

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ti-6Al-4V ALAŞIMININ SPS İLE SİNERLENMESİNDE ISITMA HIZI VE
ATMOSFERİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özkan BAHAR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Eylül 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ti-6Al-4V ALAŞIMININ SPS İLE SİNERLENMESİNDE ISITMA HIZI VE
ATMOSFERİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özkan BAHAR
(506091235)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN

Eylül 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091235 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Özkan BAHAR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Ti-6Al-4V ALAŞIMININ SPS İLE SİNERLENMESİNDE ISITMA HIZI VE ATMOSFERİN ETKİSİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15 Ağustos 2018
Savunma Tarihi : 11 Eylül 2018





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren; hoşgörüsünü hiç eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e, çalışmalarım sırasında yardımını eksik etmeyen Araş. Gör. Burcu Apak, Araş. Gör. Barış YAVAŞ ve Araş. Gör. Demet Aydoğmuş'a, yüksek lisans dönemim süresince bilgi ve yardımlarını esirgemeyen bütün İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarıma ve çalışanlarına, sadece okul hayatımda değil tüm yaşamım boyunca bana verdikleri destek için sevgili aileme teşekkürlerimle...

Eylül 2018

Özkan BAHAR
Metalurji ve Malzeme Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY.....	xxv
1. GİRİŞ	1
2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI.....	3
2.1 Titanyumun Özellikleri ve Üretim Teknikleri	3
2.2 Titanyumun Üretimi	9
2.2.1 Titanyum sünger üretimi.....	9
2.2.1.1 Kroll prosesi	10
2.2.1.2 Hunter prosesi.....	12
2.2.1.3 Cambridge prosesi	13
2.2.1.4 Armstrong prosesi.....	13
2.2.2 Titanyum süngerin saflaştırılması	13
2.2.2.1 Liç işlemi.....	13
2.2.2.2 Vakum distilasyon	14
2.2.2.3 Helyum süpürme tekniği	14
2.2.3 İngot üretimi.....	14
2.3 Ti-6Al-4V ve Özellikleri	16
3. TİTANYUMUN KULLANIM ALANLARI	27
3.1 Havacılık Endüstrisinde Titanyum	29
3.1.1 Uçak gövdelerinde titanyum	30
3.1.2 Uçak motorlarında titanyum	32
3.2 Otomotiv Sektöründe Titanyum.....	33
3.2.1 Otomotiv motor parçaları.....	36
3.2.2 Egzoz boruları ve susturucular	39
3.2.3 Süspansiyon yayları.....	41
3.3 Biyomedikal Sektöründe Titanyum.....	42
3.4 Kimya ve Enerji Endüstrisinde Titanyum	44
3.5 Denizcilik ve Kıyı Ötesi Uygulamalarda Titanyum.....	48
3.6 Tuz Giderme Tesislerinde Titanyum.....	50
3.7 Titanyumun Diğer Kullanım Alanları	50
4. SPARK PLAZMA SİNERLEME	53
4.1 SPS Yapısı	56
4.2 Tarihçe	60
4.3 SPS Prosesinde Sinterleme Mekanizması.....	64

4.3.1 SPS prosesinde spark oluşumu	64
4.3.2 Spark oluşumunu kabul eden görüşe göre SPS mekanizması	67
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	69
5.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar	69
5.2 Deney Parametreleri.....	70
5.3 Deneylerin Yapılışı	70
6. DENEY SONUÇLARI.....	73
6.1 Çekilme Miktarı.....	73
6.2 Yoğunluk ve Sertlik Ölçümleri.....	76
6.3 Mikroyapı Analizi	77
6.4 Çekme Testleri.....	80
6.5 Sonuçlar	83
KAYNAKLAR.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	93



