects of the temperature, holding time and pressure were observed upon average grain sizes. As seen in results there was 80% increment from 6 to 50 μm within increasing 300 °C sintering temperature at constant holding time and pressure. Decreasing the holding time to 150 second, did not make a significant change and set values at 30 μm . And also, increasing sintering pressure about 40 MPa, there was not a significant change in average grain size.

Microstructure and phases were analyzed with scanning electron microscope. Lastly TZM alloy's characteristic carbide structures, whose Gibbs free energy were calculated with Factsage program, TiC and ZrC were monitored at grain boundaries. To see the distribution of phases elemental mapping were completed, and it was understood that phases distributed homogeneously.

Sample's hardness and fracture toughness values were investigated to see the mechanical properties. Hardness was measured by Vickers hardness test method and the hardness values were between 1.77-2.04 GPa. It was concluded that changing sintering parameters such as temperature, time and pressure did not affect micro hardness values significantly. In fracture toughness test, values were obtained with three point bending test. It was understood that, increasing the temperature about 300 °C fracture toughness values decreased about 9.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ from 25.9 to 16.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Decreasing the holding time to 150 second, did not make a significant change in fracture toughness. Increasing the sintering pressure about 40 MPa, increased the fracture toughness values about 7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ from 18.9 to 25.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

The sample sintered at 1450°C-150min-80MPa were defined the sample with optimum mechanical properties. This sample had small average grain size (8 μm), highest hardness (2.04 GPa) and highest fracture toughness value (25.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Chemical Analysis was applied upon this sample and it was understood that the analysis result was suitable with standard's composition limit. There is only difference at carbon composition between analysis and reference standard. At further investigation it was seen that, received starting powder was the main reason of this phenomenon.

High temperature behavior of TZM was observed. In this observation the samples with optimum mechanical properties of sintered TZM alloy and molybdenum were used. The microstructure of these two alloy were examined after the annealing process at 1200 °C for one hour and six hour. Molybdenum sample's grains were coarsened but there was not any significant change in TZM grains. So the microstructure properties of TZM were better than molybdenum. And because of this event led to prediction which consist mechanical properties of TZM were higher than molybdenum prediction.

To conclude with, production of TZM alloy by SPS, advance relatively more easy way, instead of conventional powder metallurgy techniques and vacuum arc melting. The aim of this study TZM alloys were obtained homogeneous, pore-free, structure with stabilized grain size at low temperatures and at short time. TiC, ZrC and complex carbides were seen on its microstructure. The main aim was accomplished. TZM alloy which had good relative density, hardness and fracture toughness values were sintered with SPS. And also this sample's composition were suitable with standards. High temperature behavior of TZM was better than molybdenum as predicted.

1. GİRİŞ

Molibden (Mo) ergime noktası (2610 °C) en yüksek olan metallerden biridir. Bu özelliği ile yüksek sıcaklıklarda çalışan uzay, havacılık ve savunma sanayi sistemleri için ideal bir malzemedir. Gelişen teknoloji ile beraber yüksek sıcaklıklarda uzun süre kullanılan sistemler için molibdene alternatif malzemeler üzerine çalışılmıştır. Molibdene alternatif olabilecek malzemeler arasında refrakter özellikleri ile ön plana çıkan tungstenin işlenmesinin zor, pahalı ve yoğunluğunun yüksek oluşu bu malzemenin havacılık uygulamalarında kullanımını oldukça zorlaştırmaktadır. Molibdene eser miktarda alaşım elementlerinin eklenmesi ile geliştirilen Titanyum-Zirkonyum-Molibden (TZM) alaşımları sayesinde Mo'nun refrakter özellikleri geliştirilmiş ve uzay-havacılık uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır.

TZM alaşımlarında, molibdene %0,5 titanyum, %0,08 zirkonyum, %0,01 karbon ilavesi ile tane sınırlarında titanyum ve zirkonyum karbürlerin çökmesi sağlanır. Bu karbürler, sistemi yüksek sıcaklıklarda daha kararlı hale getirir, yeniden kristalizasyon sıcaklığını ve sürünmeye karşı mukavemetini artırır.

Yüksek ergime sıcaklığına sahip refrakter malzemelerin ve bu gruba dahil olan TZM alaşımlarının üretimi zordur. Yüksek sıcaklığa çıkmak için gerekli enerji miktarı ve bu sıcaklıklardaki oksitlenme riski üretimi zorlaştıran unsurlardandır. TZM alaşımları sadece vakum ark ergitme ve toz metalurjisi ile üretilebilmektedir. Vakum ark ergitme yöntemindeki başlıca dezavantajlar; heterojen tane boyutu, anot hazırlama prosedürünün zorluğu ve pahalı oluşudur. Toz metalurjisinin en büyük dezavantajı ise tane büyümesi gibi istenmeyen durumlara neden olan uzun proses süreleridir.

TZM üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, Ahmadi ve grubu tarafından yapılan çalışmada %99 saflıktaki Mo, Ti, Zr ve C tozları 30 saat mekanik alaşımlandırılmıştır. Elde edilen tozlar 300 MPa basınç altında 1500-1700 °C 30-90 dk sıcak izostatik preslenmiştir. Yapılan mikroyapı karakterizasyonları sonucunda ortalama boyutu 65 nm olan iki farklı karbür tipi

tespit edilmiştir. Karbürlerin atomik yüzdeleri incelendiğinde %47,57 Ti ve %52,43 C ve diğerinin ise %49,75 Zr ve %50,25 C içerdiği gözlenmiştir. Stikoyometrik hesaplar sonucunda yapıda TiC ve ZrC karbürlerinin olduğu gözlenmiştir[1].

Calderon ve çalışma grubu, vakum ark ergitme ve toz metalurjisi yöntemleri ile üretilmiş iki farklı TZM plakasının, mikroyapıları, sürünme direnci ve yorulma davranışları üzerine çalışmışlardır. Mikroyapılar incelendiğinde toz metalurjisi ile üretilen plakanın homojen büyüklükte taneler içerdiği ve ortalama tane boyutunun $16,4 \pm 1 \mu\text{m}$ olduğu gözlenmiştir. Vakum ark ergitme yöntemi ile üretilen plakaların ise anizotropik yapıda olduğu gözlenmiş, tane boyutu $33,1 \pm 1 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Toz metalurjisi ile üretilmiş plakalarda mikroyapı karakterizasyonu sırasında 1-15 μm boyutlarında ZrO_2 çökeltilerine rastlanmıştır. Vakum ark ergitme yöntemi ile üretilmiş plakalarda ise herhangi bir çökelti oluşumu gözlemlenmediği belirtilmiştir. Sürünme direnci ve yorulma dayanımları eşit olan plakaların, kaynaklanmış bölgelerindeki dayanımları ise farklıdır. Toz metalurjisi ile üretilmiş plakanın kaynak bölgesi 250 MPa, vakum ark ergitme ile üretilen plaka 380 MPa dayanıma sahiptir [2].

Chakraborty ve çalışma grubu, TZM ile uyumlu kaplamalar üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalarda MoO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 redüklenmiş ve vakum ark ergitme yöntemi ile ergitilmiştir. Karbürlerin homojen olarak dağılmasını sağlamak için vakum ark ergitme işlemini tekrarlı bir şekilde sürdürülmüştür. Elde edilen TZM alaşımı altlık malzemesi olarak kullanılmış ve üzerine plazma sprej ile MoSi_2 kaplanmıştır. Kaplama, TZM üzerine 10 μm 'lik Mo_5Si_3 tabakası ve Mo_5Si_3 üzerine ise MoSi_2 tabakası olacak şekilde yapılmıştır. Kaplamalar incelendiğinde iyi adezyon kuvveti (40 MPa) göstermiş ve 1000 °C'de 10 g/m^2 'lik kütle artışı ile iyi oksidasyon direnci göstermiştir. Chakraborty ve çalışma grubu yaptıkları diğer çalışmada ise, TZM üzerine alüminyum esaslı tabakaları dolgu kaplama tekniği (pack cementation) ile kaplanmıştır. Sertliği 253 HV olan TZM üzerine Sertliği 772 HV olan Al esaslı 50 μm lik Al_2Mo_4 , Al_5Mo ve $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tabakaları kaplanmıştır. Kaplama 7,6 N yük altında 11000 saniyede 10 μm aşınmış ve 1000 °C'de 20 g/m^2 'lik kütle artışı ile iyi oksidasyon direnci göstermiştir [3,4].

Cockram ve çalışma grubu, TZM plakaların kırılma tokluğu ve mekanik özellikleri üzerinde çalışmıştır. Çalışmalarda TZM alaşımını, saf molibden ve ODS-Mo'yu (oksit dispersiyonu ile sertleştirilmiş molibden alaşımı) birbirleriyle kıyaslamışlardır.

TZM alaşımının $30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ kırılma tokluğuna sahip olduğu, $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ altında alaşımın gevrek kırılmaya mäsait olduğu ve 150°C 'nin sünek-gevrek geçiş sıcaklığı olduğu saptanmıştır. Cockeram tarafından yapılan diğer çalışmalarda ise oksitlenme probleminin önüne geçmek için alaşıma Lantanyum (La) ilavesi yapılabileceği öne sürölmüştür [5-9].

Ervin ve çalışma grubu, $1500\text{-}1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında TZM'yi sıcak izostatik pres ile sinterlemişlerdir. $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 210 MPa altında 3 saat sinterlenen numunelerden %98 rölatif yoğunluk elde edilmiştir. Mikroyapı analizleri sonucunda koherent olmayan çökeltilere rastlanmış, bu çökeltilerin 100 nm boyutundaki küresel ZrO_2 olduğu belirlenmiştir. Mikroyapı içinde taneler arasında kübik kafesli $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ boyutundaki TiC ve hegzagonal kafesli $0,3\text{-}1 \text{ }\mu\text{m}$ boyutundaki Mo_2C fazları tespit edilmiştir [10].

Fan ve çalışma grubu, saf molibdene ilave edilen Ti ve Zr alaşım elementlerinin ayrı ayrı etkilerini incelemişlerdir. Mo-Ti ve Mo-Zr numunlerini mekanik olarak alaşımladıktan sonra 350 MPa basınç altında preslemiş, $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat ön sinterlemiş ve hidrojen basıncı altında $1900\text{-}2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat boyunca sinterlemişlerdir. Zr'nin Mo içerisine difuze olarak sınırlı Mo-Zr katı çözelti oluşturduğu ve bu olayın da çekme dayanımını arttırdığı gözlenmiştir. %0,1'den fazla Zr ilavesinin sınırlı çözünürlüğü aştığı ve oksitlenerek yapıda çöktüğü tespit edilmiştir. Yapılan EDS analizi sonucunda genel çökelen parçacıkların ağırlıkça %23,74 Zr %76,26 O içeren ZrO_2 olduğu görölmüştür .çökelen ZrO_2 fazlarının alaşım içerisinde gevrekliğe yol atığı ve ayrıca çekme dayanımını düşürdüğü gözlenmiştir. Saf Mo'nun 360 MPa olan çekme gerilmesinin %0,1 Zr ilavesi ile 450 MPa 'a artacağı belirtilmiştir. Ti'nin ise Mo içerisinde sınırsız katı çözelti oluşturduğu fakat %0,8 Ti ilavesinin çekme dayanımını 400 MPa 'a yükselterek maksimum faydayı sağlayacağı öne sürölmüştür. Yapılan EDS analizi sonucunda genel yapının, ağırlıkça %93,17 Mo ve %6,83 Ti içerdiği; tane sınırındaki çökeltilerin ise %42,88 O, %25,87 Mo ve %31,26 Ti içerdiği tespit edilmiştir. Bu elementel yüzdeler birbirlerine oranlandığında stokiyometrik olarak $\text{Mo}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ çökeltileri olduğu belirtilmiştir [11].

Majumdar ve çalışma grubu, sinterlenmiş TZM'nin yoğunlaşma ve tane büyümesi davranışlarını incelemişlerdir. TZM'nin vakum ark ergitme yöntemi ile üretildiğini ve ardından çeşitli ısııl işlemlerin uygulandığını belirtmişlerdir. Ergitme ve ardından

yapılan ısıt işlemlerin uzun ve maaliyetli olduğunu ifade eden Majumdar ve ekibi, sonuç olarak vakum ark ergitme ile üretilen numunelerde istenen mikroyapıya ulaşmanın zor olduğunu, bu nedenle TZM'nin toz metalurji yöntemi ile daha kolay üretileceğini belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda MoO_3 'i redükleyerek Mo elde etmiş ve elde ettikleri Mo'ya Ti, Zr ve C ilave ederek mekanik alaşımlamışlardır. 250 MPa izostatik presle preslenen tozları, 1800 °C'de 2 saat sinterlemişlerdir. Elde edilen numune %97 rölatif yoğunluğa sahip olup, sertliği 2,34 GPa'dır. Mikroyapı analizlerinde ortalama tane boyutunun 1-15 µm arasında değiştiği görülmüştür. Yapıda boyutu 40-100 nm arasında değişen hegzagonal $(\text{Mo}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{C}$ ve ortorombik $(\text{Mo}_{0,72}\text{Ti}_{0,28})\text{C}$ gibi karmaşık yapılu karbürler tespit edilmiştir. 1500 °C'de sinterlenen numunelerin sertliğinin 1800 °C sinterlenenlere göre daha yüksek olduğu görülmüş bunun sebebinin de tane büyümesi olduğu belirtilmiştir. Molibdenin difüzivitesi ve tane hareketinin TZM'ye göre daha fazla olduğu, bunun TZM'nin içerdiği karbürlerden kaynaklandığı belirtilmiştir. Karbürlerin tane sınırlarında çökerek tane büyümesini sınırlayıp engellediği ve ayrıca rekristalizasyon sıcaklığını arttırıp sürünme özelliklerini iyileştirdiğini ifade etmişlerdir [12-13].

Mrotzek ve çalışma grubu, Mo-Ti alaşımı ve TZM'nin rekristalizasyon sıcaklığı üzerine çalışmışlardır. Alaşımları izostatik presledikten sonra 1800 °C üzerinde 5 saat boyunca sinterlemişlerdir. EBSD haritalarından elde ettikleri Avrami katsayıları ile TZM'nin rekristalizasyonu için gerekli aktivasyon enerjisini 540 ± 40 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Saf molibdenin rekristalizasyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin ise 420 kJ/mol olduğu belirtilmiştir. TZM'nin daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olması rekristalizasyon sıcaklığının da daha yüksek olduğuna işaret etmektedir [14].

Nagea ve çalışma grubu da TZM'nin rekristalizasyonu üzerine çalışmışlardır. Çalışmada TZM yapısındaki alaşım elementlerinin katı çözeltili sertleştirilmesi ve çökelti sertleşmesine sebep olduğu belirtilmiştir. Nagea ve arkadaşları sertliğin artmasını sağlayan karbürlerin, rekristalizasyon sıcaklığını saf Mo'ya göre 400 K arttırdığını ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada rekristalizasyon sıcaklığını daha da arttırmak için TZM alaşımını nitrürlemişlerdir. Bu işlem sonrasında tane sınırındaki TiC'lerin TiN'e dönüştüğü gözlemlenmiştir; fakat ZrC'lerde herhangi bir değişim

olmamıştır. Nitrürleme işlemi sonrasında rekristalizasyon sıcaklığı artmış ve yeni rekristalizasyon sıcaklığının 2073 K olduğu tespit edilmiştir [15].

İlgili literatürde, TZM alaşımlarının SPS yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonunu konu alan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. TZM alaşımının üretim yöntemleri yüksek ergime derecesi nedeniyle vakum ark eritme ve toz metalurjisi ile sınırlanmıştır. Geleneksel toz metalurjisi yönteminde sıcak pres ve sıcak izostatik pres kullanılmaktadır. Bu metotlarda, yüksek sıcaklıklarda yapılan uzun sinterleme süreleri (≈ 3 saat) taneleri kabalaştırmakta ve mekanik özellikleri düşürmektedir. SPS yöntemi ile üretim bu sınırlamaya alternatif olmaktadır. Ayrıca SPS yöntemi, sıcak pres ve sıcak izostatik pres gibi geleneksel toz metalurjisi yöntemlerine göre daha hızlı sinterlenme ve daha düşük sıcaklıkta sinterleme gibi özellikleri ile öne çıkmaktadır. Sıcak pres ve sıcak izostatik preste 3 saat olarak belirlenen sinterleme süresi, spark plazma sinterleme metodunda 5 dakikaya düşürülmüştür. Yüksek sıcaklıkta daha kısa süre beklenilmesi ile tane büyümesinin önüne geçilmekte ve mekanik özelliklerin düşmesinin önüne geçilmesi hedeflenmiştir. Dolayısıyla üretimlerde SPS yönteminin kullanılması bu çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır. Geleneksel yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta ve daha hızlı sinterlenecek numunelerin mekanik özelliklerinin de daha üstün olması öngörülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, geleneksel yöntemlere göre daha yeni olan Spark Plazma Sinterleme (SPS) metodu ile sinterleme sıcaklığı, süresi ve basıncı gibi farklı parametreler ile TZM alaşımının üretilmesi ve karakterizasyonudur. Üretim sonrası TZM'nin özelliklerine etkileri incelenerek, elde edilecek optimum proses parametreleri ile yüksek yoğunluk (rölatif yoğunluk $> \%95$) ve küçük tane boyutuna (10 μm) sahip ve literatürde incelenen özelliklere benzer özellikler gösteren TZM alaşımının üretilmesi hedeflenmiştir.

2. REFRAKTER METALLER

Refrakter metaller grubu niyobyum, tantal, molibden, volfram ve renyum elementlerinden oluşur. Bu elementler, platin grubu metallerinden osmiyum ve iridyum dışında, en yüksek ergime sıcaklığına ve düşük buhar basınçlarına sahiptirler. Endüstride kullanılan çelik gibi malzemelerin ulaşamadıkları sıcaklarda çalışabilirler ve bu sıcaklıklarda yapılarında herhangi bir bozunma meydana gelmez. Çizelge 2.1’de refrakter metallerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Refrakter metallerin özellikleri [16].

Özellikler	Niyobyum	Tantal	Molibden	Tungsten	Renyum
Yapısal ve Atomik Özellikler					
Atom Numarası	41	73	42	74	75
Atom Kütlesi(g/mol)	92,90	180,95	95,94	183,85	186,31
Özkütle (g/cm^3)	8,57	16,6	10,22	19,25	21,04
Kristal Yapısı	HMK	HMK	HMK	HMK	HSP
Termal Özellikler					
Ergime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	2468	2996	2610	3410	3180
Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	4927	5427	5560	5700	5760
2500 K deki Buhar Basıncı (MPa)	5,3	0,11	80	0,0093	0,17
20 $^{\circ}\text{C}$ ’deki Isıl İletkenlik ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	52,7	54,4	142	155	71
500 $^{\circ}\text{C}$ ’deki Isıl İletkenlik ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	63,2	66,6	123	130	...
Isıl Genleşme Katsayısı (25°C , $\mu\text{m/m}\cdot\text{K}$)	7,3	6,5	4,9	4,6	6,7
Mekanik Özellikler					
Poisson Oranı (25 $^{\circ}\text{C}$)	0,38	0,35	0,32	0,28	0,49
Elastik Modül (GPa)	103	185	324	400	469
Sünek-Gevrek Geçiş Sıcaklığı (K)	<147	<25	...	250	...

Ayrıca refrakter malzemeler iyi derecede elektriksel ve ısı iletkenliğe sahip oldukları için yüksek sıcaklıkta çalışılan endüstrilerde kullanılırlar. Fakat refrakter metallerin oksitlenme direnci düşüktür; dolayısı ile düşük sıcaklıklarda oksitleyici bir ortamda kolayca oksitlenebilirler. Oksidasyon direncini arttırmak için çeşitli koruyucu kaplama sistemleri geliştirilmiştir. Koruyucu önlemler ile kaplanmış refrakter malzemeler, uçak-uzay, elektronik, nükleer, kimyasal gibi çeşitli endüstrilerde kullanılabilmektedir [16].

2.1 Molibden

2.1.1 Tarihçesi

Molibden (Mo), 18. Yüzyılda Carl Wilhelm Scheele tarafından bulunmuştur. 1893 yılından önce %96'dan az saflıkta olan Mo'nun ilk ticari kullanımı zırh plakası için olmuştur. 1919 yılında William David Coolidge yaptığı çalışmalar ile ilk sünek Mo'yu üretmiş ve 1925 yılından sonra ticari önemi olan çeşitli uygulama alanları bulmuştur. Günümüzde ise molibden en çok kullanılan refrakter metaldir. [1,17].

2.1.2 Doğadaki hali ve rafinasyonu

Yeryüzünde yaklaşık 10 farklı Mo ihtiva eden mineral bilinmesine rağmen, ekonomik değere sahip tek mineral Şekil 2.1'de gösterilen (Mo_2S) molibdenittir. Mo içeren önemli diğer mineraller ise vulfenit (PbMoO_4) ve povellitir (CaMoO_4) [18].

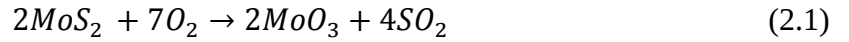


Şekil 2.1 : Molibdenit cevheri [19].

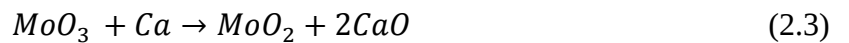
Dünyada büyük ölçüde Mo rezervleri Amerika kıtasında bulunmaktadır. Dünya üzerindeki toplam 14 milyon ton Mo rezervinin 5,4 milyon tonu Amerika Birleşik Devletleri toprakları içerisinde. Amerika dışında önemli miktarda rezerv bulunduran topraklar eskiden Kazakistan, Kırgistan, Mogolistan ve Özbekistan'ın içinde bulunduğu Sovyetler Birliği, Şili, Kanada ve Çin'dir [1,18].

Türkiye'deki Mo cevherleri, birinci yataklanma tipi olan porfiri bakır (Cu)-molibden yataklarından elde edilir. Türkiye'nin çeşitli yerlerinde farklı Cu-Mo tenörlerine sahip 8 yatak vardır. Bu yataklardan 211.601 ton cevher elde edilir [2,18].

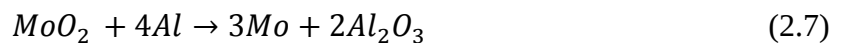
Molibdenit cevherinden Mo üretimi Şekil 2.2'deki akış şemasında verilmiştir. Eşitlik 2.1'de gösterilen reaksiyonda Molibdenit konsantresi, 600 °C de 6-8 saat arasında dinamik hava akışı altında kavrulduğunda molibdenoksida (MoO_3) dönüşür [3,20,21].