KISALTMALAR

CP-Ti	: Ticari saflıkta titanyum
DC	: Doğru akım
ECAS	: Elektrik akımı aktivasyonlu sinterleme
Ekton	: Patlama merkezi / elektron kümesi
EEE	: Patlayıcı elektron akımı (Explosive electron emission)
FAST	: Alan destekli sinterleme
FGM	: Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme
HIP	: Sıcak izostatik presleme
HMK	: Hacim merkezli kübik
HSP	: Hegzagonal sıkı paket
Maks.	: Maksimum
Min.	: Minimum
OECD	: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
PAS	: Plazma aktivasyonlu sinterleme
PECS	: Atımlı elektrik akımı sinterlemesi
SPS	: Spark plazma sinterleme
VAR	: Vakum ark redüksiyon



SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
Ω	: Ohm
ΔT	: Sıcaklık değişimi
ρ	: Elektriksel direnç
ağ. %	: Ağırlıkça yüzde
cm	: Santimetre
A	: Amper
c	: Spesifik ısı kapasitesi
d	: Yoğunluk
d_G	: Gerçek yoğunluk
d_R	: Rölatif yoğunluk
d_T	: Teorik yoğunluk
$\vec{E}$	: Elektriksel alan
μm	: Mikrometre
D	: Difüzyon Katsayısı
dk	: Dakika
GPa	: Gigapaskal
h	: Saat
J	: Akım yoğunluğu
K	: Kelvin
kA	: Kiloamper
kg	: Kilogram
km	: Kilometre
kN	: Kilonewton
kJ	: Kilojoule
kt	: Kiloton
lbs	: Pound (ağırlık birimi)
m	: Metre
mm	: Milimetre

ms	: Milisaniye
MPa	: Mega Paskal
sn	:Saniye
t	: Süre
V	: Volt
v	: Potansiyel fark
W	: Watt



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Titanyum ve diğer bazı elementlerin fiziksel özellikleri.....	3
Çizelge 2.2 : Bazı alaşım elementlerinin sınıflandırılması ve latis kristaldeki konumları.....	5
Çizelge 2.3 : 2016 yılı ilmenit üretim miktarı ve mevcut rezervler.....	8
Çizelge 2.4 : 2016 yılı rutil üretim miktarı ve mevcut rezervler.....	8
Çizelge 2.5 : Doğal rutil minerali içeriği örneği [16].....	11
Çizelge 2.6 : Standartlara göre Ti-6Al-4V alaşımının % ağırlıkça kimyasal kompozisyonu [22, 23, 24, 25, 26].....	18
Çizelge 2.7 : Standartlara göre Ti-6Al-4V alaşımının mekanik özellikleri [22, 23, 24, 25, 26].....	18
Çizelge 2.8 : Ti-6Al-4V alaşımının bazı fiziksel özellikleri [1,7,27, 28].....	19
Çizelge 2.9 : α -Titanyum ve β -Titanyumun öz difüzyon (kendi kendine difüzyon) katsayısı [1].....	20
Çizelge 2.10 : Mikroyapının titanyum alaşımı özelliklerine etkisi.....	24
Çizelge 2.11 : α , $\alpha+\beta$ ve β fazlarının karşılaştırılmalı özellikleri.....	25
Çizelge 3.1 : Uçak gövdesinde titanyum alaşım kullanım örnekleri [34].....	30
Çizelge 3.2 : Yıllara göre sivil uçaklardaki titanyum kullanımı [18].....	31
Çizelge 3.3 : Otomobil sektöründe titanyum bağlantı rodları[41].....	37
Çizelge 3.4 : Otomobil sektöründe titanyum egzoz sistemleri.....	40
Çizelge 3.5 : Termal genleşme kaynaklı stres karşılaştırması.....	41
Çizelge 3.6 : Otomobil süspansiyon yaylarında titanyum kullanımı [41].....	42
Çizelge 4.1 : ECAS teknolojisinin ilk dönem çalışmaları.....	61
Çizelge 5.1 : Deney parametreleri.....	70
Çizelge 6.1 : 1000°C'de 5 dk süreyle 50MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelerin çekilme başlama sıcaklıkları.....	73
Çizelge 6.2 : Hacimce Kroll çözeltisi bileşimi.....	77
Çizelge 6.3 : 1000°C'de 5 dk süreyle 50MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelerin yoğunluk ve sertlik ölçümleri ile çekme testi sonuçları.....	80