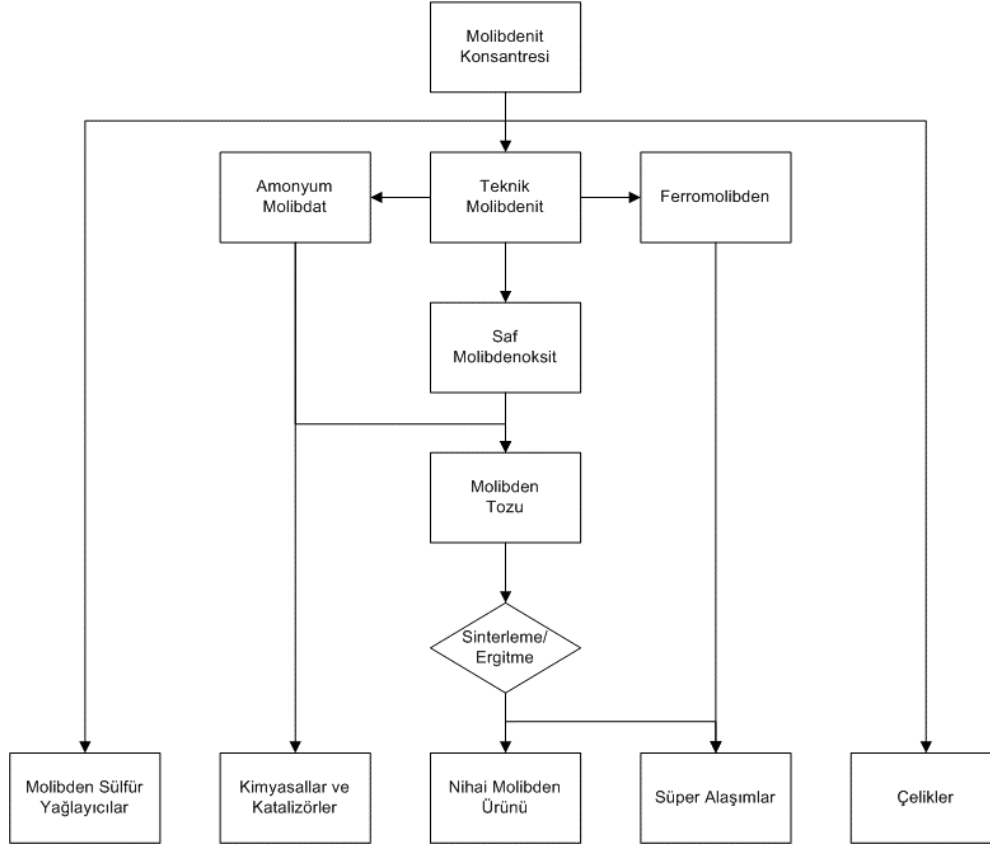
MoO_3 'ten Mo elde etmek için hidrojen, kalsiyum ve alüminyum gibi redükleyiciler kullanılabilir. MoO_3 'den kalsiyum redükleyici kullanılarak Mo elde edilme işlemi (2.2) 3 kademedен oluşur. MoO_3 650 °C'de süblimleştiği için, 600 °C'de redüklenerek MoO_2 oluşturulur.(2.3) Ardından 1100 °C'de tekrar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



MoO_3 , 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.



Şekil 2.2 : Mo'nun cevherden nihai ürüne dönüşümünü gösteren akım şeması.

2.1.3 Fiziksel özellikleri

Mo periyodik tabloda 6B grubunda 5. Periyotta bulunan bir geçiş elementidir. Atom numarası 42 olan bu element, hacim kübik merkezli (HMK) kristal kafes yapısına sahiptir.

Mo, yüksek ergime derecesine sahiptir bununla beraber elektriksel ve ısı iletkenlik değerlerinin yüksek, termal genleşme katsayısının düşük oluşu ile yüksek sıcaklık uygulamalarında oldukça kullanışlıdır. Mo yüksek ergime noktası ve yüksek iletkenlik değerlerine sahip olsa da, yoğunluğunun diğer elementlere göre yüksek oluşu bazı kullanım alanlarını sınırlar.

2.1.4 Mekanik özellikleri

Molibdene, kullanım alanlarına göre, daha fazla mukavemet istenildiği durumlarda gerilim giderme tavlaması veya daha fazla süneklik istenildiği durumlarda yeniden kristalizasyon tavlaması uygulanabilir. Gerilim giderme tavlaması yapılmış bir Mo plaka, kalınlığına göre 550-655 MPa akma gerilmesine, 655-795 MPa çekme gerilmesine sahiptir. Bu plaka yine kalınlığına göre %1-18 uzama gösterebilir. Yeniden kristalizasyon tavlaması yapılmış bir Mo plaka, kalınlığına göre 170 MPa akma gerilmesine, 380 MPa çekme gerilmesine sahiptir. Bu plaka yine kalınlığına göre %20'ye kadar uzama gösterebilir. 25 °C'de poisson oranı 0,32'dir. Elastisite modülü ise 324 GPa'dır.

Elektron düzeni sayesinde elektriksel ve termal olarak oldukça iyi bir iletkenidir. Termal iletkenliği 20 °C'de 142 W/m·K iken, 500 °C'de ise 173 W/m·K dir. Elektrik iletkenliği ise 18 °C'de %33 IACS dir.

2.1.5 Korozyon direnci

Molibden, mineral asitlerle reaksiyona uğradığında herhangi bir oksit yapmadığı ve dolayısıyla mineral asitler tarafından korozyona uğramadığı saptanmıştır. Ayrıca Mo, 1095 °C'ye kadar karbondioksit, hidrojen, amonyak ve nitrojen atmosferlerine karşı inerttir. İyot, brom ve klor buharlı saldırgan ortamlarda yapısını değiştirmeden kalabilen Mo, bizmut, lityum, magnezyum, potasyum ve sodyum gibi sıvı metallerden de etkilenmemektedir. 1750 °C'ye kadar refrakter oksitlerden (alümina, zirkonya, magnezya ve toryumoksit) de etkilenmez.

Molibden, 600 °C üzerinde oksitleyici ortamda oksitlenmesiyle servis koşullarını yerine getiremeyecek konuma gelir. Bu molibdenin en büyük dezavantajıdır. Bu nedenle başta silika bazlı olmak üzere çeşitli kaplamalar üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Chakraborty ve çalışma grubu plazma sprey ile MoSi₂ ve dolgu sementasyon yöntemi ile başta alümina (Al₂O₃) olmak üzere çeşitli alüminatlarla Molibden üzerine kaplama çalışmışlardır. Yapılan bir başka çalışmada ise Moskal ve çalışma grubu molibden üzerine kimyasal buhar biriktirme ile MoSi₂ biriktirmiş ve ardından yüzeyi lazer ile işleyip özelliklerini incelemişlerdir [3,4,16,24].

2.1.6 Kullanım alanları

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

Molibden, günlük hayatta yağlayıcılardan, çeşitli kimyasallara ve katalizörlere çeşitli kimyasal yapılarda kullanım alanı bulunmaktadır. Bunun yanında çeliklerde ve süper alaşımlarda alaşım elementi olarak kullanılır.

Molibden genelde yapı çelikleri, paslanmaz çelikler, takım çelikleri gibi çeliklerde alaşım elementi olarak kullanılsa da, saf olarak oluşturduğu çeşitli alaşımlar da oldukça kullanışlı bir malzemedir. Mo'nun başlıca kullanım alanları; yüksek sıcaklık kalıpları, füze ve roket nozülü parçaları, uzay aracı radyatörleri, ısı kalkanları, elektrotlar, elektrik ocaklarında çeşitli rezistans elemanları, valfler, termokupllar, nükleer reaktörlerinde füzyon dönüşüm parçaları, transistör ve doğrultucu diyot parçaları, otomobil farı filaman ve tel parçaları, yüksek sıcaklarda çalışan vakum fırınlarında ısı bariyerleridir [1,13,21,25-27].

2.1.7 Alaşımları

Çeşitli kullanım alanlarında kullanılmak üzere Mo'nun 8 farklı alaşımı vardır. Bu 8 farklı alaşım, MT-104, Mo+45W, HCM, HWM-25, HWM-45, Mo-0.5Ti, TZC ve TZM dir. Alaşımlar ve alaşımların genel bileşimleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Molibden alaşımlarında kullanılan başlıca alaşım elementleri, Titanyum (Ti), Zirkonyum (Zr), Karbon (C), Tungsten (W) ve Hafniyum (Hf) dur.

Çizelge 2.2 : Mo alaşımları ve bileşimleri [16].

Alaşım	Bileşim (ag%)
Mo	
MT-104	Mo-0,5Ti-0,08Zr-0,01C
Mo+45W	
HCM	Mo-1,1Hf-0,07C
HWM-25	Mo-25W -1,0Hf-0,035C
HWM-45	Mo-45W -0,9Hf-0,03C
Mo-0.5Ti	
TZC	Mo-1Ti-0.3Zr
TZM	Mo-0.5Ti-0.1Zr-0,01C

2.2 TZM Alaşımları

1954 yılında Climax Molybdenum Co. USA firması tarafından geliştirilmiştir. Titanyum-Zirkonyum-Molibden (TZM) alaşımları, molibdene eser miktarlarda titanyum, zirkonyum ve karbon ilavesi ile oluşturulmuş bir alaşım sistemidir. İlave edilen alaşım elementleri ile beraber, yeni yoğunluk $10,16 \text{ g/cm}^3$; yeni ergime noktası ise $2620 \text{ }^\circ\text{C}$ olmuştur. Sistemin geliştirilmesindeki asıl amaç, titanyumun ve zirkonyumun oluşturduğu karbürler (TiC ve ZrC) ve kompleks karbürlerin ana yapı içersinde dağıtılarak yüksek sıcaklıklarda mukavemetin korunmasıdır. TZM alaşımı vakum ark ergitme ve toz metalurjisi ile üretilebilmektedir. İki farklı yöntem ile üretilen alaşımların içerdikleri Si, N ve O miktarları farklıdır. Farklı yöntemler ile üretilen alaşımların bileşim ve miktarları Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Farklı üretim yöntemleriyle üretilen TZM alaşımın bileşimleri [16].

Üretim Yöntemleri	Ti	Zr	C	Fe	Si	Ni	N	O	H
Vakum Ark Ergitme	0,4-0,55	0,06-0,12	0,01-0,04	Maks. 0,01	Maks. 0,01	Maks. 0,005	Maks. 0,001	Maks. 0,003	Maks. 0,0005
Toz Metalurjisi	0,4-0,55	0,06-0,12	0,01-0,04	Maks. 0,01	Maks. 0,005	Maks. 0,005	Maks. 0,002	Maks. 0,03	Maks. 0,0005

2.2.1 Genel özellikler

TZM alaşımlarının genel özellikleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : TZM alaşımlarının genel özellikleri [16].

Ergime Noktası ($^\circ\text{C}$)	2620
Rekristalizasyon Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	1425-1595
Isıl İletkenlik ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	120
Çekme Gerilmesi (MPa)	620
Akma Gerilmesi (MPa)	550
Termal Genleşme Katsayısı ($\mu\text{m/m}\cdot\text{K}$)	4,9
Sertlik (GPa)	2,4-2,9
Elastik Modül (GPa)	320

TZM alaşımı, mekanik ve fiziksel özellikler bakımından saf molibden metaline benzer özellikler gösterse de, saf molibden metalinden daha yüksek rekristalizasyon

sıcaklığına sahiptir. Molibdenin rekristalizasyon sıcaklığı 900 °C iken, TZM alaşımının bu değeri bileşime bağlı olarak 1425-1595 °C arası değişmektedir. Rekristalizasyon sıcaklığının fazla olması, sistemin daha yüksek sıcaklıklarda çalışabileceğinin göstergesidir. TZM alaşımlarının rekristalizasyon sıcaklığının yüksek olmasının sebebi, alaşımın içerisinde bulunan Ti, Zr ve C gibi katkı elementlerinin TiC ve ZrC oluşturarak tane sınırlarında çökmesi ve rekristalizasyon işlemi sırasında inhibitör etkisi göstermesidir. Bu karbürler ayrıca sürünme dayanımını artırmakta ve karbür sertleştirilmesi yaparak sertliğin artmasına katkı sağlamaktadır [15,23,28].

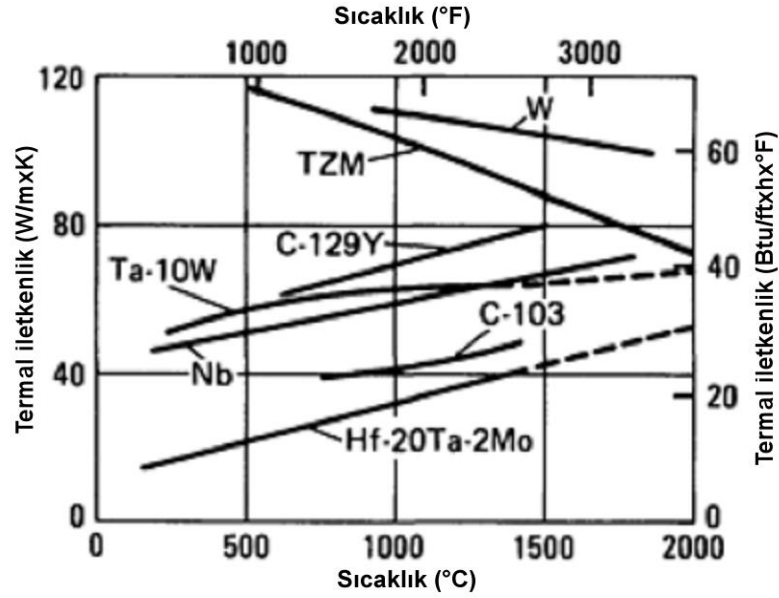
TZM alaşımlarına gerilim giderme ve yeniden kristalizasyon tavlamaları uygulanabilmektedir. Gerilim giderme tavlamasında, malzemenin yapısında kalan artık gerilimler giderilir. Literatür incelendiğinde; vakum ark ergitme yöntemi ile üretilmiş TZM alaşımlarında, malzemenin hızlı, dengesiz ergitilmesi ve ardından soğutulması nedeniyle iç gerilmeler oluşmaktadır. Bu iç gerilmeleri gidermek için, TZM alaşımı 1095-1260 °C’de yaklaşık bir saat bekletilmekte ve sonrasında yavaşça soğumaya bırakılmaktadır. Yeniden kristalizasyon tavlaması ise, deformasyona uğramış TZM alaşımının faz değişikliğine yol açmadan çekirdeklenme ve büyüme yoluyla yeni tanelerin oluşmasını sağlamak için yapılan bir ısıl işlemdir. Deformasyon sonrası yönlendirilmiş ve anizotropik yapıda olan taneler, 1425’den 1595 °C’ye ısıtılmakta ve ardından yavaşça soğutularak yeni izotropik tanelerin oluşumu sağlanmaktadır [16].

Çizelge 2.5: Gerilim giderme ve yeniden kristalizasyon tavlamaları sonrasında TZM alaşımının belirli sıcaklıklardaki mekanik özellikleri [16].

Sıcaklık	Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	%Uzama
Gerilim Giderme Tavlaması uygulanan TZM alaşımı			
20 °C	965	860	10
1095 °C	490	435	-
1650 °C	83	62	-
Yeniden Kristalizasyon Tavlaması uygulanan TZM alaşımı			
20 °C	550	380	20
1095 °C	505	-	-
1315 °C	369	-	-

Gerilim giderme ve yeniden kristalizasyon tavlamaları sonrasında TZM alaşımının mekanik özellikleri değişmektedir. Çizelge 2.5’te TZM alaşımının tavlamalar sonrasında belirli sıcaklıklardaki bağlı değişen mekanik özellikleri verilmiştir.

Gerilim giderme tavlaması uygulanmış TZM alaşımının 1650 °C’de çekme mukavemeti 83 MPa’dır. Gerilim gidermesi tavlaması yapılmış TZM alaşımı kontrollü atmosfer altında 1650 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda mukavemetini korur. TZM alaşımının 20 °C’de elastisite modülü 315 GPa iken, 1095 °C’de 205 GPa’dır [16].

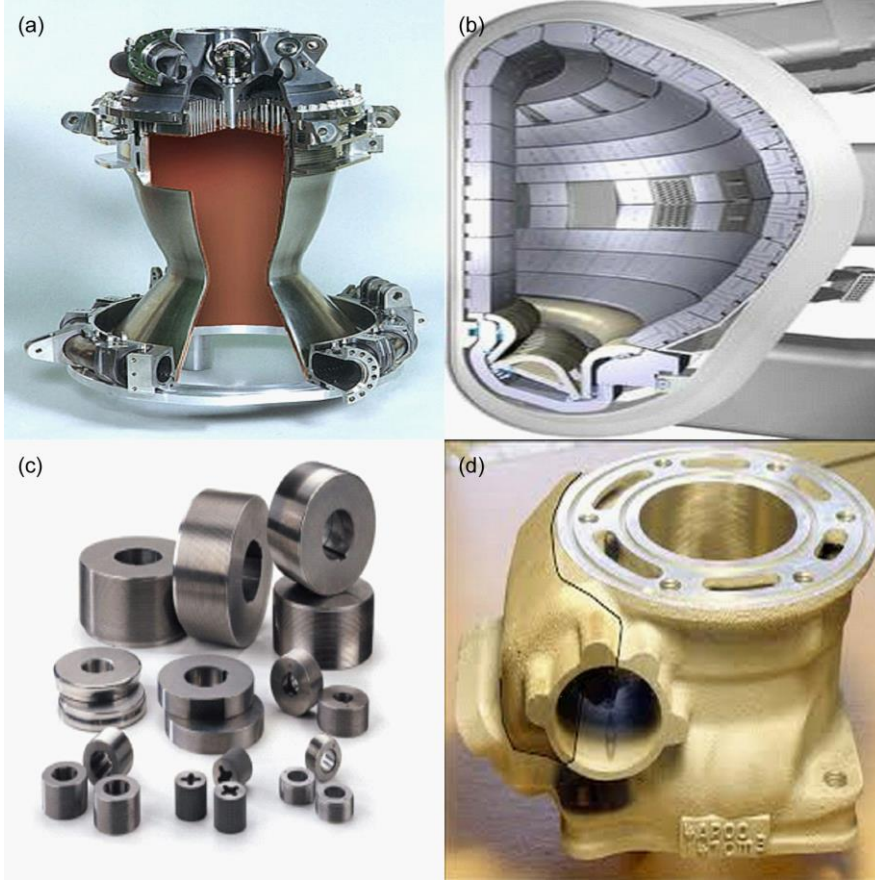


Şekil 2.3 : Refrakter metallerin, alaşımların ve TZM alaşımlarının termal iletkenlik-sıcaklık grafiği [16].

TZM alaşımlarının lineer termal genleşme katsayısı 20-40 °C arasında 4,9 µm/m·K dir. Termal iletkenlik ise 120 W/m·K dir; fakat termal iletkenlik sıcaklık ile değişmektedir. Şekil 2.3’de refrakter metallerin, alaşımların ve TZM alaşımlarının sıcaklık ile değişen termal iletkenlik grafiği gösterilmiştir. Bu grafikte TZM alaşımlarının, artan sıcaklık ile termal iletkenlik değerleri azalmaktadır; ancak 2000 °C’de termal iletkenlik değerinin Nb, Hf-20Ta-2Mo vb. gibi bir çok malzemenin termal iletkenliğinden daha yüksektir.

2.2.2 Kullanım alanları

TZM alaşımları yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılırlar. Bu uygulamalara örnek; ısı motorları, ısı değiştircileri, nükleer reaktörlerde radyasyon kalkanları, roket nozülleri ve yüksek sıcaklık kalıpları verilebilir. Şekil 2.4’de TZM alaşımlarının başlıca kullanım alanları gösterilmiştir [1,13,21,25-27].



Şekil 2.4 : TZM alaşımlarının kullanıldığı uygulamalar, (a)roket nozüllerindeki ateşleme bölmesi parçaları, (b) nükleer reaktörlerde füzyon-reaktör dönüşüm modül parçaları, (c) yüksek sıcaklıklara maruz kalan kalıpları ve (d) motor parçaları

2.2.3 Üretim yöntemleri

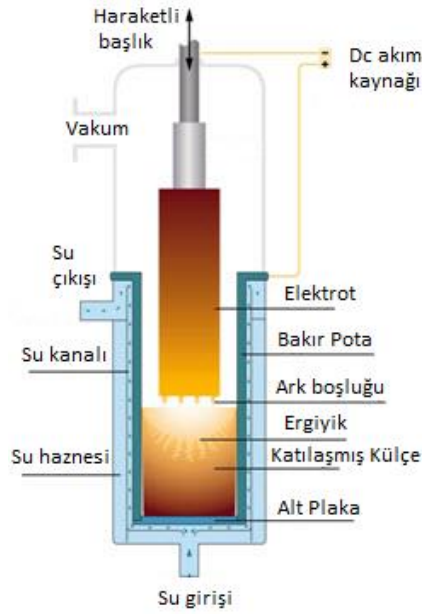
TZM alaşımları da molibden gibi yüksek ergime sıcaklığına (2620 °C) sahiptir. Dolayısıyla bu yüksek sıcaklıklara çıkabilecek ve üretimin gerçekleşebileceği prosesler sınırlıdır. Bu prosesler vakum ark ergitme ve toz metalurjisi yöntemleridir. Vakum ark ergitme yöntemi ile üretilen TZM alaşımları ASTM 363, Toz metalurjisi ile üretilen TZM alaşımları ASTM 364 standartları dahilindedir.

2.2.3.1 Vakum ark ergitme

Vakum ark ergitme yönteminde üretilecek malzeme, elektrotun altına yerleştirilir. Elektrota kontrollü bir şekilde doğru akım uygulanır. Elektrot ile malzeme arasında oluşan arklar malzemenin ergitilmesini sağlar. Aynı zamanda ısıl iletkenliği yüksek olan bakır potaya temas eden malzeme, bakır pota altındaki su kanalları sayesinde soğur. Ergitilen malzeme kullanım alanına göre bakır potada kendi şeklinde

katılaşmaya bırakılabildiği gibi, ergitildikten sonra bir kalıbın içerisine dökülüp kalıbın şeklinde de katılaştırılabilir. Soğuma ve katılaşma işlemi de, ergitme işlemi gibi vakum altında gerçekleştiği için çıkan 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 yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.5'te verilmiştir [29].

Vakum ark ergitme işleminde malzemenin homojenliğinden emin olmak için ergitme işlemi tekrarlı yapılabilir.



Şekil 2.5 : Vakum ark iletme (VAC) yönteminin şematik gösterimi.

2.2.3.2 Toz metalurjisi

Toz metalurjisi (TM); döküm, plastik şekil verme, talaşlı imalat, kaynak gibi temel malzeme imalat yöntemlerinden birisidir.