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Alüminyum, titanyum ve çeliğin maliyet, yoğunluk ve mukavemet açısından karşılaştırılması [4].	4
Şekil 2.2 : a) β fazı kristal yapısı, hacim merkezli kübik, b) α fazı kristal yapısı, hegzagonal sıkı paket.	4
Şekil 2.3 : Alaşımlama elementlerinin sınıflandırılması ve alaşımlama üzerindeki etkisi.	5
Şekil 2.4 : Yıllara göre titanyum sünger üretim miktarları (ton) [15].	9
Şekil 2.5 : 2017 tahmini verilerine göre titanyum sünger üretim kapasitesi ve üretim miktarları (ton) [15].	10
Şekil 2.6 : Vakum Ark Redüksiyon fırını şematik gösterimi.	15
Şekil 2.7 : Ti-Al ikili faz diyagramı [7].	16
Şekil 2.8 : Ti-V ikili faz diyagramı [21].	16
Şekil 2.9 : Ti-Al-V üçlü faz diyagramının titanyumca zengin bölümünün 1000°C, 900°C ve 800°C izotermal bölümleri [7].	17
Şekil 2.10 : Ti-6Al-4V alaşımının ve bazı diğer malzemelerin sıcaklıkla spesifik mukavemet değişimi grafiği [5].	19
Şekil 2.11 : Ti-6Al-4V alaşımında tipik $\alpha + \beta$ mikroyapı görüntüleri. a) Eşeksenli α ve taneler arası β , b) Eşeksenli ve iğnemi α ve taneler arası β , c) İğnemi α içerisinde eş eksenli α , d) İğnemi α içerisinde az miktarda eş eksenli α , e) Plaka şeklinde iğnemi α , f) Bloklanmış ve plaka şeklinde iğnemi α [14].	20
Şekil 2.12 : Ti-6Al-4V alaşımında martensit (α') ve iğnemi α (dönüşmüş β) yapıları a) 1065°C'den yavaş soğutma ile elde edilen iğnemi α ve β tane sınırları, b) 1065°C'den hızlı soğutma ile martensit matris ve β tane sınırları [14].	21
Şekil 2.13 : Ti-6Al-4V alaşımına ait CCT diyagramı [29].	22
Şekil 2.14 : β geçiş sıcaklığının üzerinden başlanarak yavaş soğutma ile elde edilen Ti-6Al-4V alaşımına ait şematik mikroyapı görüntüleri [14].	22
Şekil 2.15 : Hızlı ve yavaş soğutmanın Ti-6Al-4V alaşımının mikroyapısı üzerindeki etkisi. a) $\alpha' + \beta$, b) İğnel $\alpha + \beta$, c) Plakamsı $\alpha + \beta$, d) Birincil α ve yarı kararlı β , e) Birincil α ve β , f) Eşeksenli α ve taneler arası β [14].	23
Şekil 2.16 : (a) Eş eksenli, (b) bimodal ve (c) lamelar Ti-6Al-4V alaşımının mikroyapısı [30].	24
Şekil 3.1 : Yıllara göre titanyum ihtiyacı öngörüsü.	27
Şekil 3.2 : Titanyum üretimi ve kullanım alanları döngüsü [13].	28
Şekil 3.3 : Ticari hava taşıtı motor sayısının yıllara göre değişimi [32].	29
Şekil 3.4 : 2015 ve 2020 (tahmini) havacılık endüstrisinde ağırlıkça ham malzeme kullanım miktarları [33].	29
Şekil 3.5 : Ti-6Al-4V kokpit camı çerçevesi [1].	30

Şekil 3.6 : 20 km yükseklikte, ses hızının 3 katı hızdaki bir uçağın yüzeyindeki sıcaklık dağılımı [31].	31
Şekil 3.7 : Eurocopter BO 105 ve BK 117 helikopterlerinin Ti-6Al-4V rotor başları [1].	32
Şekil 3.8 : Rolls Royce Trent uçak motorlarında Ti-6Al-4V alaşımından yapılmış ön fanlar [1].	33
Şekil 3.9 : Otomobil parçalarında titanyum kullanılması ile sağlanabilecek ağırlık avantajı [35].	34
Şekil 3.10 : 2015 yılı ve tahmini 2035 yılı verilerine göre bölgesel ve tipine göre otomobil adetleri[37].	35
Şekil 3.11 : Otomobil süslemelerinde titanyum kullanımı a)Vites topuzu, b)Kapı eşiği koruyucu plakası, c)Motor bölümü gergisi [38, 39, 40].	35
Şekil 3.12 : Metallerin sıcaklık – spesifik mukavemet ilişkisi [35].	36
Şekil 3.13 : Corvette Z06 modelinde kullanılan Ti-6Al-4V bağlantı rodu [41].	37
Şekil 3.14 : Motosiklet motor valfları	38
Şekil 3.15 : Ti-6Al-4V alaşımından yapılmış motor giriş valfine ait enine kesit mikroyapı görüntüsü.	38
Şekil 3.16 : 1 saat süre ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtıl işlem sonrası Ti-6Al-4V alaşımının yüzey derinliğine göre sertlik dağılımı.	39
Şekil 3.17 : 670°C ve 820°C sıcaklıklarda 1, 4 ve 8 saat süreyle gerçekleştirilen ısıtıl işlem sonrasında Ti-6Al-4V alaşımının yüzey derinliğine göre sertlik dağılımı.	39
Şekil 3.18 : a)Corvette Z06 modelinde, b)Impreza modelinde egzoz sistemi[41].	40
Şekil 3.19 : Alüminyum kaplamalı CP-Ti susturucunun enine kesiti [41].	41
Şekil 3.20 : Ferrari Stradale 360 modelinde kullanılan titanyum alaşımı süspansiyon yayı [41].	42
Şekil 3.21 : Yapay kalça eklemi (sol) ve diz implantı (sağ).	44
Şekil 3.22 : Diş implantı örnekleri [44].	44
Şekil 3.23 : Endonezya’da bulunan bir jeotermal tesisteki valf ve boruları içeren kuyu başı [45].	45
Şekil 3.24 : Grade 12 titanyum alaşımı ve 2205 dubleks paslanmaz çelikten imal edilmiş ısı dönüştürücüsü [45].	46
Şekil 3.25 : Nükleer enerji santralının buhar türbininde kullanılan rotor [46].	46
Şekil 3.26 : Rostov ve Balakovo nükleer enerji santrallerinde kullanılan buhar türbini kondansatör modülleri.	47
Şekil 3.27 : Dünya’daki nükleer enerji santrali programları [37].	47
Şekil 3.28 : Enerji sektöründe titanyum kullanımı[37].	48
Şekil 3.29 : Enerji sektöründe yıllara göre titanyum kullanımı (2017 ve sonrası tahminidir) [37].	48
Şekil 3.30 : Alüminyum ve molibden eş değerlerine göre titanyum alaşımlarının stres korozyonu ve kaynak edilebilirlik özellikleri.	49
Şekil 3.31 : Tuz giderme tesislerinde yıllara göre titanyum kullanım miktarı [37].	50
Şekil 3.32 : Ti-6Al-4V golf sopası başı [1].	51
Şekil 3.33 : Ti-6Al-4V bisiklet çerçevesi [1].	51
Şekil 3.34 : Titanyum davul [1].	51
Şekil 3.35 : Japonya’daki çatısı CP Ti kaplı Fukuoka Dome stadyumu [53].	52
Şekil 3.36 : İspanya Bilbao’daki CP Ti kaplı Guggenheim Müzesi [52].	52
Şekil 4.1 : Sinterleme tekniklerinin sınıflandırılması ve ECAS [58].	53
Şekil 4.2 : ECAS proseslerinin sınıflandırılması [57].	54
Şekil 4.3 : Sinterleme sırasında malzeme transferi.	55