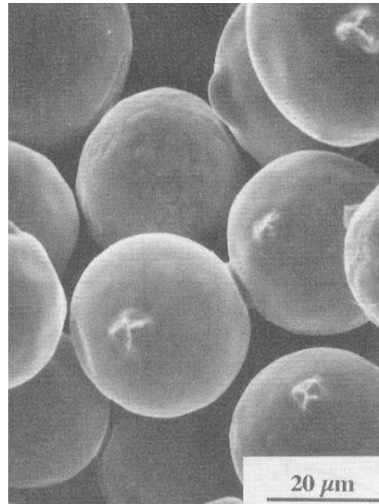
TZM alaşımı üretim yöntemleri olan vakum ark iletme ve toz metalurjisi karşılaştırıldığında, yapı homojenliği ve mikroyapı kontrolüne imkan sağlaması bakımından toz metalurjisinin daha avantajlı olduğu saptanmıştır. Bunun yanında toz metalurjisi ile üretimin en önemli dezavantajları, üretilen numunenin küçük olması ve üretim sırasında yüksek enerji ihtiyacıdır [13,30].

Toz metalurjisi yöntemleri teknolojik gelişmelerle değişmiştir. Sinterleme sırasında basınç kullanımının önemi keşfedildikten sonra sinterlenme işlemleri sıcak pres, izostatik pres, sıcak izostatik pres, spark plasma sinterleme gibi metotlar ile yapılmıştır. Bu çalışmada da TZM alaşımı üretimi 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.

Toz metalurjisi üç kademedен oluşmaktadır. Bu üç kademe sırasıyla; tozların öğütülmesi ve karıştırılması, preslenmesi ve sinterlenmesidir. Sinterleme, toz metalurjisinin en önemli kademesidir ve bir sonraki bölümde detaylı bir şekilde anlatılmıştır [31].

Sinterleme

Sinterleme, temas eden parçacıkların yüksek sıcaklıklarda, birbirine bağlanması işlemidir. Bu bağlanma, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleriyle oluşabildiği gibi sıvı faz oluşumu ile de gerçekleşebilir. Mikroyapı ölçeğinde, bağlanma temas eden parçacıklar arasında boyun oluşumu ile kendini gösterir. Şekil 2.6'da atomların birbirine yaklaşması ve katı halde boyun oluşumunu gösteren bir taramalı elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir [32,37].

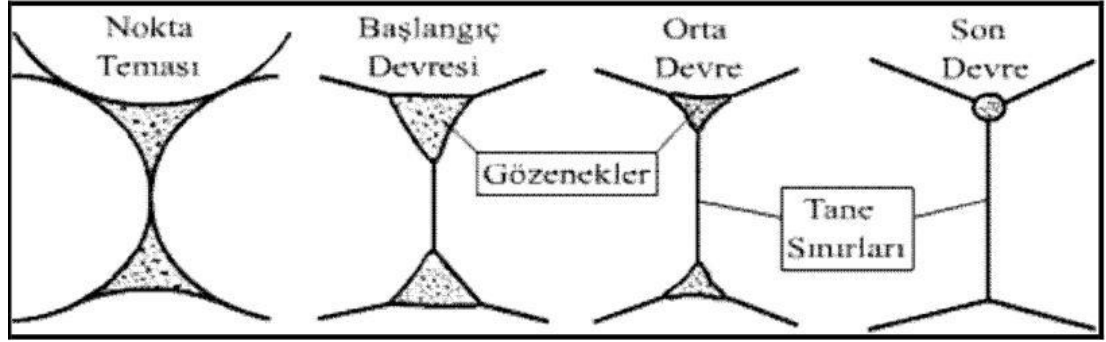


Şekil 2.6 : Toz parçacıklarda boyun oluşumu [33].

Toz metalurjisi ile üretimde sinterlenme aşaması öncesinde toz hazırlama ve ön presleme vardır. Ön presleme tozların birbirine bağlanmasını sağlasa da, sinterleme sırasında oluşan bağlanmadan çok farklıdır. Pres sırasında oluşan bağlanma mekanik

bir bağlanma olup boyun verme ile oluşan bağlanmadan daha zayıftır. Yeterli dayanıma sahip preslenmiş ve ön sinterlenmiş numunelerin istenilen yoğunluğa ve mukavemete ulaşabilmeleri için sinterlenmeleri gerekir. Yoğunluktaki gerçek artış ve mikroyapısal gelişim bu aşamada gelişir ve numune özellikleri üzerinde bu aşamanın çok büyük etkisi vardır. Moleküler çekim kuvvetleriyle parçacık kabuğunda oluşan yüzey geriliminin, sıcaklıkla azaltılıp birbirine kaynaşması, bu yönüyle ergitilerek kaynaşmadan çok farklılık gösterir [34,35].

Sinterleme işlemi başlangıç, orta ve son aşama olarak 3 kademedan oluşmaktadır. Başlangıçta noktasal temas halinde bulunan toz partiküllerinin sonradan oluşturacağı gözenekler istenmemektedir. Sinterlenme kademeleri Şekil 2.7’de gösterilmiştir [36].



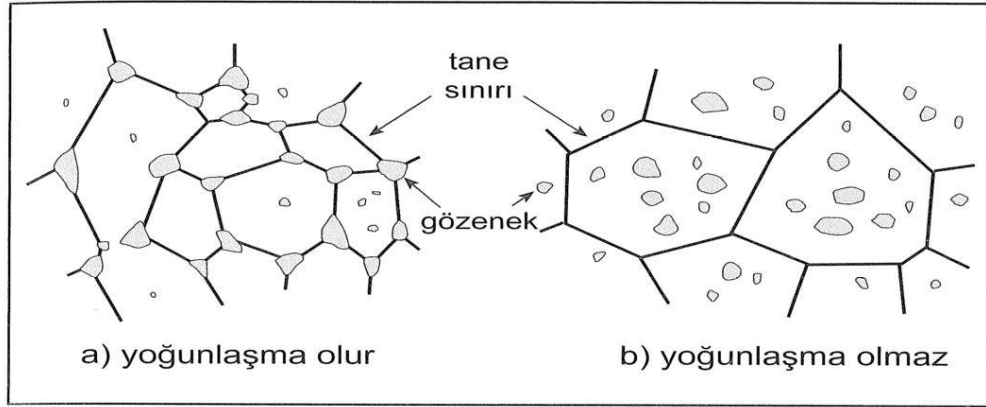
Şekil 2.7 : Sinterlenme kademeleri [36].

Sinterlemenin gerçekleşmesini sağlayan itici güç, sistemin iç enerjisinin azalmasıdır. İç enerjinin azalmasına sebep olan faktörler, gözeneklerin şekil ve boyut değişimi; tane büyümesi; parçacıkların birbiri ile temas alanlarının büyümesi sonucu yüzey alanının azalması, gözenek hacminde azalma veya gözeneklerin küreselleşmesidir [36,37].

Başlangıç aşamasında, parçacıkların 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.

İkinci aşama olan orta devrede, daha önce parçacıklar arasında oluşan boyun bölgelerinde ve boyutlarında artış meydana gelmekte, porozite azalmakta ve parçacıklar birbirlerine daha da yakınlaşmaktadır. Bu da malzemedaki azalan porozite miktarı ile doğru orantılı olarak çekilmenin artmasına neden olmaktadır. Genellikle sinterleme esnasında en çok çekilme bu aşamada görülür.

Sinterlenmenin son aşamasında porların tamamen kapanması ve tane büyümesi gerçekleşir. Bu aşamada, parçacıklar 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. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi tane büyümesinin devam etmesi durumunda, porların eliminasyonu, porlar tane sınırlarından uzaklaşacağı için imkânsız olacaktır [37].

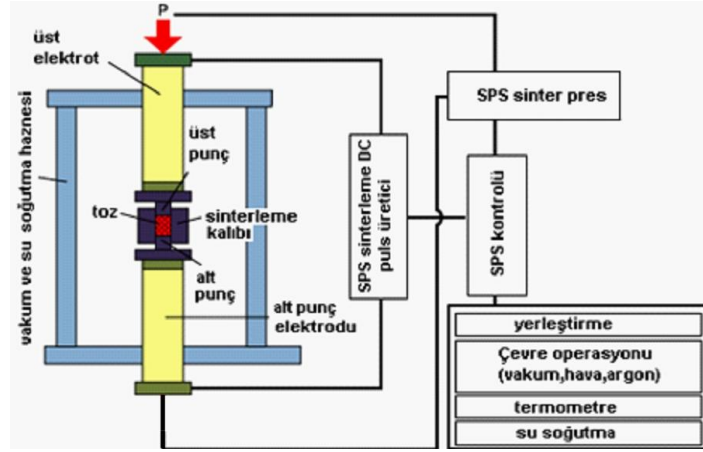


Şekil 2.8 : Sinterlenmenin son aşamasında a)gözeneklerin tane sınırında kalması ve kapanması ve (b)tane büyümesinin devam etmesi durumu ve porların tane sınırından uzaklaşması [36].

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. [37,38].

Şekil 2.9’da 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 2.9 : Spark plazma sinterleme sisteminin şematik görüntüsü [39].

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

Doğru akım, doğrudan grafit kalıba ve numune üzerine uygulanır ve kalıp doğrudan ısıtma direnci gibi davranır. Numune üzerine 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 güçler sayesinde sinterleme gerçekleşir ve ardından sistem su yardımıyla soğutulur [37].

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

Soğutma sistemi , optik pirometre ve çevre atmosferlerini oluşturan gazlar dış üniteye dahil parçalardır. Soğutma, sistem için oldukça önemlidir, çünkü darbeli doğru akım mantığı ile çalışan 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 üst elektrot gibi parçaların termokupller yardımı ile sıcaklıkları tayin edilir [40].

Optik pirometre kalıbın sıcaklığını ölçmek için kullanılan termal bir kameradır. Sıcaklık ölçümü, kalıbın renk değişimi ile tespit edilir. Fakat optik pirometre üretilcek 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. Dobedoe ve Wst yaptıkları çalışmada ise ölçülen ve gerçek sıcaklık farkının kalıp malzemesinden, kalıp büyüklüğüne, numunenin ısı 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 [41,42].

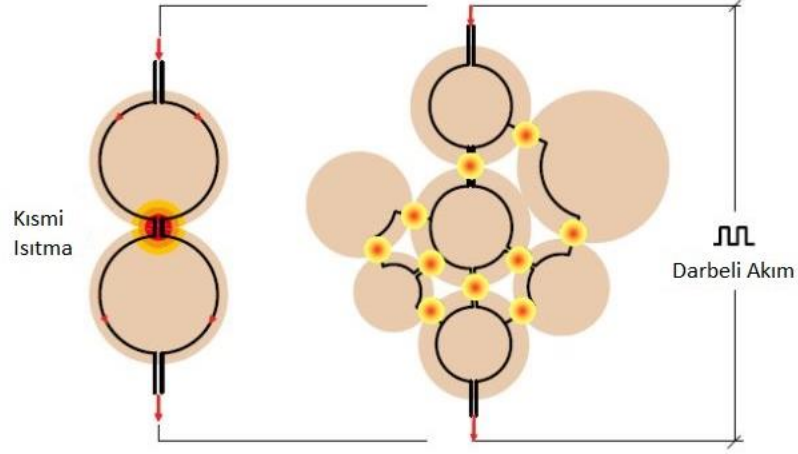
Sinterleme sırasında vakum atmosferi kullanılabildiği gibi çevre atmosferi olarak inert argon ve azot gazları da kullanılabilir.

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 [37].

Doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) güç kaynağı kullanılan sinterleme sistemlerinde, sinterleme için gerekli itici güç, güç kaynağı (I²R) 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 [37].

Geleneksel sinterleme yöntemlerinde numune, ısıtıcı dirençler ısındıktan sonra fırın içerisinde dışarı yayılan ısı ile ısınmaktadır; fakat SPS sisteminde herhangi bir ısıtıcı dirençler 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 2.10'da gösterildiği üzere darbeli akım; geleneksel yöntemlerde olan dolaylı kısmi ısıtmaya göre tozların birbirine boyun

vererek temas etmesi ve bu bağların sağlamlaşması sinterlemenin daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlar.



Şekil 2.10 : Darbeli doğru akımın ve dolaylı kısmi ısıtmanın malzeme üzerindeki farklarının şematik olarak gösterimi [39]

Doğru akım, malzeme ve kalıbın üzerinden geçtiği için kalıpta 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. Spacerlar ve kalıp, elektrotlar arasında yerleştirilerek sıkıştırılabilir ve 40-80 MPa arasında preslenebilir. Hidroliklerin tek eksenli çalışması, tek eksenle çalışan sıcak prese oldukça benzemektedir [37].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar 4 kademedен oluşmaktadır. Bu kademeler; karbür oluşumunun termokimyasal olarak modellenmesi ve incelenmesi, toz özelliklerinin belirlenmesi, üretim ve karakterizasyondur. Akım şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.

Öncelikle TZM alaşımının bünyesinde bulunan karbürlerin Gibbs serbest enerjisi hesaplanmıştır.

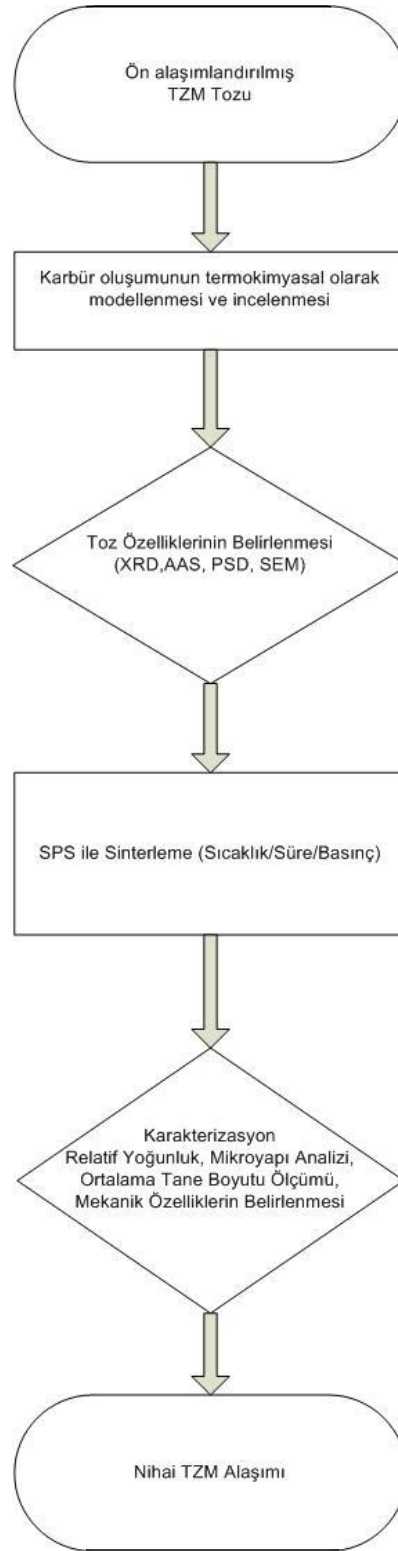
Ön alaşımlandırılmış tozların içerdikleri fazlar, morfoloji, bileşim ve boyutu gibi özellikleri üretim öncesi karakterize edilerek sinterleme işlemi sonrasındaki değişimler tespit edilmiştir.

Üretimler SPS ile sinterlenerek gerçekleştirilmiş, 50 mm çapa ve 4mm kalınlığa sahip numune üretimi hedeflenmiştir. Sinterleme, 1450-1700°C arası sıcaklıkta, 150-300 saniye süre ile ve 40-80 MPa arası sinterleme basıncı ile yapılmıştır. Akım manuel olarak arttırılmış ve çekilme eğrisinin sabit hale geldiği sıcaklıklarda beklenerek sinterleme işlemi tamamlanmıştır.

Üretilen numunelerin yoğunlaşma davranışları incelenmiş, rölatif 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 ve kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir.

3.1 Karbür Oluşumunun Termokimyasal Olarak Modellenmesi ve İncelenmesi

Karbür oluşumu için gerekli Gibbs Serbest enerji Factsage Termokimyasal Yazılım ve Veritabanı programı reaksiyon modülü yardımıyla bulunmuştur. Elde edilen verilerin literatürle olan uyumu karşılaştırılmıştır. Ayrıca Factsage programının denge diyagramları modülü kullanılarak Mo-C, Mo-Zr, Mo-Ti, TiC-Mo ve ZrC-Mo diyagramları çizilmiştir. Bu diyagramlar ekler kısmında (Şekil A.1-5) verilmiştir.



Şekil 3.1 : TBM alaşımlarının üretiminin akım şeması.

3.2 Toz Özelliklerinin Belirlenmesi

Ön alaşımlandırılmış toz; X ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ve partikül boyut analizi (PSD) ile karakterize edilmiştir. Bu analizler sonrasında tozun faz, morfoloji, bileşim ve boyut gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Üretim öncesi özelliklerin sinterleme işlemi sonrasındaki değişimleri tespit edilmiştir.

3.2.1 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.

3.2.2 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi analizi

TZM tozunun, atomik absorpsiyon spektrofotometresi Perkin Elmer A-analysist 800 ve Eltra CS 800 C-S elementel analiz cihazları ile yapılmıştır.

3.2.3 Partikül boyut analizi

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

3.2.4 Mikroyapı karakterizasyonu

Mikroyapı analizleri JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir. İkincil ve geri saçılan elektron dedektörleri ile numunelerin kesitleri incelenmiştir. Literatürdeki TiC ve ZrC çökeltilerinin yapı içerisindeki konumları, morfolojileri ve stikoyometrik bileşimi incelenmiştir.

3.3 TZM Alaşımının Üretilmesi

Üretim, SPS 7.40 MK VII, SPS Syntex Inc. Cihazı (Şekil 3.2) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 : Numunelerin üretildiği SPS sistemi.

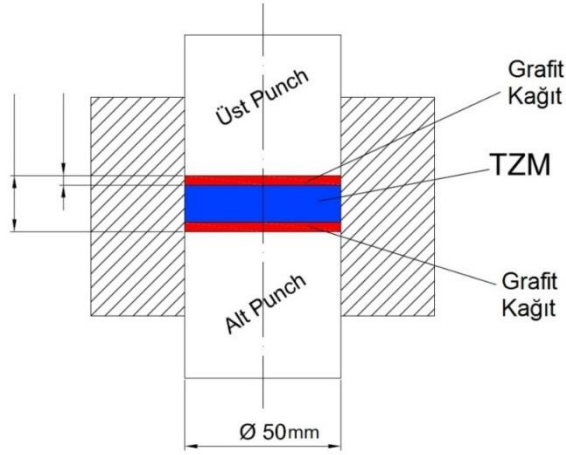
Numuneler, iç çap 50 mm olan grafit kalıplar ve bu kalıpların eşi olan 50 mm çaplı punçlar kullanılarak üretilmiştir. Üretimlerin gerçekleştiği kalıplar Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 : SPS kalıbı.

Üretimlerin yapıldığı grafit kalıp 4 mm yüksekliğindedir. 50 mm çapında numune üretmek amaçlanmıştır ve bu geometrideki numune için gerekli toz miktarı 79,8 gram olarak hesaplanmıştır.

Numune hazırlama esnasında kalıbın iç cidarı grafit kağıt ile sarılmış ve alt punç kalıba yerleştirilmiştir. Alt punç üzerine sinterlenecek TZM 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 80 gram TZM tozu dökülmüş, yüzeyinin tamamen düz olduğuna emin olunduktan sonra ince ve kalın grafit kağıtlar üzerine üst punç kalıba monte edilmiştir. Sinterlenme işlemine hazır kalıp teknik çizimi Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4 : Sinterlenme prosesine hazır kalıp teknik çizimi.

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 chamber dışından pirometre ile yapılmıştır. Sinterleme esnasında çekilme miktarı, çekilme hızı, sıcaklık, vakum değeri, akım, voltaj ve basınç gibi parametrelerin kontrol edildiği program kullanılmıştır. Sinterleme esnasında 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.

3.4 TZM Alaşımının Karakterizasyonu

3.4.1 Numunelerin yoğunluk değerinin ve sinterlenme davranışlarının belirlenmesi

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Eşitlik 3.1’de verilen Arşimet Prensibi’nden yararlanılarak hesaplanmıştır.

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

ρ : yoğunluk (g/cm^3) ρ_{su} : suyun yoğunluk değeri (g/cm^3) W_s : Sinterleme sonrası numune ağırlığı (g) W_{sa} : Sinterleme sonrası numunenin suda asılı ağırlığı (g)

Ölçülen yoğunluk değeri, teorik yoğunluk değerine oranlanmış ve rölatif yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

3.4.2 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu

Mikroyapı karakterizasyonu 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. Parlatılan numuneler Murakami solüsyonu ile dağlanmış. Üretilen numunelerin SEM analizleri tane boyutunu belirlemek ve karbürlerin hacimde dağılımlarını incelemek amacıyla yapılmıştır. Enerji dağılım spektrometresi (EDS) kullanılarak alaşım içerisindeki karbür yapıları karakterize edilmiş. Bu karbürlerin yapı içerisindeki dağılımı incelenmiştir.

3.4.3 Numunelerin tane boyutu ölçümü

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

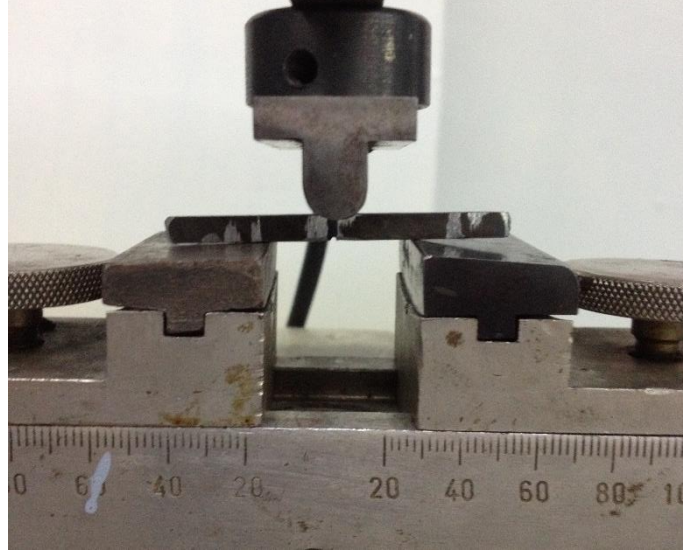
3.4.4 Numunelerin sertlik ölçümü

Sertlik ölçümü Leica VH-MOT cihazı ile yapılmıştır. Sertlik ölçümü sırasında 200 gf (1,96 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.

3.4.5 Numunelerin kırılma tokluğu ölçümü

Numunelerin kırılma tokluğu değerleri 3 noktalı eğme testi yardımıyla bulunmuştur. Eğme testi, Yıldız Teknik Üniversitesinde bulunan AVT Budapest hidrolik ve Esit yükleme hücresi ile yapılmıştır. Kırılma tokluğu; ASTM E-1820-15 standardına uygun 40 mm uzunluğa, 4 mm kalınlığa ve 2 mm enine sahip numunelerin kırılma kuvveti kullanılarak bulunmuştur. Test öncesi numunelere freze yardımıyla 0,3 mm

chevron çentiğı açılmıştır. N1 (1450°C-300s-40MPa) numunesinin test düzeneğine yerleştirilmiş hali Şekil 3.5’te gösterilmiştir.

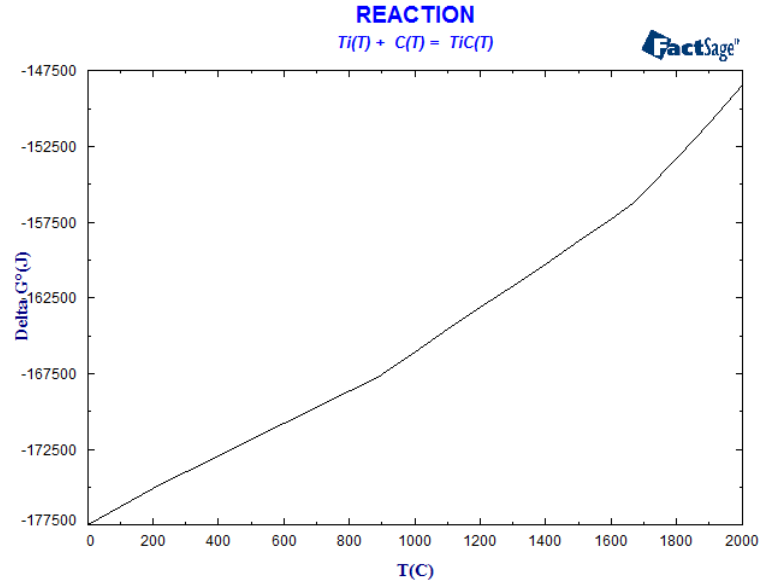


Şekil 3.5 : Standarda uygun hazırlanmış numune ve 3 noktalı eğme testinin yapıldığı sistem.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Karbür oluşumunun termokimyasal olarak modellenmesi ve incelenmesi

Literatür incelendiğinde TZM alaşımları içerisinde TiC, ZrC, Mo₂C ve kompleks karbürlerin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu fazların oluşumu için gereken Gibbs serbest enerjileri ve enerjilerin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 4.1-4.3'te verilmiştir. Karbürlerin, literatürdeki Gibbs serbest enerjileri Eşitlik 4.1-4.8 de verilmiştir [43].



Şekil 4.1 : TiC fazının sıcaklık-oluşum enerjisi(Gibbs serbest enerjisi) grafiği.

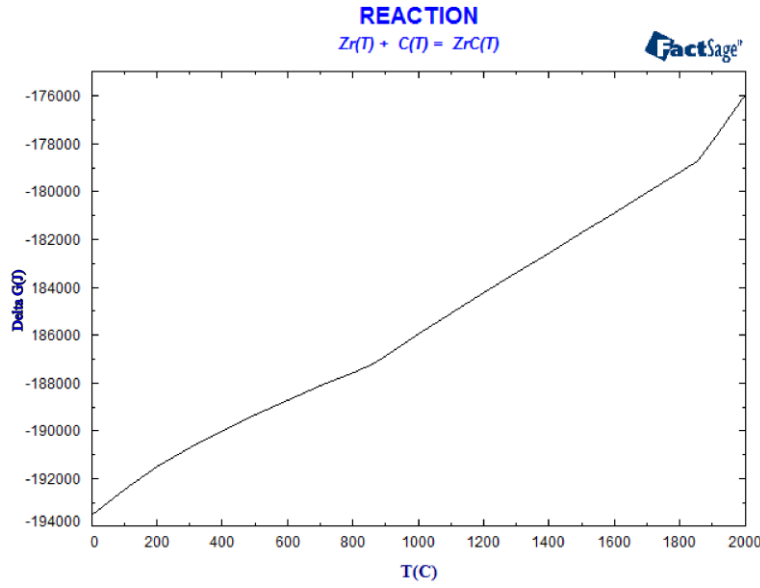
Titanyum karbürün oluşmasını gösteren reaksiyon Eşitlik 4.1'de verilmiştir. TiC'nin oluşması için gerekli Gibbs serbest enerjisi 877 °C ve altında Eşitlik 4.2'deki gibi; 877 °C üzerinde ise Eşitlik 4.3'deki gibidir [43].



$$\Delta G_f (TiC) = 43,750 + 2.41T \text{ cal/mole C } (\pm 3000 \text{ cal}) \quad (4.2)$$

$$\Delta G_f (TiC) = -44,600 + 3.16T \text{ cal/mole C } (\pm 3000 \text{ cal})$$

(4.3)



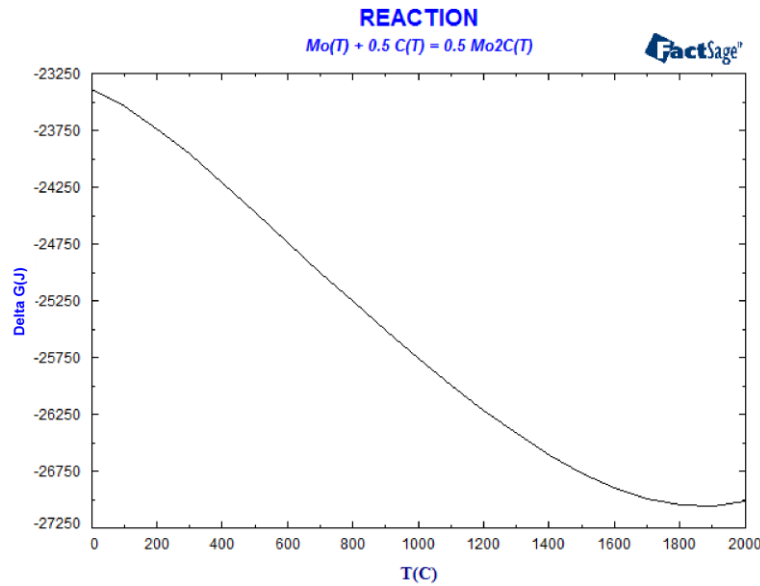
Şekil 4.2 : ZrC fazının sıcaklık-oluşum enerjisi(Gibbs serbest enerji) grafiği.

Zirkonyum karbürün oluşmasını gösteren reaksiyon Eşitlik 4.4’de verilmiştir. ZrC’nin oluşması için gerekli Gibbs serbest enerjisi Eşitlik 4.5’deki gibidir [43].



$$\Delta G_f (ZrC) = -44,100 + 2.2 T \text{ cal/mole C } (\pm 3000 \text{ cal})$$

(4.5)



Şekil 4.3 : Mo₂C fazının sıcaklık-oluşum enerjisi(Gibbs serbest enerji) grafiği.

Molibden karbürün oluşmasını gösteren reaksiyon Eşitlik 4.6’da verilmiştir. Mo₂C’nin oluşması için gerekli Gibbs serbest enerjisi 327-627 °C arasında Eşitlik 4.7’deki gibi; 927-1067 °C arasında ise Eşitlik 4.8’deki gibidir [43].



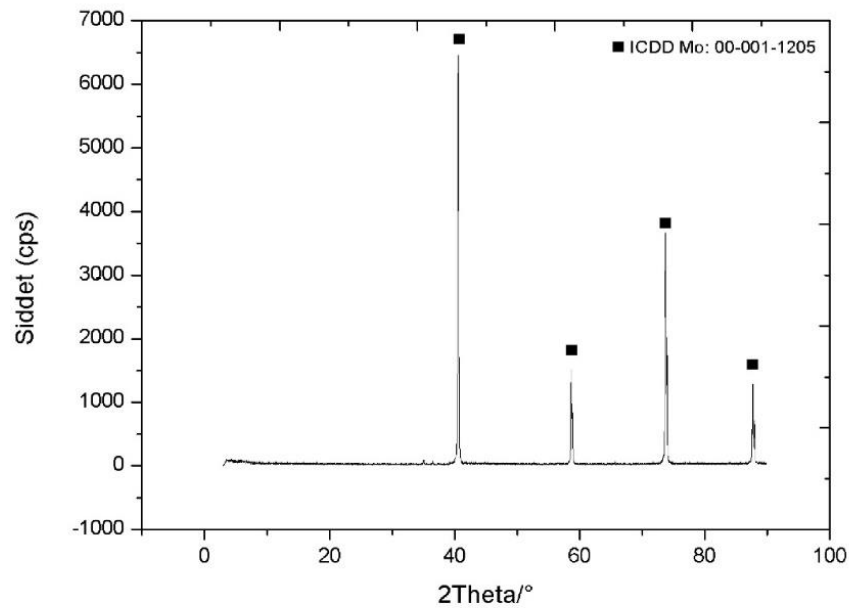
$$\Delta G_f (Mo_2C) = - 12,030 - 1.44 T \text{ cal/mole } C (\pm 1000 \text{ cal}) \quad (4.7)$$

$$\Delta G_f (Mo_2C) = - 11,710 - 1.83 T \text{ cal/mole } C (\pm 1000 \text{ cal}) \quad (4.8)$$

4.2 Toz Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.1 X ışını difraksiyonu (XRD)

Ön alaşımlandırılmış TZM tozunun XRD diyagramı Şekil 4.4’te verilmiştir. XRD analizi sonucunda tozun ICDD 00-001-1205 kart numaralı molibden fazı ile benzerlik gösterdiği görülmüş; %1’den az olan katkı elementlerinin pikleri XRD analizinde görülmemiştir. Bu katkı elementlerinin tayini için atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır.



Şekil 4.4 : Ön alaşımlandırılmış TZM tozuna ait XRD diyagramı.

4.2.2 Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)

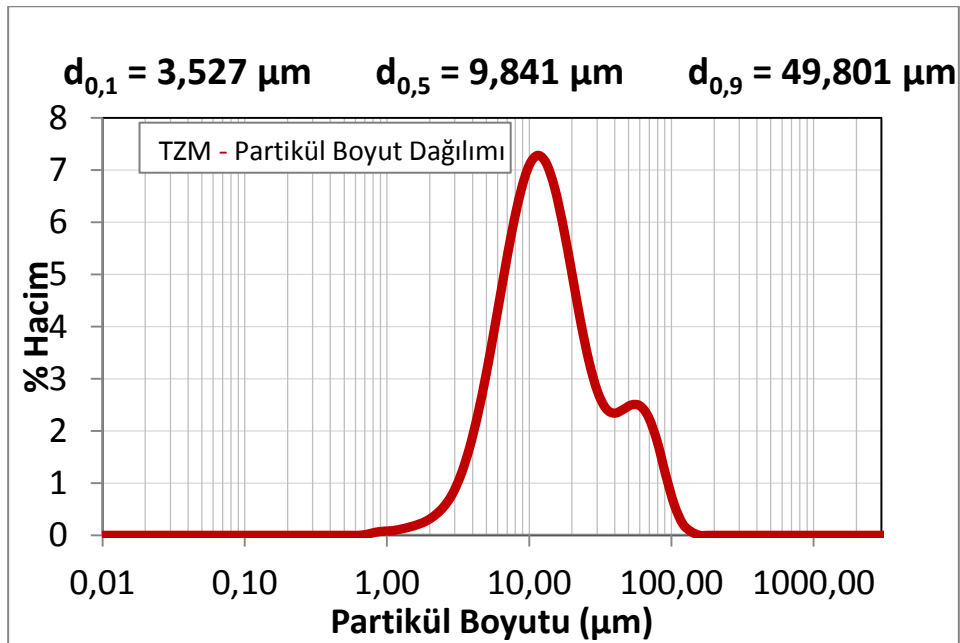
TZM tozunun, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yüzde olarak elementel miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Çizelge 4.1’de TZM tozunun kimyasal bileşimi verilmiştir.

Çizelge 4. 1 :TZM tozunun kimyasal bileşimi.

Element	Miktar (% ağırlık)
Mo	99,10
Ti	0,58
Zr	0,004
C	0,148
S	0,01

4.2.3 Partikül boyut analizi (PSD)

Üretimlerden önce TZM tozlarının partikül boyutu ve boyut dağılımı ölçülmüştür. Partikül boyut dağılım sonuçları Şekil 4.5’te verilmiştir.

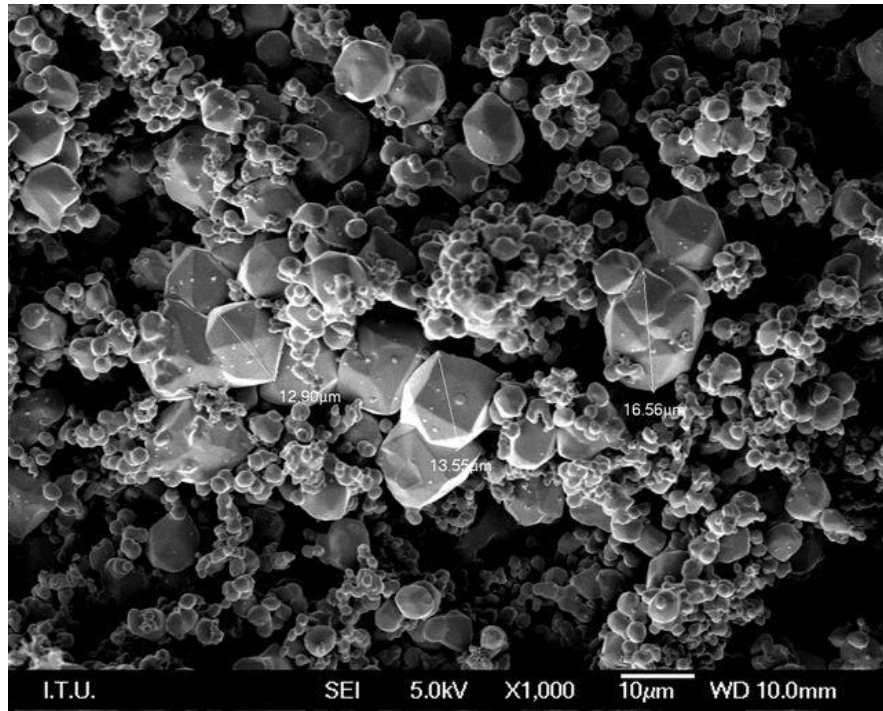


Şekil 4.5 : TZM tozlarına ait partikül boyut sonuçları.

Yapılan ölçümlerde, ön alaşımlandırılmış TZM tozlarının %10'nun ortalama partikül boyutunun, 3,5 μm dan küçük olduğu, %50'sinin 9,8 μm 'den küçük olduğu ve %90'ının 49,8 μm 'den düşük olduğu olduğu belirlenmiştir. Ortalama partikül boyutunun 20 μm olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

TZM tozunun taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizi yapılarak da tane boyutu incelenmiştir. Şekil 4.6'da TZM tozunun mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Toz morfolojisinin küresel yapıda olduğu ve ortalama tane boyutunun, partikül boyut analizinden elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.



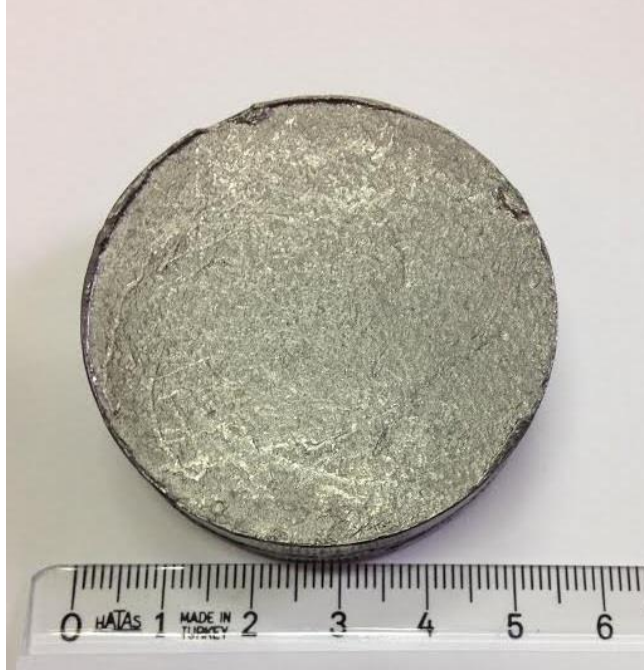
Şekil 4.6 : TZM tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

4.3 TZM Alaşımının Üretim Şartlarının Optimizasyonu

TZM tozları, ön alaşımlandırılmış şekilde alınmıştır. Bu nedenle üretim öncesinde bileşimde herhangi bir değişiklik ve ilave element katkısı yapılmamıştır. Sinterleme parametreleri olan sıcaklık, süre ve basınç değişimlerinin alaşım üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Yer değiştirme sıcaklık eğrilerinden çekilmenin tamamlandığı sıcaklık sinterleme sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. Bu sıcaklık literatür taraması ve ilk deneylerden

sonra 1450 °C olarak belirlenmiştir. Sinterlenme sonrasında elde edilen TZM numunesi Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7 : Sinterleme sonrasında elde edilen TZM numunesi.

Optimum özelliklere sahip numuneyi üretmek için sıcaklık, süre ve basınç gibi sinterlemeyi etkileyen parametreler değiştirilmiştir. Sinterleme sıcaklığı olarak 1400, 1450, 1500, 1525, 1550, 1575, 1625 ve 1700 °C belirlenmiştir. Sinterleme süresi ise 2,5 ve 5 dakika; basınç ise 40, 60, 70 ve 80 MPa olarak seçilmiştir. Üretimler sırasında 100 °C/dk sabit ısıtma hızı kullanılmıştır.

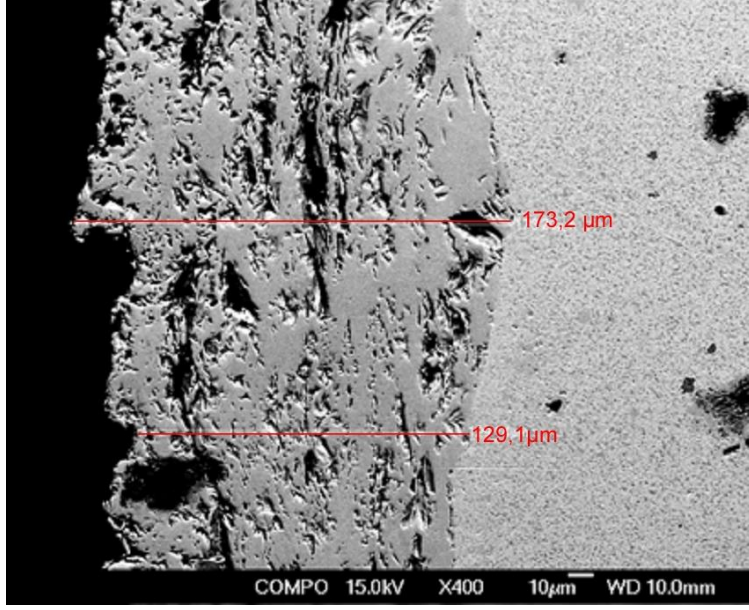
Sıcaklığın sinterlemeye etki ettiği deney gruplarında sıcaklık belirli aralıklar ile değiştirilmiş, süre ve basınç sabit tutulmuştur. Sıcaklık değişiminin incelendiği deney grupları 3 adet olup bunlar N1-N2-N3-N4-N8, N10-N6 ve N14-N15’dir. Sinterleme süresinin etkilerinin incelendiği deney grupları olan N1-N10 ve N8-N6’da sabit sıcaklık ve sabit basınç altında çalışılmıştır. Basıncın etkilerinin araştırıldığı deney grubu olan N10-N9-N11-N14’de sıcaklık ve süre sabit tutulmuş, artan basınç değerlerinin yoğunlaşma, mikroyapı, ortalama tane boyutu ve sertlik üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Çizelge 4.2’de üretilen numuneler ve değişen deney parametreleri gösterilmiştir.

Üretimlerden sonra numune incelendiğinde, numunenin yüzeyinde Molibden karbür (Mo_2C) tabakası tespit edilmiş ve karbür tabakasını oluşum sebebi irdelenip, söz konusu tabakanın oluşumunun engellenmesi düşünülmüştür.

Çizelge 4.2: Üretilen numuneler ve değişen deney parametreleri.

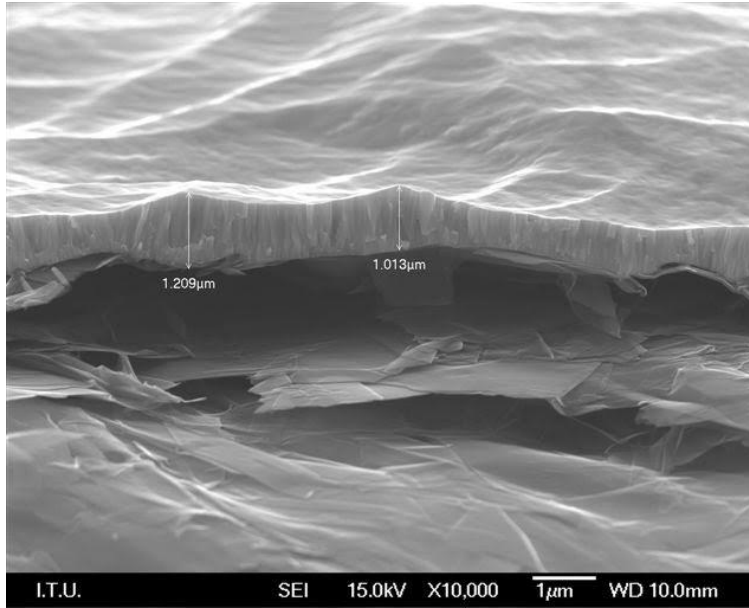
Deney Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (s)	Sinterleme Basıncı (MPa)	Molibden Bariyer
N1	1450	300	40	
N2	1500	300	40	
N3	1525	300	40	
N4	1550	300	40	
N5	1575	300	40	✓
N6	1575	150	40	
N7	1575	150	40	✓
N8	1575	300	40	
N9	1450	150	60	
N10	1450	150	40	
N11	1450	150	70	
N12	1400	150	40	
N13	1625	150	40	
N14	1450	150	80	
N15	1700	150	80	

Üretimlerden sonra numune incelendiğinde, 4 mm kalınlığındaki 50 mm çapındaki numunenin yüzeyinde ortalama 170 µm kalınlığında Molibden karbür (Mo_2C) tabakası (Şekil 4.8) tespit edilmiş ve karbür tabakasını oluşum sebebi irdelenip, söz konusu tabakanın oluşumunun engellemesi düşünülmüştür. Kalıp hazırlama sırasında grafit kalıpların ve tozun kalıplara temasının engellemesi için grafit kağıtların kullanılması, Mo_2C tabakasının oluşmasına neden olmuştur.



Şekil 4.8 : Numune çevresinde oluşan Mo₂C tabakası.

SPS’de kullanılan kalıbın yüksek sıcaklıklara dayanması ve aynı zamanda elektrik iletkenliğinin iyi olması istenmektedir. Bu özellikleri sağlayan ve en çok tercih edilen malzeme grafitir. Grafit kağıt ise sinterlenmeye tabi tutulacak toz ile kalıp arasında arayüzey oluşturup, elektrik iletimini sağlayan ve olası bir ergime durumunda kalıbı koruyan bir malzemedir. Mo₂C tabakasının oluşumu engellemek için grafit kağıt üzerine Molibden 1 µm kaplanması tasarlanmıştır. Şekil 4.9’da kaplama tabakası gösterilmiştir.