Şekil 4.4 : SPS’te ısı dağılımı.	55
Şekil 4.5 : SPS yapısı.....	57
Şekil 4.6 : (a) Sıcak presleme ve (b) SPS düzeneklerinin karşılaştırılması.	58
Şekil 4.7 : SPS prosesinde elektrik akımı a) iletken toz numune ve iletken kalıp, b) iletken toz numune ve yalıtkan kalıp, c) iletken olmayan toz numune ve iletken kalıp [54].	59
Şekil 4.8 : PAS ve SPS tekniklerinin karşılaştırılması a) PAS prosesi, b) SPS prosesi.	62
Şekil 4.9 : Çok başlı SPS sistemi a) Tam otomatik çok başlı SPS sistemi, b-c) çok başlı SPS sistemine otomatik robot entegrasyonu, 1) Robot kol, 2) Robot kol yardımıyla kalıba toz malzemenin yüklenmesi ve numunenin kalıptan çıkarılması [57].	62
Şekil 4.10 : a) Tünel tipi SPS sistemi yapısı, b) tünel tipi SPS sistemi girişi, c) ön ısıtma, sinterleme ve soğutma birimleri [57].	63
Şekil 4.11 : Döner tablalı SPS sistemi [57].	64
Şekil 4.12 : Paralel plakalar [72].	65
Şekil 4.13 : Plazma durumunda akım (I) – voltaj (U) ilişkisi [72].	66
Şekil 4.14 : SPS’te boyun oluşumunu gösteren SEM görüntüleri.	68
Şekil 6.1 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınçla vakum altında SPS ile sinterlenen numunelerin zamana göre çekilme miktarlarındaki değişim.	74
Şekil 6.2 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınçla argon altında SPS ile sinterlenen numunelerin zamana göre çekilme miktarlarındaki değişim.	75
Şekil 6.3 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelerin rölatif yoğunluk sonuçları.	76
Şekil 6.4 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelerin sertlik değerleri.	77
Şekil 6.5 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında 50°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.	78
Şekil 6.6 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında 100°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.	78
Şekil 6.7 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında 200°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.	78
Şekil 6.8 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında 250°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.	78
Şekil 6.9 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında 50°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.	79
Şekil 6.10 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında 100°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.	79
Şekil 6.11 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında 200°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.	79
Şekil 6.12 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında 250°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.	79

Şekil 6.13 : Çekme çubuğu geometrisi[80].	80
Şekil 6.14 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında SPS ile sinterlenen numunelerin mühendislik gerilimi-uzama grafikleri.	81
Şekil 6.15 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında SPS ile sinterlenen numunelerin mühendislik gerilimi-uzama grafikleri.	82



Ti-6Al-4V ALAŞIMININ SPS İLE SİNERLENMESİNDE ISITMA HIZI VE ATMOSFERİN ETKİSİ

ÖZET

Yeryüzü kabuğunda en çok bulunan metaller arasında olan titanyum sahip olduğu başta üstün korozyon direnci ve yoğunluğuna oranla yüksek mukavemeti sayesinde kendisine geniş kullanım alanı bulmaktadır. Biyouyumlu bir malzeme olması biyomalzeme olarak kullanılmasına da olanak vermektedir. Yüzey görünümü ile estetiğin ön plana çıktığı alanlarda da kullanılabilir. Titanyum sahip olduğu birden fazla kristalografik yapı ile allotropik özellik gösteren bir elementtir. Oda sıcaklığında, α titanyum olarak da adlandırılan hegzagonal sıkı paket (HSP) yapıya sahiptir. Yapısı $882\pm 2^\circ\text{C}$ 'de β titanyum olarak adlandırılan hacim merkezli kübik (HMK) formuna dönüşür.