Şekil 4.9 : Molibden kağıt üzerine kaplanan Mo tabakası.

Grafit kağıt üzerine molibden kaplama katodik ark biriktirme yöntemi ile yapılmıştır. Kaplama sırasında Arc PVD coating machine NVT-12 SIE Novatech cihazı kullanılmıştır.

Cihaz 4×10^{-5} Torr değerine ulaştığında $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Ardından 120 A katot akımı ile $1,5 \times 10^{-3}$ Torr basınç değerinde 15 dakika kaplama yapılmıştır. Kaplama $600\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de argon atmosferi altında yapılmıştır.

Molibden bariyerine bağlı olan deney grupları ve etkilenen özellikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3: Molibden bariyerli deney grupları değişen özellikleri.

Deney Kodu	Sinterleme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Sinterleme Süresi (s)	Sinterleme Basıncı (MPa)	Molibden Bariyer	Ortalama Tane Boyutu (μm)	Rölatif Yoğunluk (%)
N5	1575	300	40	✓	$30,3 \pm 6,9\ \mu\text{m}$	96
N8	1575	300	40		$30,1 \pm 5,6\ \mu\text{m}$	96
N7	1575	150	40	✓	$36,1 \pm 10,2\ \mu\text{m}$	97
N 6	1575	150	40a		$27,7 \pm 4,4\ \mu\text{m}$	96

Molibden bariyerli ve bariyersiz kontrol gruplarının üst yüzeyden üç, alt yüzeyden üç ve kenarlardan iki olmak üzere toplam 8 bölgesi incelenmiştir. Bu 8 bölgenin taramalı elektron mikroskopunun geri saçılan elektron dedektörü ile görüntüleri alınmış ve ortalama kaplama kalınlığı tespit edilmiştir. Çizelge 4.4'te oluşan Mo_2C fazının kalınlıkları verilmiştir. Tabaka kalınlıklarını gösteren SEM görüntüleri ekler kısmında Şekil A.6-Şekil A.9'da bulunmaktadır.

Sonuçlar incelendiğinde, bariyerli ve bariyersiz numunelerde numune yüzeyinde $100\text{--}200\ \mu\text{m}$ kalınlığında molibden karbür fazı olduğu görülmüştür. Bu olayın sebepleri irdelendiğinde sinterleme sıcaklıklarına ulaşılırken yükselen sıcaklıkla beraber grafit kalıptan ve grafit kağıtlardan numuneye doğru karbon difüzyonu olduğu bulunmuştur.

Tabaka kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu ile belirlendiğinde tabakaların değişken olduğu gözlenmiş ve bariyerlerin karbür tabakası oluşumunu engellemede önemli bir rol oynamadığı görülmüştür.

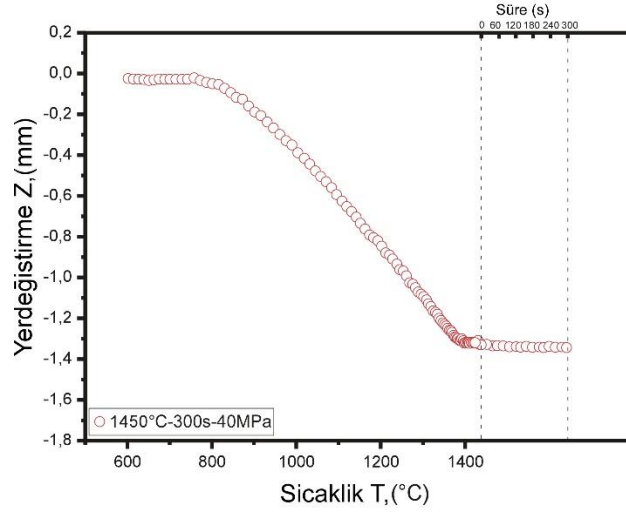
Çizelge 4.4: Numuneler üzerinde oluşan Mo_2C fazının kalınlığı.

Deney Kodu	Deney Parametreleri	Üst Yüzey Kalınlığı (μm)	Kenar Kalınlığı (μm)	Alt Yüzey Kalınlığı (μm)
N8	1575°C-300s-40 MPa	130 μm	145 μm	180 μm
N5	1575°C-300s-40 MPa-Bariyerli	170 μm	125 μm	165 μm
N6	1575°C-150s-40 MPa	160 μm	130 μm	155 μm
N7	1575 °C-150s-40 MPa-Bariyerli	140 μm	110 μm	120 μm

4.4 Sinterlenen TZM Alaşımının Karakterizasyonu

4.4.1 TZM alaşımının yoğunlaşma ve sinterlenme davranışları

TZM alaşım 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. İlk deney literatürden yapılan araştırmalar sonrasında 1450°C-150s-40MPa (N1) olarak belirlenmiştir. N1 numunesinin yer değiştirme sıcaklık grafiği incelendiğinde çekilmenin 840°C’de başlayıp 1450°C’de sona erdiği ve toplam yerdeğiştirmenin 1,4 mm olduğu tespit edilmiştir. N1 numunesinden daha yoğun numuneler elde etmek için sinterleme parametreleri; sıcaklık 1450-1700 °C arası, süre 150 ve 300 s ve basınç 40-80 MPa arası seçilmiştir. 1450°C-150s-40MPa (N1) numunesinin sıcaklık ile değişen yer değiştirme grafiği Şekil 4.10’da verilmiştir.



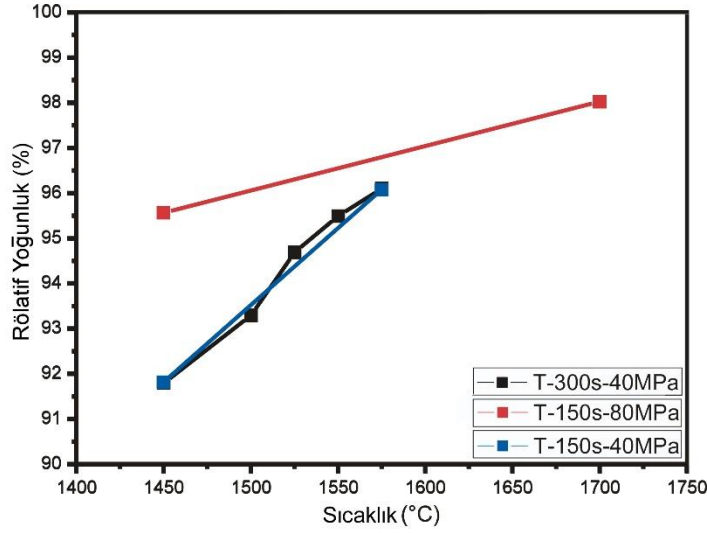
Şekil 4.10 : N1 (1450°C-150s-40MPa) numunesinin sıcaklık ile değişen yer değiştirme grafiği.

Sinterlenen numuneler ve ölçülen rölatif yoğunluk değerleri Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5: Numunelerin rölatif yoğunluk değerleri.

Deney Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (s)	Sinterleme Basıncı (MPa)	Molibden Bariyer	Rölatif Yoğunluk (%)
N1	1450	300	40		92
N2	1500	300	40		94
N3	1525	300	40		95
N4	1550	300	40		96
N5	1575	300	40	✓	96
N6	1575	150	40		96
N7	1575	150	40	✓	97
N8	1575	300	40		96
N9	1450	150	60		95
N10	1450	150	40		92
N11	1450	150	70		96
N12	1400	150	40		91
N13	1625	150	40		97
N14	1450	150	80		96
N15	1700	150	80		98

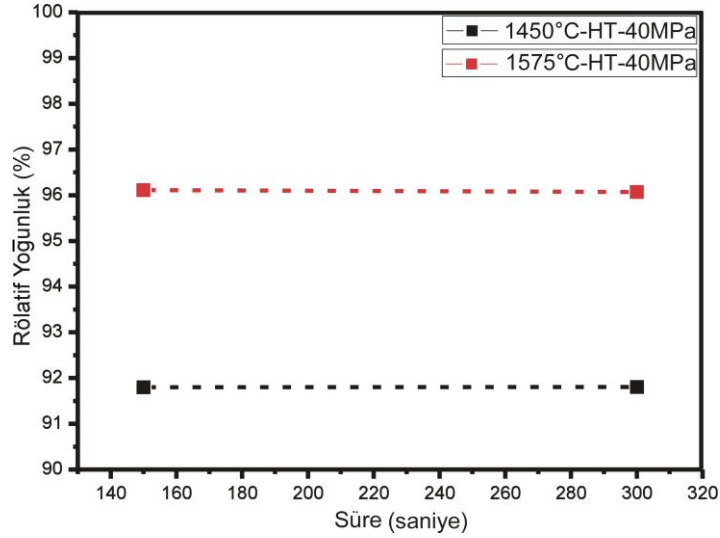
Değişen sinterleme sıcaklığının rölatif yoğunluk üzerine etkileri Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11 : Değişen sinterleme sıcaklığının rölatif yoğunluk üzerindeki etkileri.

1400-1700 °C arası yapılan deneylerde, basınç ve süre sabit tutularak sinterleme sıcaklığının rölatif yoğunluk üzerine etkileri incelenmiştir. Sinterleme sıcaklığının değişip, süre ve basıncın sabit kaldığı üç deney grubunun sonuçları incelenmiştir. 1450’den 1575 °C’ye arttırılan sıcaklık, 300 saniye ve 40 MPa’da sinterlenen numunelerin (N1,N2,N3,N4 ve N8) rölatif yoğunluk değerleri sırasıyla %92,94,95,96 ve 96 olduğu gözlemlenmiştir. 1450’den 1575 °C’ye arttırılan sıcaklık, 150 saniye ve 40 MPa’da sinterlenen numunelerin (N10 ve N6) rölatif yoğunluk değerleri sırasıyla %92 ve 96’dır. 1450’den 1700 °C’ye arttırılan sıcaklık, 150 saniye ve 80 MPa’da sinterlenen numunelerin (N14 ve N15) rölatif yoğunluk değerleri sırasıyla %96 ve 98 olduğu tespit edilmiştir. Rölatif yoğunluk değerleri %91-98 arasında değişmiş, elde edilen en yüksek rölatif yoğunluk değeri %98’dir. Bu değer literatürdeki Majumdar ve çalışma grubunun %97, Ervin ve çalışma grubunun %98 rölatif yoğunluk değerleri ile uyumludur. Ervin ve Majumdar, numunelerini sıcak izostatik pres ile sinterlemiş ve sinterleme süresini 3 saat olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada ise darbeli doğru akımın doğrudan malzeme üzerine gönderilmesi ile ısı kayıpları önüne geçilmiş ve sinterleme 300 saniyede tamamlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme süresinin ve basıncın sabit tutularak, sıcaklığın arttırılmasının rölatif yoğunluğu arttırdığı görülmüştür [10,12,13].

Sinterleme sıcaklığının değişmesinin rölatif yoğunluk üzerine etkileri Şekil 4.12’de verilmiştir.

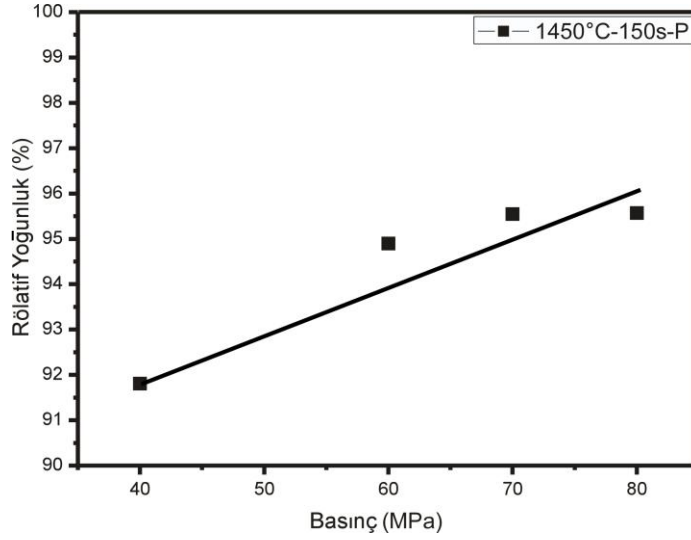


Şekil 4.12 : Değişen sinterleme süresinin rölatif yoğunluk üzerindeki etkileri.

Sinterleme süresinin rölatif yoğunluk üzerindeki etkilerinin inceleneceği deneylerde, süre 150 ve 300 saniye olarak seçilmiş, sıcaklık ve basınç sabit tutulmuştur. Sinterleme süresinin değişip, sıcaklık ve basıncın sabit kaldığı iki deney grubunun sonuçları incelenmiştir. 300’den 150 saniyeye düşürülen sinterleme süresi, 1450 °C ve 40 MPa’da sinterlenen numunelerin (N1 ve N10) rölatif yoğunluk değerlerinin ikisinde %92 olduğu gözlemlenmiştir. 300’den 150 saniyeye düşürülen sinterleme süresi, 1575 °C ve 40 MPa’da sinterlenen numunelerin (N8 ve N6) rölatif yoğunlukları %96’dır. Sinterleme sıcaklığı ve basınç sabit tutularak, sürenin azaltılması ile kütle taşınım süresini azaltmak ve sinterlenmenin son aşaması tane büyümesi evresinin önüne geçmek hedeflenmiştir; fakat sonuçlar incelendiğinde sürenin 300’den 150 saniyeye düşürülmesinin rölatif yoğunluğu değiştirmediği gözlemlenmiştir. Bu etki belirlendikten sonra numuneler 300 saniye yerine 150 saniye sinterlenmeye başlanmıştır.

Sinterleme basıncının değişmesinin rölatif yoğunluk üzerine etkileri Şekil 4.13’te verilmiştir. Basıncın rölatif yoğunluk üzerindeki etkilerinin incelendiği deneylerde, basınç 40,60,70 ve 80 MPa olarak seçilmiş, sıcaklık ve süre sabit tutulmuştur. 40’dan 80 MPa’a arttırılan basınç, 1450 °C ve 150 saniye ile sinterlenen numunelerin (N10,N9,N11 ve N14) rölatif yoğunluk değerleri sırasıyla %92,95,96 ve 96 olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığının ve sürenin sabit

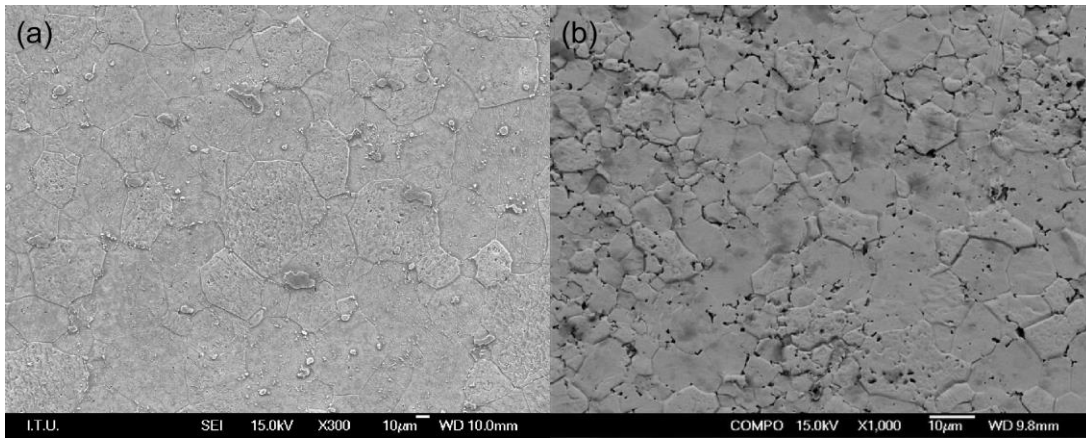
tutularak, 40'dan 80 MPa'a arttırılan basıncın rölatif yoğunluğu arttırdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13 : Değişen sinterleme basıncının rölatif yoğunluk üzerindeki etkileri.

4.4.2 Mikroyapı karakterizasyon

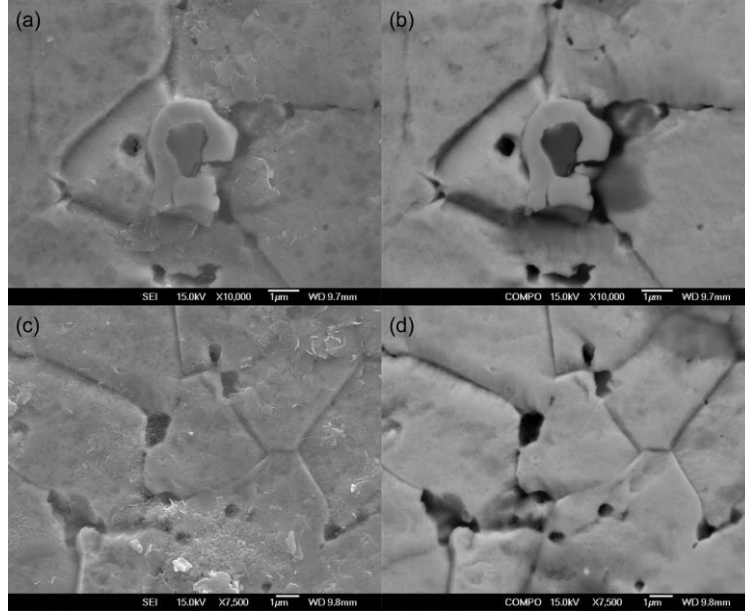
Sinterlenen numuneler; kesme, bakalite alma, parlatma gibi metalografi için numune hazırlama işlemlerinden geçirilmiştir. Parlatılan numuneler Murakami solüsyonu ile dağlanmış. Dağlama sonrasında elde edilen bütün mikroyapı görüntüleri Şekil A.10'da verilmiştir.



Şekil 4.14 : Dağlanmış yapıların SEM görüntüleri a) N5 numunesi (1575°C-5dk-40MPa) ve b) N10 numunesi (1450°C-2,5dk-40 MPa).

Şekil 4.14'te 1575°C-5dk-40MPa numunenin ikincil elektron dedektörü ile ve 1450°C-2,5dk-40MPa numunenin geri saçılan elektron dedektörü ile çekilmiş dağlanmış mikroyapıları gösterilmiştir.

Şekil 4.15'te N10 numunesinin (1450°C-2,5dk-40MPa) ikincil elektron ve geri saçılan elektron görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler sonucunda mikroyapıların, hesaplanan yoğunluk değerleri ile uyumlu olduğu, porsuz yapılar elde edildiği gözlenmiştir.

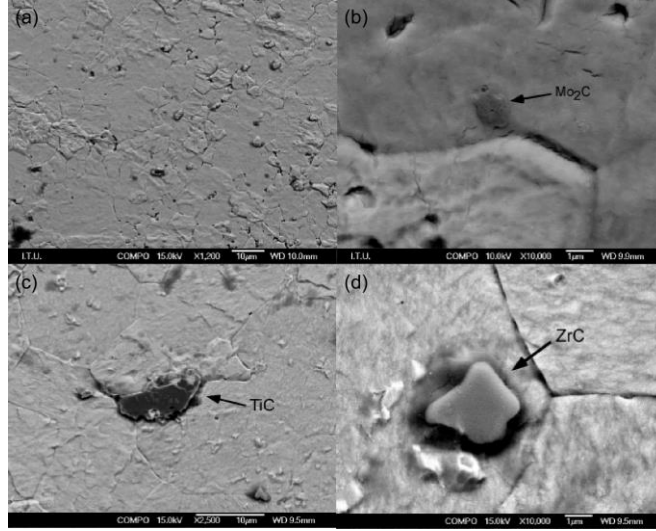


Şekil 4.15 : N10 numunesinin(1450°C-2,5dk-40 MPa) (a)1. bölgenin sekonder elektron görüntüsü, (b) 1. bölgenin geri saçılan elektron görüntüsü, (c) 2. bölgenin sekonder elektron görüntüsü ve (d) 2. bölgenin geri saçılan elektron görüntü.

Mikroyapılarda gözlenen farklı tonlardaki yapıların farklı fazlar olduğu tespit edilmiştir. Bu fazlar üzerine yoğunlaşarak noktasal EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonrasında yapı içerisinde Mo_2C , TiC ve ZrC gibi fazların olduğu görülmüştür. Bütün bu fazlar dağlama işlemi ile ortaya çıkmış tane sınırları etrafında bulunmaktadır. Şekil 4.16'de N4 numunesinde (1550°C-5dk-40MPa) bulunan fazlar gösterilmiştir.

Numuneler incelendiğinde Mo_2C , TiC ve ZrC karbürlerinden farklı olarak bileşimi daha kompleks olan karbürler tespit edilmiştir. N4 numunesinde bulunan bir kompleks karbürün görüntüleri Şekil 4.14'de verilmiştir. Şekil 4.17'deki görüntü üzerinde işaretlenen bölgelere noktasal EDS analiz uygulanmış ve EDS analizinden çıkan sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Bu çalışmada mikroyapı içerisinde bulunan fazlar, literatürde bulunan TiC , ZrC , Mo_2C , $\text{Mo}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, $(\text{Mo}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{C}$ ve $(\text{Mo}_{0,72}\text{Ti}_{0,28})\text{C}$ kompleks karbürlere benzemektedir.



Şekil 4.16 : N4 numunesinde (1550°C-5dk-40 MPa) içerdiği farklı fazların SEM görüntüleri (a) genel yapının geri saçılan elektron görüntüsü, (b) Mo₂C fazının geri saçılan elektron görüntüsü, (c) TiC geri saçılan elektron görüntüsü ve (d) ZrC geri saçılan elektron görüntüsü.

Literatürde bulunan bazı çökeltiler, yaklaşık 100 nm olup, nanometre mertebesindedir. Yapılan bu çalışmada ise gözlemlenen en küçük çökelti 1 µm'dir. Çökeltiler arasındaki bu farkın mekanik alaşımlanmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. 30 saat yapılan mekanik alaşımlama, toz boyutunu küçülterek alaşım içerisindeki çökelti boyutunu da küçültmüştür. Bu çalışmada temin edilen tozlar ön alaşımlandırıldığı için herhangi bir mekanik alaşımlama işleminden geçmemiştir [1,2,10-13].

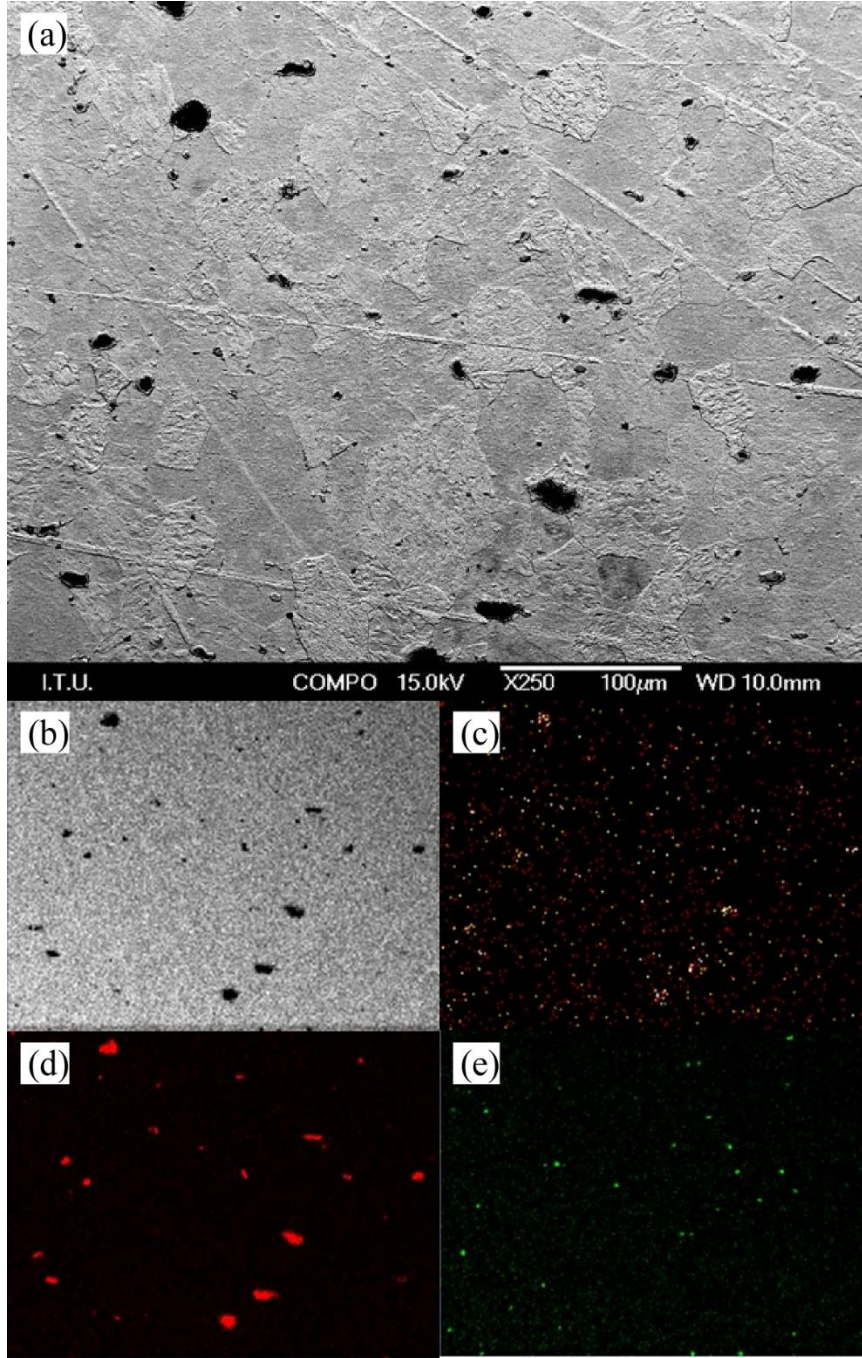


Şekil 4.17 : N4 numunesinde (1550°C-5dk-40 MPa) bulunan kompleks karbürün SEM görüntüsü.

Çizelge 4. 6 : N4 (1550°C-5dk-40 MPa) numunesine uygulanan EDS analizi sonuçları.

Bölgeler	Elemental Analiz (% atom)				
	C	O	Ti	Zr	Mo
1	68,20	13,28	0,90	-	17,61
2	52,05	20,87	5,16	-	21,93
3	56,30	-	29,65	-	14,05
4	35,17	-	61,21	-	3,62
5	46,84	11,95	27,96	13,25	-
6	38,21	20,36	39,15	1,27	1,00
7	65,01	-	5,42	-	29,57

Şekil 4.18’te N8 numunesine ait (1575°C-5dk-40MPa) genel mikroyapı görüntüsü ve Mo, C, Ti ve Zr kompozisyon haritalamaları görülmektedir. Genel görüntü, tanelerin, tane sınırlarının ve karbürlerin aynı anda incelemesi için 250 büyütmede alınmıştır. Alınan bu görüntü ile Ti, Zr ve C elementlerinin dağılımı incelenmiştir. C’nin Ti ve Zr’nin olduğu bölgelerde yoğunlaştığı görülmüş, karbür yapısı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Çökeltilerin tek bir bölgede toplanmadığı, tane sınırları boyunca rastlanılan karbürler ile anlaşılmıştır. TiC çökeltileri ortalama boyutunun 15 µm olduğu, ZrC çökeltilerinin ise ortalama boyutunun 3,5 µm olduğu gözlemlenmiş. ZrC boyutunun daha küçük olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.18 : N8 numunesinde (1575 °C-5 dk-40 MPa) (a) mikroyapı görüntüsü, (b) Mo, (c) C, (d) Ti ve (e) Zr kompozisyon haritalamaları.

4.4.3 Tane boyutu ölçümü

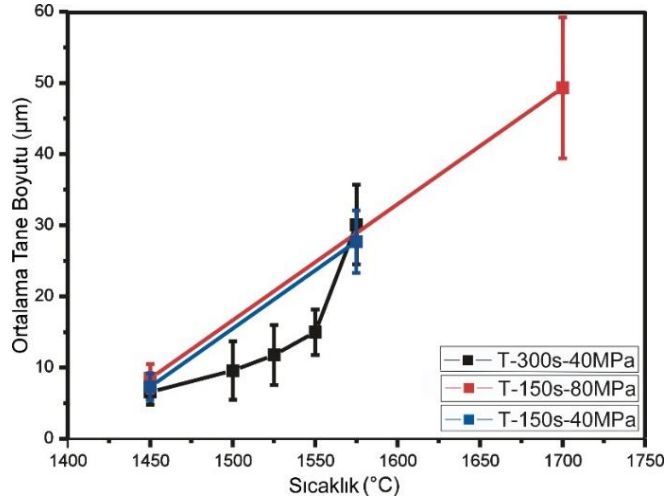
Parlatılan ve dağlanan TZM alaşım numunelerinin ortalama tane boyutu optik mikroskop görüntüleri üzerine lineer keşişme metodunun uygulanarak hesaplanılmıştır. Numunelerin ortalama tane boyut sonuçları ve standart sapma değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir [44].

Çizelge 4. 7 : Numunlerin ortalama tane boyut sonuçları.

Deney Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (s)	Sinterleme Basıncı (MPa)	Molibden Bariyer	Ortalama Tane Boyutu (µm)
N1	1450	300	40		6,6 ± 1,8
N2	1500	300	40		9,6 ± 4,1
N3	1525	300	40		11,8 ± 4,2
N4	1550	300	40		15 ± 3,2
N5	1575	300	40	✓	30,3 ± 6,9
N6	1575	150	40		27,7 ± 4,4
N7	1575	150	40	✓	36,1 ± 10,2
N8	1575	300	40		30,1 ± 5,6
N9	1450	150	60		7,7 ± 2,3
N10	1450	150	40		7,3 ± 1,9
N11	1450	150	70		8,1 ± 1,6
N12	1400	150	40		6,1 ± 1,2
N13	1625	150	40		39,1 ± 9,3
N14	1450	150	80		8,5 ± 2
N15	1700	150	80		49,3 ± 9,9

Sinterleme sıcaklığının değişmesinin ortalama tane boyutu üzerine etkileri Şekil 4.19’da verilmiştir.

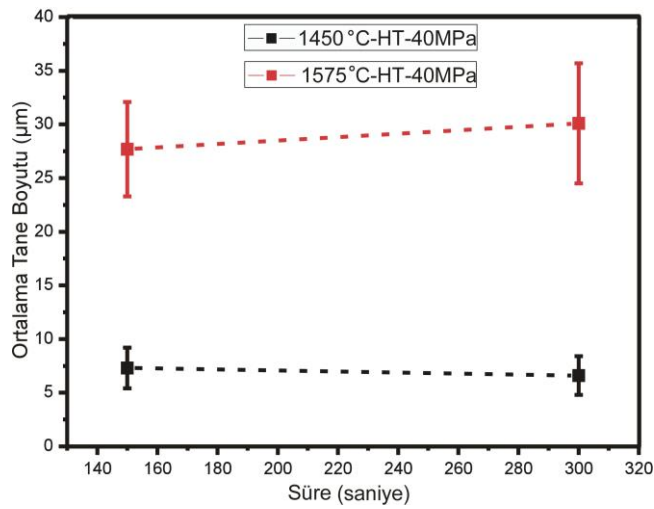
1400-1700 °C arası yapılan deneylerde, basınç ve süre sabit tutularak sinterleme sıcaklığının ortalama tane boyutu üzerine etkileri incelenmiştir. Sinterleme sıcaklığının değişip, süre ve basıncın sabit kaldığı üç deney grubunun sonuçları incelenmiştir.



Şekil 4.19 : Değişen sinterleme sıcaklığının ortalama tane boyutu üzerindeki etkileri.

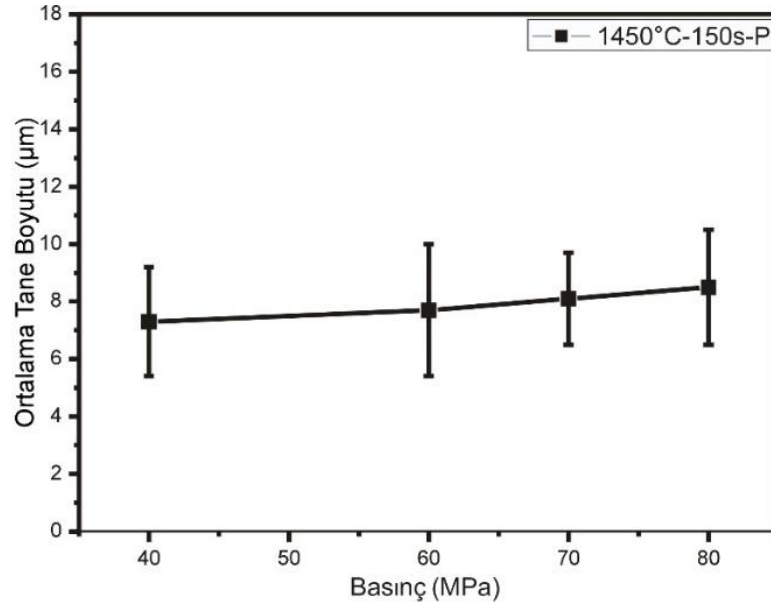
1450'den 1575 °C'ye arttırılan sıcaklık, 300 saniye ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N1,N2,N3,N4 ve N8) ortalama tane boyutunun sırasıyla 6, 9, 11, 15 ve 30 µm olduğu gözlemlenmiştir. 1450'den 1575 °C'ye arttırılan sıcaklık, 150 saniye ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N10 ve N6) ortalama tane boyutları sırasıyla 7 ve 27 µm'dir. 1450'den 1700 °C'ye arttırılan sıcaklık, 150 saniye ve 80 MPa'da sinterlenen numunelerin (N14 ve N15) ortalama tane boyutunun sırasıyla 8 ve 49 µm olduğu tespit edilmiştir. Ölçülen en küçük tane boyutu 6 µm, en büyük tane boyutu ise 49 µm'dir. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme süresinin ve basıncın sabit tutularak, sıcaklığın arttırılmasının ortalama tane boyutunu arttırdığı görülmüştür.

Sinterleme süresinin değişmesinin ortalama tane boyutu üzerine etkileri Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20 : Değişen sinterleme süresinin ortalama tane boyutu üzerindeki etkileri.

Sinterleme süresinin ortalama tane boyutu üzerindeki etkilerinin inceleneceği deneylerde, süre 150 ve 300 saniye olarak seçilmiş, sıcaklık ve basınç sabit tutulmuştur. Sinterleme süresinin değişip, sıcaklık ve basıncın sabit kaldığı iki deney grubunun sonuçları incelenmiştir. 300’den 150 saniyeye düşürülen sinterleme süresi, 1450 °C ve 40 MPa’da sinterlenen numunelerin (N1 ve N10) ortalama tane boyutları sırasıyla 6 ve 7µm’dir. 300’den 150 saniyeye düşürülen sinterleme süresi, 1575 °C ve 40 MPa’da sinterlenen numunelerin (N8 ve N6) ortalama tane boyutunun sırasıyla 30 ve 27 µm olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme süresinin ve basıncın sabit tutularak, sürenin 300’den 150 saniyeye düşürülmesinin ortalama tane boyutunu değiştirmedeği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.21 : Değişen sinterleme basıncının ortalama tane boyutu üzerindeki etkileri.

Sinterleme basıncının değişmesinin ortalama tane boyutu üzerine etkileri Şekil 4.21’de verilmiştir.

Basıncın ortalama tane boyutu üzerindeki etkilerinin inceleneceği deneylerde, basınç 40,60,70 ve 80 MPa olarak seçilmiş, sıcaklık ve süre sabit tutulmuştur. 40’dan 80 MPa’a arttırılan basınç, 1450 °C ve 150 saniye ile sinterlenen numunelerin (N10,N9,N11 ve N14) ortalama tane boyutları sırasıyla 7,7,8 ve 8µm’dir. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığının ve sürenin sabit tutularak, 40’dan 80 MPa’a arttırılan basıncın ortalama tane boyutu üzerinde önemli bir değişiklik yaratmadığı gözlemlenmiştir.

SPS ile yapılması tasarlanan sinterleme sıcaklıklarının aslında 200 °C daha fazla olduğu Spark Plazma Sinterleme bölümünde Dobedoe ve Wst'in yaptığı çalışmada bahsedilmiştir. Buna göre 1450 °C'de yapılan sinterlemenin; TZM'nin rekristalizasyon sıcaklığı olan 1425-1595 °C'den fazla olduğu saptanmıştır. Ön alaşımlandırılmış tozun tane boyutu 9,8 µm iken 1450 °C'de yapılan deneylerin ortalama tane boyutunun 6 µm'dir. Tane boyutu başlangıç partikül boyutundan küçük olduğu için, malzemenin rekristalizasyona uğradığı düşünülmektedir. Literatürde Calderon ve çalışma grubunun ortalama tane boyutu 16,4 µm, Majumdar ve çalışma grubunun ortalama tane boyutu ise 1-15 µm arasında değişmektedir. Bu çalışmada da ortalama tane boyutu 6-50 µm arasındadır. Düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerin ortalama tane boyutu yaklaşık 10 µm olup, literatürdeki çalışmalara benzer olduğu görülmüştür. Ortalama tane boyutu 30 µm olan deney gruplarının ise diğer deneylere göre daha yüksek sıcaklıklarda (>1575 °C) sinterlenmiş olduğu görülmüştür. 1575 °C gibi yüksek sıcaklıklarda, sıcaklığın por miktarlarını azaltıldığı fakat tane büyümesine sebep olduğu düşünülmektedir [2,12,13,16,41,42].

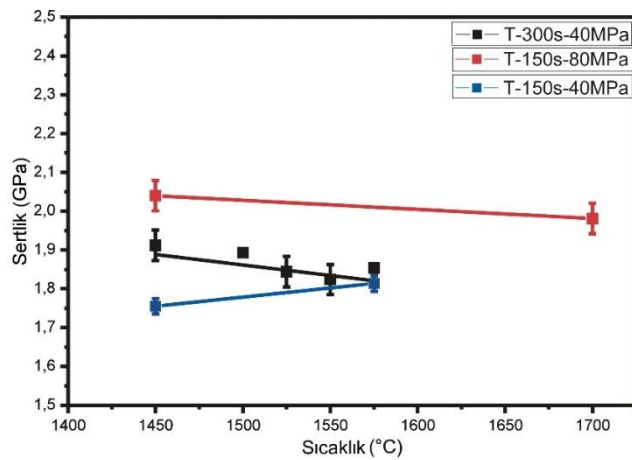
4.4.4 Sertlik ölçümü

Numunelerin sertlik sonuçları ve standart sapma değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde sertliğin 1,75-2,04 GPa arasında değiştiği gözlemlenmiştir. 1400-1700 °C arası yapılan deneylerde, basınç ve süre sabit tutularak sinterleme sıcaklığının sertlik üzerine etkileri incelenmiştir. Sinterleme sıcaklığının değişip, süre ve basıncın sabit kaldığı üç deney grubunun sonuçları incelenmiştir. 1450'den 1575 °C'ye arttırılan sıcaklık, 300 saniye ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N1,N2,N3,N4 ve N8) sertlikleri sırasıyla 1,91-1,89-1,84-1,82-1,85 GPa olduğu gözlemlenmiştir. 1450'den 1575 °C'ye arttırılan sıcaklık, 150 saniye ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N10 ve N6) sertlikleri sırasıyla 1,75 ve 1,81 GPa'dır. 1450'den 1700 °C'ye arttırılan sıcaklık, 150 saniye ve 80 MPa'da sinterlenen numunelerin (N14 ve N15) sertliğinin ise sırasıyla 2,04 ve 1,98 GPa olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme süresinin ve basıncın sabit tutularak, sıcaklığın arttırılmasının sertlik üzerinde önemli bir değişiklik yaratmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4. 8 : Numunlerin sertlik sonuçları.

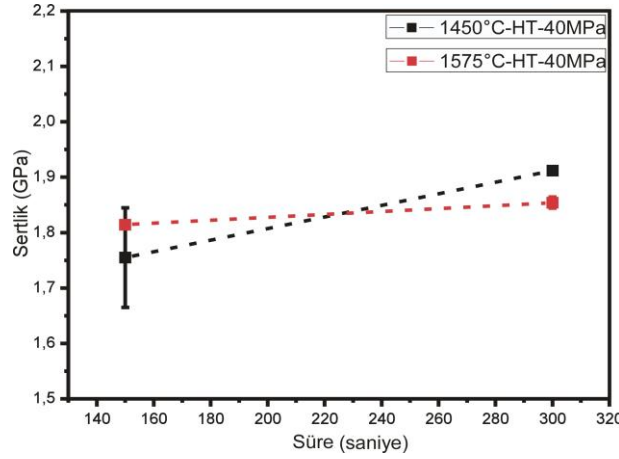
Deney Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (s)	Sinterleme Basıncı (MPa)	Molibden Bariyer	Sertlik (GPa)
N1	1450	300	40		1,91 ± 0.03
N2	1500	300	40		1,89 ± 0.02
N3	1525	300	40		1,84 ± 0.03
N4	1550	300	40		1,82 ± 0.03
N5	1575	300	40	✓	1,84 ± 0.01
N6	1575	150	40		1,81
N7	1575	150	40	✓	1,83 ± 0.02
N8	1575	300	40		1,85 ± 0.01
N9	1450	150	60		1,92 ± 0.01
N10	1450	150	40		1,75 ± 0.01
N11	1450	150	70		1,95 ± 0.05
N12	1400	150	40		1,77 ± 0.06
N13	1625	150	40		1,90 ± 0.01
N14	1450	150	80		2,04 ± 0.03
N15	1700	150	80		1,98 ± 0.03

Sinterleme sıcaklığının değişmesinin sertlik üzerine etkileri Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22 : Değişen sinterleme sıcaklığının sertlik üzerindeki etkileri.

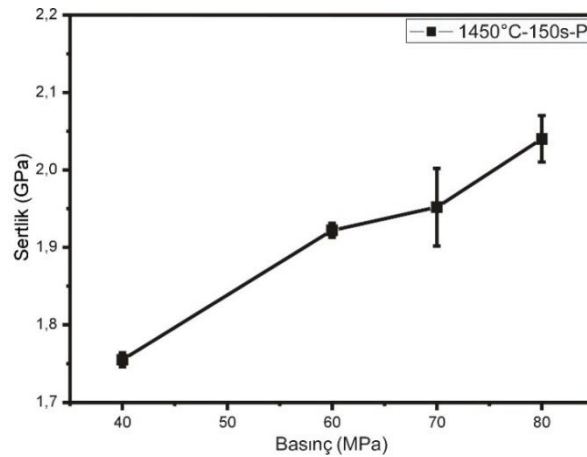
Sinterleme süresinin değişmesinin sertlik üzerine etkileri Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23 : Değişen sinterleme süresinin sertlik üzerindeki etkileri.

Sinterleme süresinin sertlik üzerindeki etkilerinin inceleneceği deneylerde, süre 150 ve 300 saniye olarak seçilmiş, sıcaklık ve basınç sabit tutulmuştur. Sinterleme süresinin değişip, sıcaklık ve basıncın sabit kaldığı iki deney grubunun sonuçları incelenmiştir. 300'den 150 saniyeye düşürülen sinterleme süresi, 1450 °C ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N1 ve N10) sertliğinin sırasıyla 1,91 ve 1,75 GPa olduğu gözlemlenmiştir. 300'den 150 saniyeye düşürülen sinterleme süresi, 1575 °C ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N8 ve N6) sertliğinin sırasıyla 1,85 ve 1,81 GPa olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sıcaklık ve basıncın sabit tutularak, sürenin 300'den 150 saniyeye düşürülmesinin sertlik üzerinde önemli bir değişiklik yaratmadığı görülmüştür.

Sinterleme basıncının değişmesinin sertlik üzerine etkileri Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24 : Değişen sinterleme basıncının sertlik üzerindeki etkileri.

Basıncın sertlik üzerindeki etkilerinin inceleneceği deneylerde, basınç 40,60,70 ve 80 MPa olarak seçilmiş, sıcaklık ve süre sabit tutulmuştur. 40'dan 80 MPa'a arttırılan basınç, 1450 °C ve 150 saniye ile sinterlenen numunelerin (N10,N9,N11 ve N14)

sertlikleri sırasıyla 1,75-1,92-1,95-2,04 GPa'dır. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığının ve sürenin sabit tutularak, 40'dan 80 MPa'a arttırılan basıncın sertliği arttırdığı sonucu çıkarılmıştır.

4.4.5 Kırılma tokluğu ölçümü

Numunelerin kırılma tokluğu sonuçları ve standart sapma değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

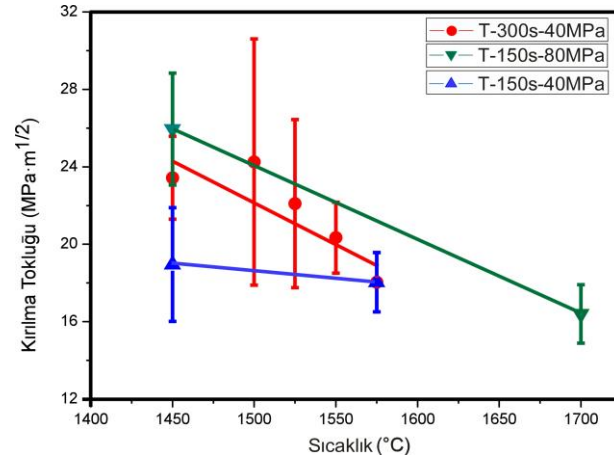
Çizelge 4. 9: Numunelerin kırılma tokluğu sonuçları.

Deney Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (s)	Sinterleme Basıncı (MPa)	Molibden Bariyer	Kırılma Tokluğu(MPa·m ^{1/2})
N1	1450	300	40		23,43±2,14
N2	1500	300	40		24,25±6,36
N3	1525	300	40		22,1±4,34
N4	1550	300	40		20,34±1,83
N5	1575	300	40	✓	-
N6	1575	150	40		18,04±1,53
N7	1575	150	40	✓	-
N8	1575	300	40		16,94±0,50
N9	1450	150	60		23,64±3,36
N10	1450	150	40		18,95±2,94
N11	1450	150	70		22,76±5,17
N12	1400	150	40		-
N13	1625	150	40		-
N14	1450	150	80		25,95±2,89
N15	1700	150	80		16,40±1,51

1400-1700 °C arası yapılan deneylerde, basınç ve süre sabit tutularak sinterleme sıcaklığının kırılma tokluğu üzerine etkileri incelenmiştir. Sinterleme sıcaklığının değişip, süre ve basıncın sabit kaldığı üç deney grubunun sonuçları irdelenmiştir.

1450'den 1575 °C'ye arttırılan sıcaklık, 300 saniye ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N1,N2,N3,N4 ve N8) rölatif yoğunluk değerleri sırasıyla 23, 24, 22, 20 ve 16 MPa·m^{1/2} olduğu gözlemlenmiştir. 1450'den 1575 °C'ye arttırılan sıcaklık, 150 saniye ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N10 ve N6) kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 19 ve 18 MPa·m^{1/2}'dir. 1450'den 1700 °C'ye arttırılan sıcaklık, 150 saniye ve 80 MPa'da sinterlenen numunelerin (N14 ve N15) kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 26 ve 16 MPa·m^{1/2} olduğu tespit edilmiştir. Benzer koşullardaki kırılma tokluğu değerleri arasındaki en büyük farkın N14 ve N15'e ait olduğu görülmüştür, ve deneyler sonucunda sinterleme sıcaklığının artmasının tane boyutunu artırdığı ve dolayısı ile kırılma tokluğunu düşürdüğü gözlemlenmiştir.

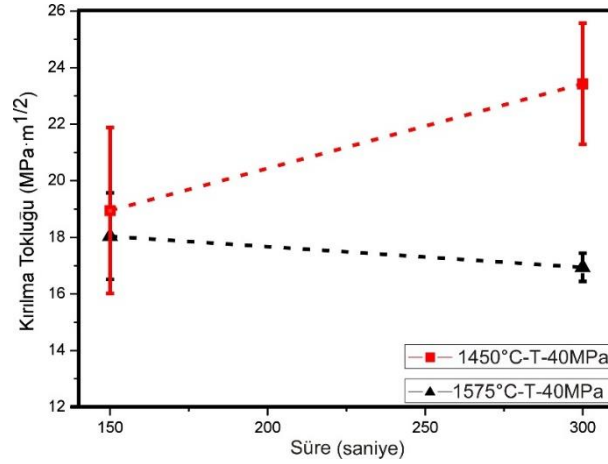
Sinterleme sıcaklığının değişmesinin kırılma tokluğu üzerine etkileri Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25 : Değişen sinterleme sıcaklığının kırılma tokluğu üzerindeki etkileri.

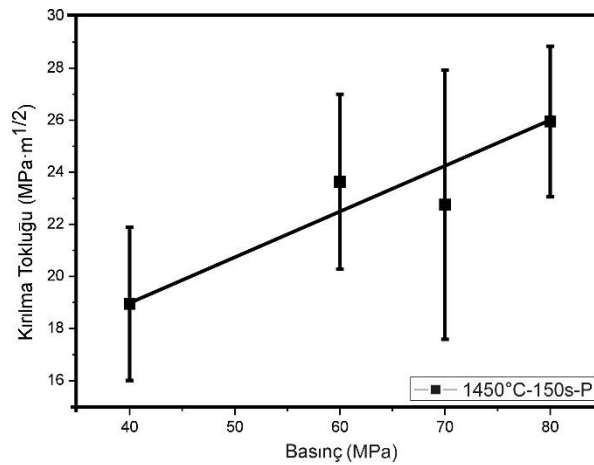
Sinterleme süresinin kırılma tokluğu üzerindeki etkilerinin inceleneceği deneylerde, süre 150 ve 300 saniye olarak seçilmiş, sıcaklık ve basınç sabit tutulmuştur. Sinterleme süresinin değişip, sıcaklık ve basıncın sabit kaldığı iki deney grubunun sonuçları incelenmiştir. 300'den 150 saniyeye düşürülen sinterleme süresi, 1450 °C ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N1 ve N10) kırılma tokluğu sonuçları sırasıyla 23 ve 19 MPa·m^{1/2} 'dır. 300'den 150 saniyeye düşürülen sinterleme süresi, 1575 °C ve 40 MPa'da sinterlenen numunelerin (N8 ve N6) kırılma tokluğunun sırasıyla 18 ve 17 MPa·m^{1/2} olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme süresinin ve basıncın sabit tutularak, sürenin 300'den 150 saniyeye düşürülmesinin görece olarak yüksek sıcaklıklarda kırılma tokluğunu değiştirmedeği gözlemlenmiştir; fakat görece olarak düşük sıcaklık sinterlenen numunelerde sinterleme süresi daha yüksek olan numunenin kırılma tokluğu daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sinterleme süresinin değişmesinin kırılma tokluğu üzerine etkileri Şekil 4.26’da verilmiştir.



Şekil 4.26 : Değişen sinterleme süresinin kırılma tokluğu üzerindeki etkileri.

Basıncın, kırılma tokluğu üzerindeki etkilerinin inceleneceği deneylerde, basınç 40,60,70 ve 80 MPa olarak seçilmiş, sıcaklık ve süre sabit tutulmuştur. 40’dan 80 MPa’a arttırılan basınç, 1450 °C ve 150 saniye ile sinterlenen numunelerin (N10,N9,N11 ve N14) kırılma toklukları değerleri sırasıyla 19, 24, 23 ve 26 MPa·m^{1/2},dır. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığının ve sürenin sabit tutularak, 40’dan 80 MPa’a arttırılan basıncın, kırılma tokluğunu arttırdığı sonucu çıkarılmıştır. Sinterleme basıncının artmasının, tane boyutunun büyümesini engellediği ve numunelerin yoğunlaştırarak kırılma tokluğunu arttırdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.27 : Değişen sinterleme basıncının kırılma tokluğu üzerindeki etkileri.

Sonuçlar incelendiğinde üretilen numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin, Cockeram ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki üretim koşulluna göre değişiklik gösteren 5-30 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğuna sahip TZM numunelerine paralellik gösterdiği anlaşılmıştır [5-9].

Sinterleme basıncının değişmesinin kırılma tokluğu üzerine etkileri Şekil 4.27’de verilmiştir.

4.4.6 Sinterlenen TZM alaşımının kimyasal analizi

Numune yüzeyinde oluşan karbür tabakasının, numune kesidine difüze olup olmadığının anlaşılması ve sinterlenen numunenin kompozisyonun standartlar ile uyumlu olup olmadığını gözlemlenilmesi için optimum özelliklere sahip numune olarak seçilen N14, diğer bariyersiz numunelerden N10 ve N15 kesitlerinin 2 farklı bölgesine kimyasal analiz uygulanmıştır. Analiz Tübitak SAGE bünyesinde bulunan CS230 AAS’i ile yapılmıştır. Kimyasal analizden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10: Numune kesitlerine uygulanan kimyasal analiz sonuçları.

Deney Kodu	Miktar (% ağırlık)			
	O	N	H	C
N14	0,065	0,002	0,001	0,135
N10	0,15	0,06	0,015	0,235
N15	0,065	0,002	0,0007	0,52

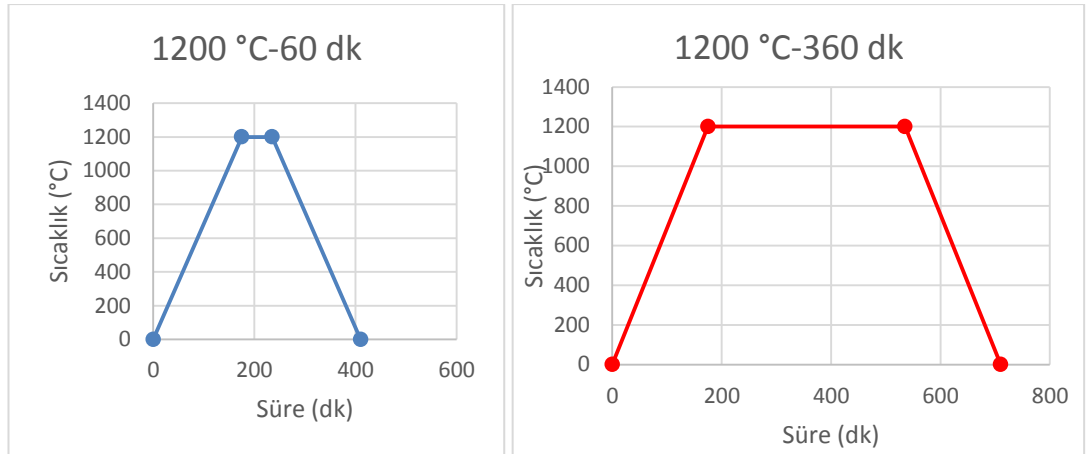
Çizelge 4.10’dan elde edilen sonuçlara göre optimum özelliklere sahip N14 numunesinin azot ve hidrojen seviyesi ASTM 364 B387 standartlarına göre uygun, oksijen seviyesi standarttan %0,03 (ağırlık) fazla olmasına rağmen tolere edilebilir, karbon seviyesi ise standarttan %0,09 fazla olduğu gözlemlenilmiştir. N14 numunesindeki karbon miktarı(%0,135), Çizelge 4.1’de verilen ön alaşımlandırılmış TZM tozunun %0.148’lik karbon oranıyla benzerlik göstermektedir. Temin edilen tozun karbon oranı, standarttaki miktarın üzerine çıkabilmektedir. SPS sistemi ile üretilcek TZM numuneleri yüzeyinde 100-200 µm’lik bir karbür tabakası oluşmakta

fakat bu tabaka sona erdiğinde fazla karbonun yapı içeresine dağılımı bitmektedir. Karbür tabakasının rengi de TZM metalinin renginden farklı olduğu için tabaka kolayca ayırt edilebilmektedir. SPS sistemi ile üretilecek TZM alaşımı, yüzeyinden karbür tabakası kaldırılacak şekilde işlenirse sanayi uygulamalarında kolayca kullanılabilir.

4.4.7 Sinterlenen TZM alaşımının yüksek sıcaklık davranışının belirlenmesi

Teknolojinin gelişmesiyle beraber çeşitli uygulama alanlarında kullanılan molibdene ihtiyaç artmış. Bu ihtiyaç ile birlikte TZM alaşımı ortaya çıkmıştır. Dolayısı ile molibden kontrollü atmosfer altında 900 °C’de; TZM alaşımı ise 1500 °C’de kullanılabilir.

Sinterlenen TZM alaşımını Argon atmosferi altında 1200 °C’de 1 saat ve 6 saat bekletilmiş ve mikroyapıları incelenmiştir. TZM alaşımının özelliklerinin karşılaştırılması için SPS sistemi ile sinterlenmiş molibden’in de yüksek sıcaklık davranışları incelenmiştir. Yapılan incelemelerde kullanılan molibden numunesi ‘Yüksek safiyette molibden tozunun spark plazma sinterleme yöntemi ile şekillendirme şartlarının belirlenmesi ve karakterizasyonu’ çalışmasındaki optimum mekanik özelliklere sahip 1755 °C-240s-40MPa koşulları ile üretilmiş numunesidir [40] .



Şekil 4.28 : Molibden ve TZM alaşımlarına uygulanan iki farklı ısıtma rejimi.

175 °C/dk hızla ısıtılan numunelerin ısıtma rejimleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Numuneler ‘XINYU muffle furnace model xy-1700’ isimli tüp fırın içerisinde

ısıtılmış ve 1200°C’de bekletilmiştir. Planlanan bekleme sıcaklığından sonra numuneler fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Yüksek sıcaklıkta bekletilen numuneler metalografik işlemlerden sonra mikroyapıları incelenmiştir. İncelemeler sonrasında ortalama tane boyutları hesaplanılmıştır. Çıkan sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11: Yüksek sıcaklık davranışları incelenen numunelerin ortalama tane boyutları.

Numuneler	Ortalama tane boyutu (μm)
Mo	59 ± 9
Mo(1200°C-60dk)	56 ± 14
Mo(1200°C-360dk)	127 ± 40
TZM	8 ± 2
TZM(1200°C-60dk)	8 ± 2
TZM(1200°C-360dk)	13 ± 3

Molibden numuneler kontrollü atmosfer altında 1200 ° C’de 1 saat bekletildiğinde tane boyutu değişmediği; fakat 6 saatlik bekleme sonrasında taneler %120 büyüdüğü görülmüştür.

TZM alaşımının kontrollü atmosfer altında 1200°C 1 ve 6 saat bekletildiğinde tane boyutunun büyümediği gözlemlenmiştir. TZM ve molibdenin gösterdiği davranış bu sıcaklıklarda çalışacakları sisteminde mekanik özellikleri üzerindeki değişime işaret etmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarda kullanılan molibdenin taneleri büyümekte ve mekanik özellikleri düşmektedir. TZM alaşımının ise tane boyutu ve mekanik özellikleri sabit kalmaktadır. Sonuç olarak yüksek sıcaklık davranışı incelemelerinden TZM’nin muadili molibdene göre çalışma performansının yüksek olduğu sonucu çıkarılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneysel çalışmalar kapsamında SPS sistemi kullanılarak 50 mm çapa ve 4 mm kalınlığa sahip TZM alaşım numuneleri üretilmiş, üretilen numunelere ait yoğunlaşma davranışları belirlenmiş, Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

1. Factsage programı ile TZM alaşımı içerisinde oluşması öngörülen TiC, ZrC ve Mo₂C fazlarının Gibbs serbest enerjileri hesaplanmıştır.
2. SPS ile üretim öncesi proses şartları, sinterleme sıcaklığı 1450-1700 °C, süresi 150-300 s, basıncı 40-80 MPa olarak belirlenmiştir. Molibden bariyerin etkileri incelenmiştir.
3. Partikül boyutu 20 µm ve küresel olan ön alaşımlandırılmış TZM tozları Ø=50 mm, h=4 mm boyutlarında silindirik şekilde sinterlenmiştir.
4. Bu çalışmada SPS ile üretim sırasında meydana gelen karbon difüzyonunu engellemek için grafit kağıtlar üzerine bariyer görevi üstlenecek 1 µm'lik molibden tabaka kaplanmıştır. Tabakanın difüzyonu engellemediği saptanmış ve ileride yapılacak çalışmalarda karbon afinitesi molibdenden daha yüksek bir elementin seçilmesi veya kaplama kalınlığının arttırılması düşünülmüştür.
5. Sinterlenen numunelerin ortalama tane boyutu lineer kesişme metodu ile 6-50 µm olarak ölçülmüştür.
6. Sinterlenen numunelerin mikroyapıları incelendiğinde tanelerin eş yönlü olduğu gözlemlenmiştir.
7. Gibbs serbest enerjileri hesaplanılan TiC, ZrC ve Mo₂C gibi karbürler mikroyapı analizleri sırasında tane sınırlarında gözlemlenmiştir.
8. Yapılan deneyler sonucunda ulaşılan en yüksek rölatif yoğunluk değeri %98 olup N15 (1700°C-150s-80MPa) numunesine aittir; fakat yüksek sıcaklıkta sinterlenen bu numunede tane kabalaşması olduğu ve mekanik özelliklerin düştüğü tespit edilmiştir.

9. Optimum özelliklere sahip numune N14 (1450°C -150s-80MPa) olarak belirlenmiştir. Bu numune diğer numuneler arasında en yüksek sertlik (2.04 GPa) ve en yüksek kırılma tokluğu değerine ($26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) sahiptir.
10. Molibden ve TZM alaşımasının yüksek sıcaklık davranışının belirlenmiştir. Koruyucu atmosfer altında 1200°C 'de 6 saat bekletilen Molibden tanelerinin %120 büyüdüğü, TZM alaşımı tanelerinde ise herhangi bir farklılık olmadığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Ahmadi, E., Malekzadeh, M. & Sadrnezhaad, S.K.** (2011) Preparation of nanostructured high-temperature TZM alloy by mechanical alloying and sintering. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2011;29(1):141-145.
- [2] **Calderon, H. A., Kostorz, G. & Ullrich G.**(1993) Microstructure and plasticity of two molybdenum-base alloys (TZM). *Mater Sci Eng A.* 1993;160(2):189-199.
- [3] **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.* 2011;29(5):623-630.
- [4] **Chakraborty, S.P., Banerjee, S., Singh, K., Sharma, I.G., Grover, A. K. & Suri, A.K.** (2008) Studies on the development of protective coating on TZM alloy and its subsequent characterization. *J Mater Process Technol.* 2008;207(1-3):240-247.
- [5] **Cockeram, B. V.** (2005) The fracture toughness and toughening mechanisms of wrought low carbon arc cast, oxide dispersion strengthened, and molybdenum-0.5 pct titanium-0.1 pct zirconium molybdenum plate stock. *Metall Mater Trans A.* 2005;36(7):1777-1791.
- [6] **Cockeram, B. V.** (2006) The mechanical properties and fracture mechanisms of wrought low carbon arc cast (LCAC), molybdenum-0.5pct titanium-0.1pct zirconium (TZM), and oxide dispersion strengthened (ODS) molybdenum flat products. *Mater Sci Eng A.* 2006;418(1-2):120-136.
- [7] **Cockeram, B. V.** (2002) Measuring the fracture toughness of molybdenum-0.5 pct titanium-0.1 pct zirconium and oxide dispersion-strengthened molybdenum alloys using standard and subsized bend specimens. *Metall Mater Trans A.* 2002;33(12):3685-3707.
- [8] **Cockeram, B. V., Byun, T.S., Leonard, K.J., Hollenbeck, J.L. & Snead, L.L.** (2013) Post-irradiation fracture toughness of unalloyed molybdenum, ODS molybdenum, and TZM molybdenum following irradiation at 244 C to 507 C. *J Nucl Mater.* 2013;440(1-3):382-413

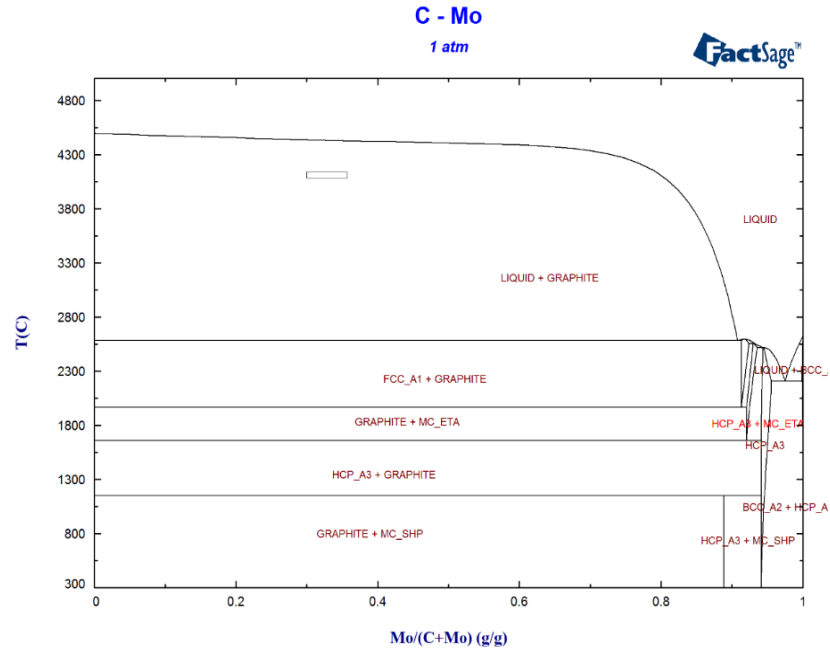
- [9] **Cockeram, B. V. & Chan, K.S.** (2008) In-situ fracture studies and modeling of the toughening mechanism present in wrought low-carbon arc-cast molybdenum, titanium-zirconium-molybdenum, and oxide-dispersion-strengthened molybdenum flat products. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2008;39(9):2045-2067.
- [10] **Ervin, D.R., Bourell, D.L., Persad C. & Rabenberg, L.** (1988) Structure and properties of high energy, high rate consolidated molybdenum alloy TZM. *Mater Sci Eng A.* 1988;102(1):25-30.
- [11] **Fan, J., Lu, M., Cheng, H., Tian, J. & Huang, B.** (2009) Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2009;27(1):78-82.
- [12] **Majumdar, S., Raveendra, S., Samajdar, I., Bhargava, P. & Sharma, I. G.** (2009) Densification and grain growth during isothermal sintering of Mo and mechanically alloyed Mo-TZM. *Acta Mater.* 2009;57(14):4158-4168.
- [13] **Majumdar, S. & Sharma, I.G.** (2010) Development of Mo base TZM. 2010;(312):21-27.
- [14] **Mrotzek, T., Hoffmann, A. & Martin, U.** (2006) Hardening mechanisms and recrystallization behaviour of several molybdenum alloys. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2006;24(4):298-305.
- [15] **Nagae, M., Yoshio, T., Takada, J. & Hiraoka, Y.** (2005) Improvement in Recrystallization Temperature and Mechanical Properties of a Commercial TZM Alloy through Microstructure Control by Multi-Step Internal Nitriding. *Mater Trans.* 2005;46(10):2129-2134.
- [16] **ASM International** (1992) HandBook VOL 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.
- [17] **Url-1** < <http://www.webelements.com/>>, erişim tarihi 10.05.2015.
- [18] **Okyay, V.** (2012) Türkiye'nin son gözdesi Molibden. *Madencilik Türkiye Derg.* 2012;(9):104-111.
- [19] **Url-2** <<http://www.dakotamatrix.com/images/products/molybdenum36227a.jpg>>, erişim tarihi 20.04.2015.
- [20] **Oh, J.M., Kim, W., Lee, B.K., Suh, C.Y., Kim, H.S. & Lim, J.W.** (2014) New method for preparation of low oxygen Mo powder by reduction of MoO₃ using Ca. *Powder Metall.* 2014;57(4):291-294.
- [21] **Sharma, I.G., Chakraborty, S.P. & Suri, A. K.** (2005) Preparation of TZM alloy by aluminothermic smelting and its characterization. *J Alloys Compd.* 2005;393(1-2):122-128.

- [22] **Conshohocken, W.** (1997) Standard Specification for Molybdenum and Molybdenum Alloy Plate ,. 1997;91(Reapproved):1-5.
- [23] **ASTM** (2012) Standard Specification for Molybdenum and Molybdenum Alloy Bar, Rod, and Wire 1. 2002;03:1-7.
- [24] **Moskal, G., Grabowski, A. & Lisiecki, A.** (2015) Laser Remelting of Silicide Coatings on Mo and TZM Alloy. *Solid State Phenom.* 2015;226:121-126..
- [25] **Shi, H.J., Niu, L.S., Korn, C. & Pluvinae, G.** (2000) High temperature fatigue behaviour of TZM molybdenum alloy under mechanical and thermomechanical cyclic loads. *J Nucl Mater.* 2000;278(2):328-333.
- [26] **Yang, F., Wang, K.S., Hu, P.,** (2014) La doping effect on TZM alloy oxidation behavior. *J Alloys Compd.* 2014;593:196-201.
- [27] **Url-3** <<http://www.pickpm.com/designcenter/refractory.pdf>>, erişim tarihi 02.06.2015.
- [28] **Morito, F.** (1989) Effect of impurities on the weldability of powder metallurgy, electron-beam melted and arc-melted molybdenum and its alloys. *J Mater Sci.* 1989;24(9):3403-3410.
- [29] **Suryanarayana, C. & Inoue, A.**(2011) Synthesis of Bulk Metallic Glasses 4.1. *Bulk Met Glas.* 2011:145-186.
- [30] **ASM International** (1992) HandBook VOL 15 *Casting*. Vol 15. 1992. <http://books.google.com.hk/books?id=eC-Zt1J4oCgC>.
- [31] **Url-4** <<http://web.itu.edu.tr/~dikicioglu/Toz%20metalurjisi.pdf>>, erişim tarihi 02.06.2015.
- [32] **Saritas, S., Turker, M., Durlu N.** (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, (Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing, German, R. M.), Türk Toz Metalurjisi Derneği, 235-246.
- [33] **Url-5** <<http://metalurji.kocaeli.edu.tr/files/DersNotlari/mmt423-11.pdf>>, erişim tarihi 02.06.2015.
- [34] **Gök, M. G.** (2010) B₂O₃ Katkılı Kontak Malzemesi Üretimi ve Özelliklerinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi) Fırat Üniversitesi.Fen Bilimleri Enstitüsü.Elazığ
- [35] **Kayış, V.** (2005) Kısmi ve Ön Alaşımli Demir Tozları İçerisine Katılan B ve FeB İlavelerin Sinterleme Davranışları ve Mekanik Özelliklere Etkisi. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

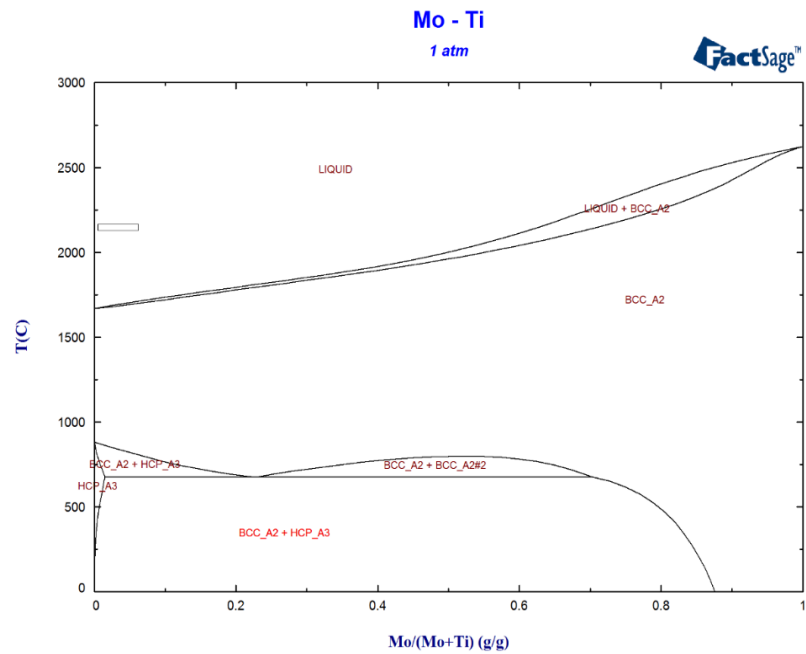
- [36] **Ekici, M. R.** (2010)Alaşım Elementleri Ve Sinterleme Sicakliklarinin Tm İle Üretilen Çelik Malzemelerin Mikroyapi Ve Mekanik Özelliklerine Etkisi.(Yüksek Lisans Tezi) Sakarya Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Sakarya
- [37] **Akın, İ.** (2010) ZrB₂ Esasli Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- [38] **Vicente, N., Fedrizzi, A., Bazzanella, N., Casari, F., Bucciotti, F. & Molinari, A.** (2013). Microstructure of interface of SPS co-sintered and sinter bonded cp2-Ti and Co-28Cr-6Mo. *Powder Metall.* 2013;56(2):143-148.
- [39] **Suárez, M., Fernández, A. & Menéndez, J.L.** (2013) Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. *Sinter Appl.* 2013:319-342.
- [40] **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.
- [41] **Wang, Y., Fu, Z., Wang, W. & Zhang, J.** (2006) Numerical simulation of the temperature field in sintering of TiB₂-BN by SPS. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed.* 2006;21(3):126-128.
- [42] **Dobedoe, R.S., West, G.D. & Lewis, M.H.** (2005) Spark plasma sintering of ceramics: understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional processing. 2005;104(3):110-116.
- [43] **Shatynski, S.R.** (1979) The thermochemistry of transition metal carbides. *Oxid Met.* 1979;13(2):105-118.
- [44] **ASTM** (1996) International. ASTM E112 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. 1996;13:1-28.
- [45] **Bhuiyan, M.A., Hoque, S.M. & Choudhury, S.**(2010) Effects of sintering temperature on microstructure and magnetic properties of NiFe₂O₄ prepared from nano size powder of NiO and Fe₂O₃. *J Bangladesh Acad Sci.* 2010;34(2):189-195.
- [46] **Hansen, N.**(2004) Hall-petch relation and boundary strengthening. *Scr Mater.* 2004;51(8 SPEC. ISS.):801-806.

EKLER

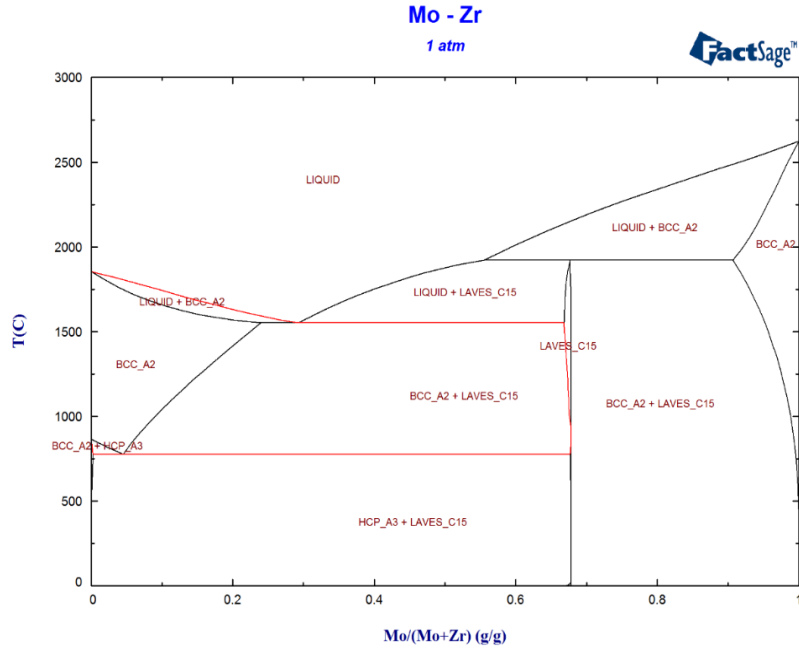
EK A: Faz Diyagramları ve mikroyapılar



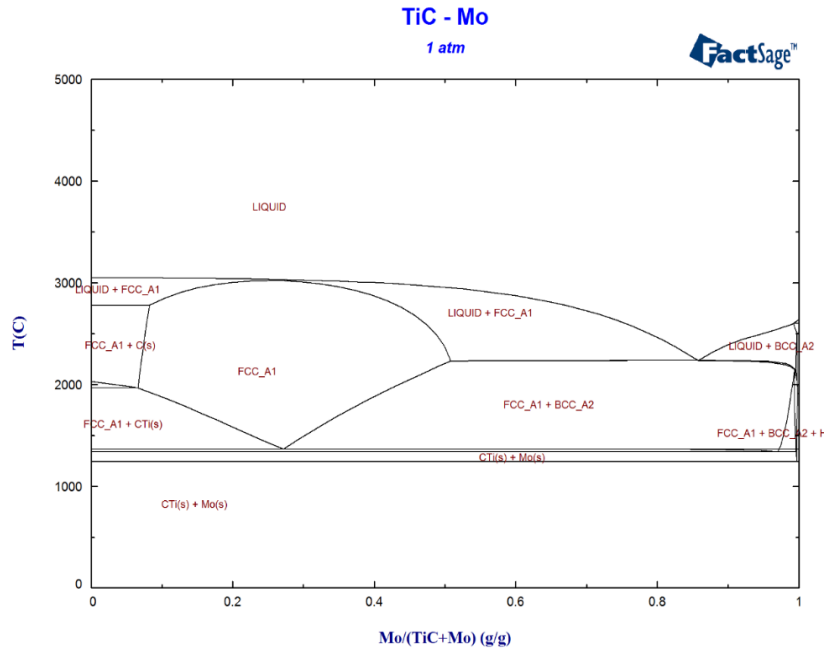
Şekil A.1 : Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Karbonun faz diyagramı.



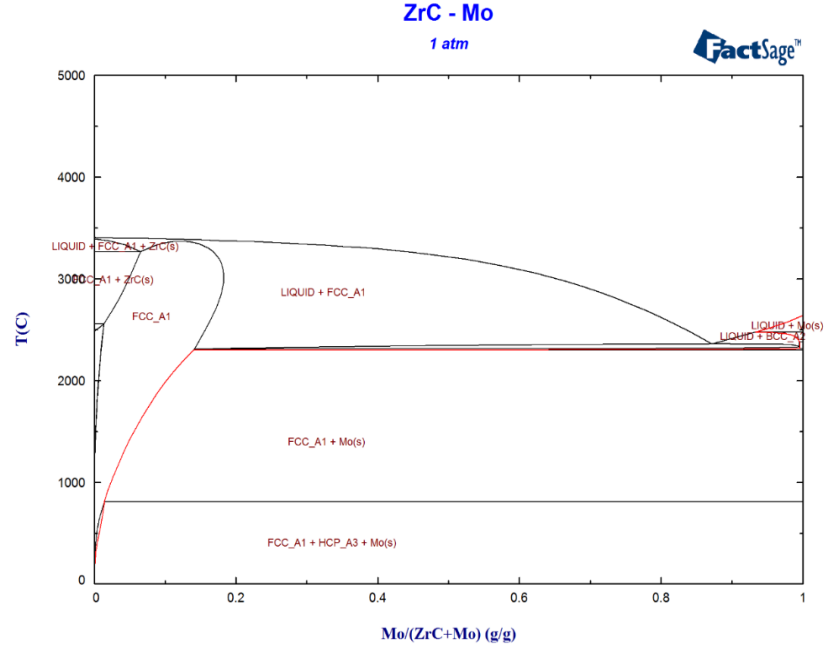
Şekil A.2 : Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Titanyumun faz diyagramı.



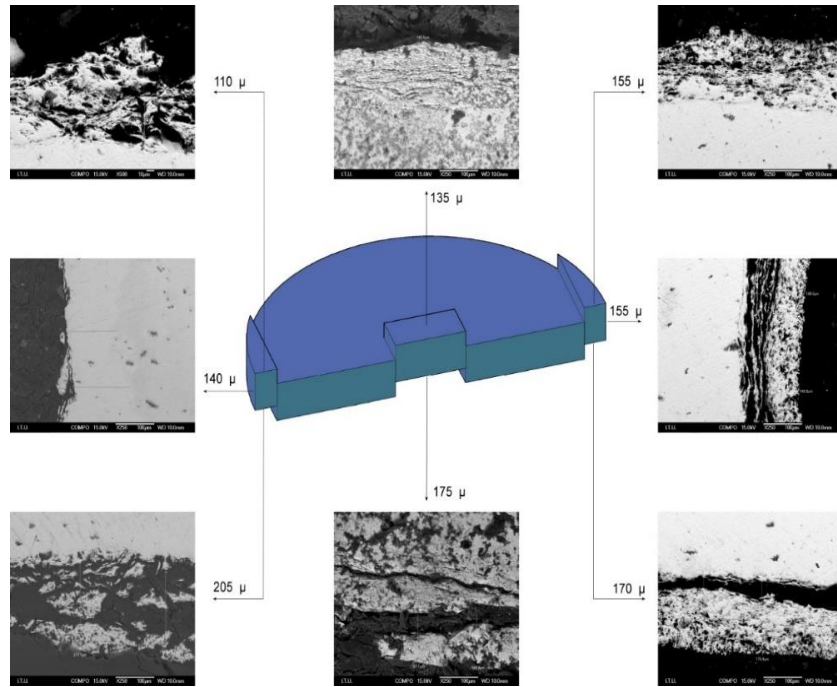
Şekil A.3 : Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Zirkonyumun faz diyagramı.



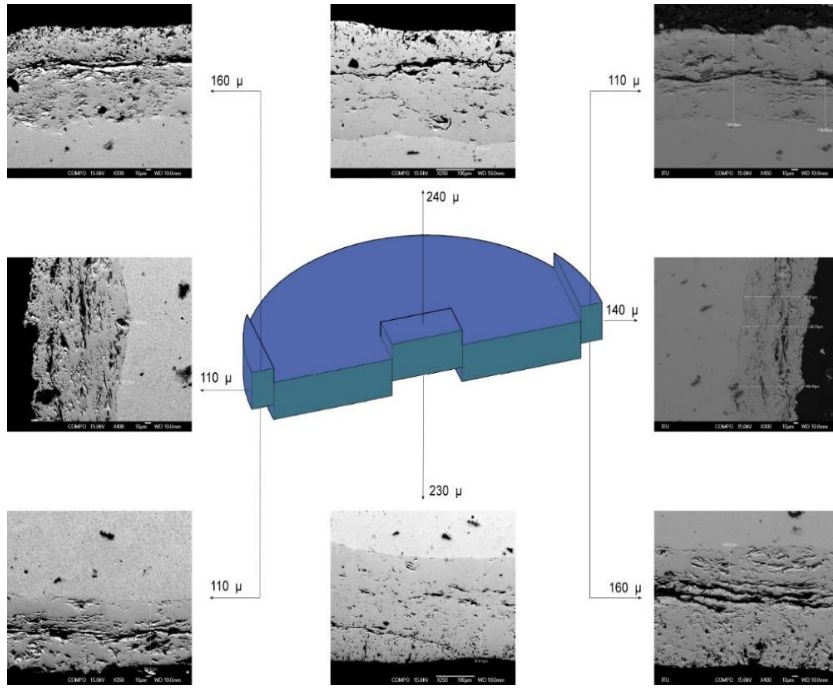
Şekil A.4 : Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Titanyum karbürün faz diyagramı.



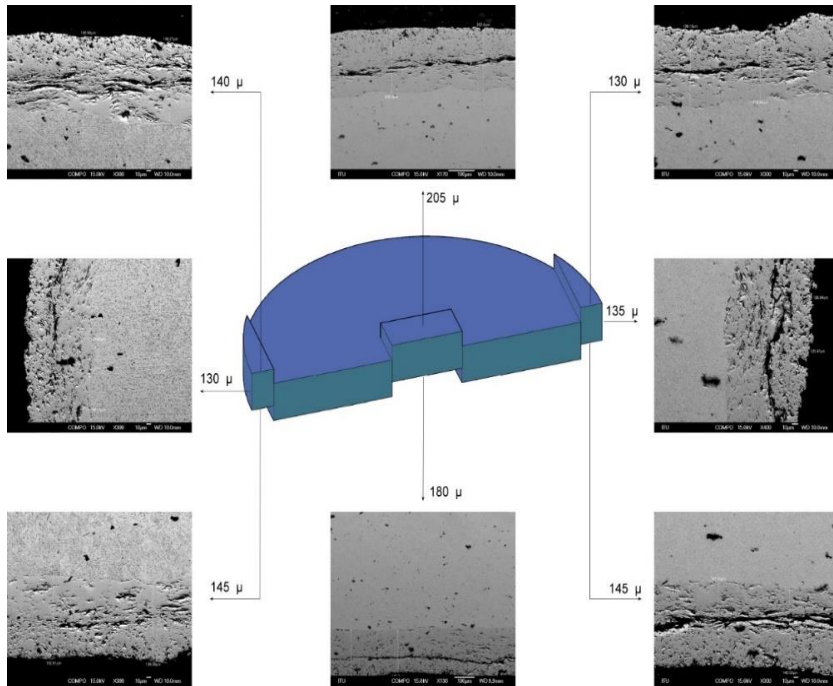
Şekil A.5 : Factsage programı ile çizilmiş Molibden ve Zirkonyum karbürün faz diyagramı.



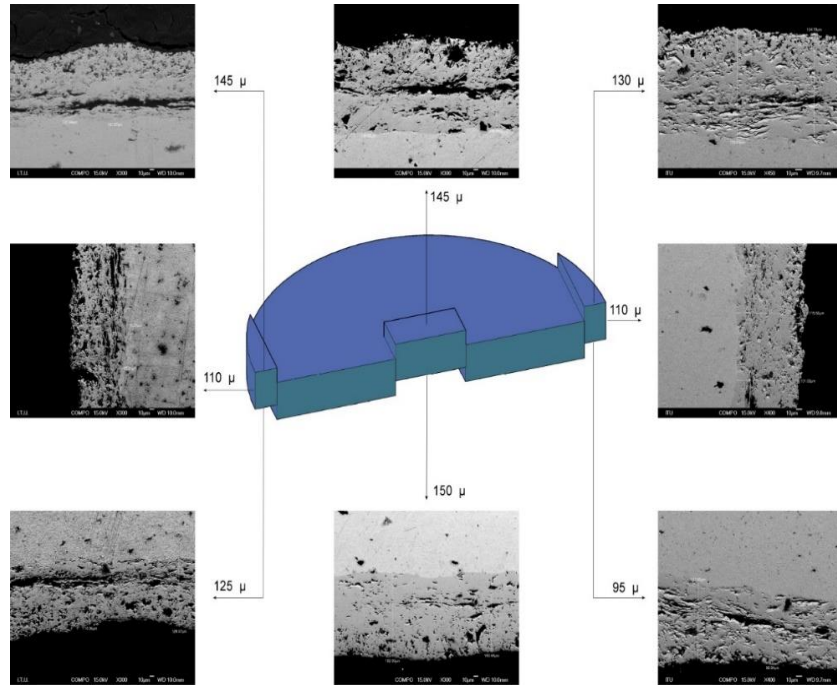
Şekil A.6 : Deney 8 numunesinde oluşan karbür tabakalarının SEM görüntüleri.



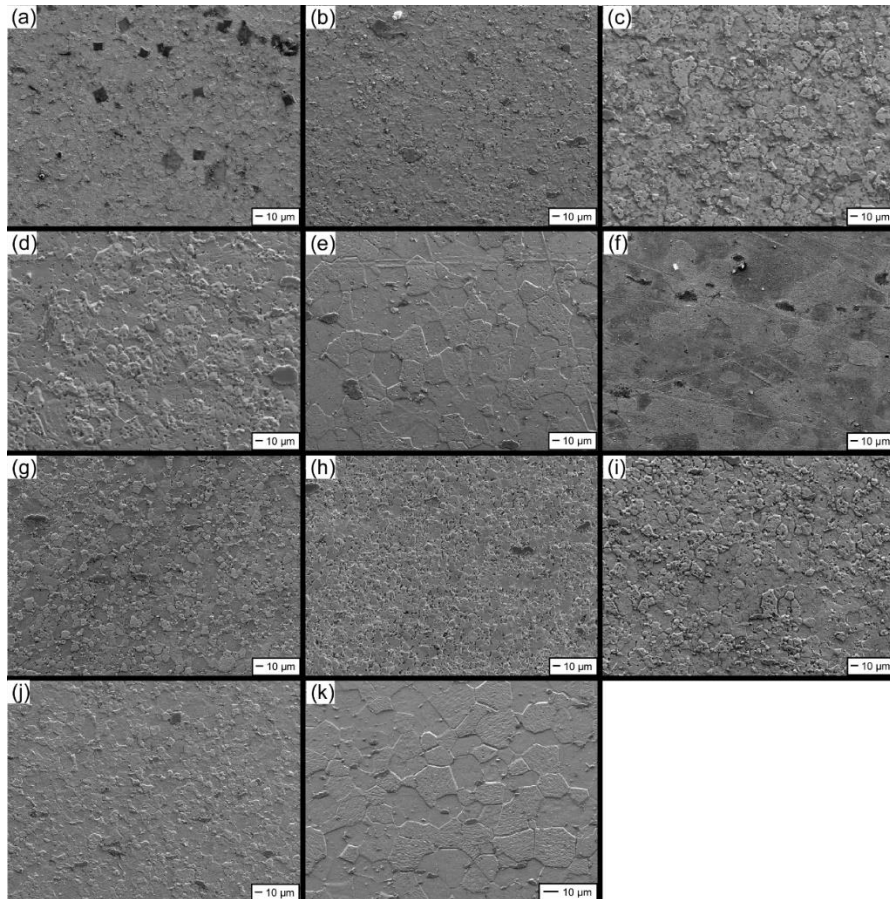
Şekil A.7 : Deney 5 numunesinde oluşan karbür tabakalarının SEM görüntüleri.



Şekil A.8 : Deney 6 numunesinde oluşan karbür tabakalarının SEM görüntüleri.



Şekil A.9 : Deney 7 numunesinde oluşan karbür tabakalarının SEM görüntüleri.



Şekil A.10 : Numunelerin genel mikroyapı görüntüleri a)N1 [1450°C-300s-40MPa] b)N2 [1500°C-300s-40MPa] c)N3 [1525°C-300s-40MPa] d)N4 [1550°C-300s-40MPa] e)N6 [1575°C-150s-40MPa] f)N8 [1575°C-300s-40MPa] g)N9 [1450°C-150s-60MPa] h)N10 [1450°C-150s-40MPa] i)N11 [1450°C-300s-70MPa] j)N14 [1450°C-300s-80MPa] k)N16 [1700°C-150s-80MPa].

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad :Can Burak Danışman

Doğum Yeri ve Tarihi :02/11/1991

E-Posta :burakdns@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Danışman C. B., Cinar F.S., Yucel O., Goller G., 2015. Characterization Of TZM Alloys Sintered By SPS. *International Congress – Material Research Society*, Aralık 1-3, 2015 BOSTON, USA.
- Danışman C. B., Cinar F.S., Yucel O., Goller G., 2015. Microstructural Investigation of TZM Alloys processed by Spark Plasma Sintering, *International Journal – Cambridge Journals*, 1-8.