Ham titanyum üretiminde en çok kullanılan teknik Kroll Prosesi'dir. Kroll Prosesi dışında Hunter prosesi, Cambridge prosesi ve Armstrong prosesi de diğer bilinen tekniklerdendir.

Titanyum alaşımları arasında en yaygın kullanım alanına sahip olan alaşım Ti-6Al-4V alaşımıdır. Ti-6Al-4V alaşımı uçak gövdelerinde, uçak motorlarında, otomobil motorlarında, buhar türbinlerinde, ısı dönüştürücülerde, sondaj borularında, implantlarda ve spor ekipmanlarında kullanılmaktadır.

Ti-6Al-4V alaşımı ağırlıkça % 6 oranında α fazı stabilizörü olan Al ve % 4 oranında β fazı stabilizörü olan V içeren bir $\alpha + \beta$ alaşımıdır. Ti-6Al-4V alaşımı döküm, dövme ve toz metalurjisi yöntemleriyle elde edilebilmektedir. Gerçekleştirilen mekanik ve termal proseslere bağlı olarak eş eksenli, bimodal veya lamelar yapıda mikroyapı elde edilebilmesi mümkündür.

Elektrik Akımı Aktivasyonlu/Destekli Sinterleme (ECAS) tekniklerinden biri olan Spark Plazma Sinterleme (SPS) yönteminde; düşük voltaj ile eş eksenli basınç altında, atımlı doğru elektrik akımı uygulanır. Atımlı (puls) Elektrik Akım Sinterlemesi (PECS) ve Alan Destekli Sinterleme tekniği (FAST) isimleri ile de anılmaktadır. Spark plazma sinterleme tekniğinde, basınç ve sıcaklığa ilave olarak uygulanan atımlı akım; Joule ısıtma etkisi ile iletken malzemenin sıcaklığının artmasını sağlar. SPS tekniğinde uygulanan mekanik, termal ve elektriksel etkiler ile ısı sadece kompakt haldeki toza makroskopik düzeyde homojen bir şekilde hacimsel olarak dağılmakla kalmaz; aynı zamanda mikroskobik düzeyde de toz partiküllerinin temas noktalarında dağılır. Böylece sinterlenme daha hızlı gerçekleşmektedir.

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında ortalama tane boyutu yaklaşık olarak $25\ \mu\text{m}$ olan önalaşımlı Ti-6Al-4V tozları spark plazma sinterleme metoduyla sinterlenmiştir. Sinterleme için İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Dr. Sinter 7.40MK-VII model SPS cihazı kullanılmıştır. Sinterleme, kalıplanmış toz numunelerin 50MPa basınç ile 1000°C sıcaklıkta 5 dakika bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızının etkisinin incelenmesi

amacıyla deneyler 50°C/dk, 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızları ile gerçekleştirilmiştir. Vakum ortamında gerçekleştirilen deneyler argon gazı ortamında da tekrarlanmıştır. Böylece vakum ve argon gazı kullanımının süreç üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

Sinterleme sonrasında elde edilen numuneler yüzeylerinin temizlenmesi için kumlanmıştır. Kumlama sonrasında numuneler kesilmiştir. Kesilen numunelerin rölatif yoğunluklarının hesaplanabilmesi için Arşimet prensibine göre yoğunlukları ölçülmüştür. Ölçülen gerçek yoğunluğun Ti-6Al-4V alaşımının teorik yoğunluğu olan 4,43g/cm³ değerine oranlanmasıyla rölatif yoğunluk hesaplanmıştır. Kesilen numunelerin sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizi için parlatma ve Kroll çözeltisi ile dağlama sonrasında optik mikroskopta numuneler incelenmiştir. Çekme testi ile çekme dayanımı ve % uzama değerleri belirlenmiştir.

Özellikle havacılık ve otomotiv sektörlerinde kullanılan Ti-6Al-4V alaşımlarının lamelar mikroyapıya sahip olması beklenmektedir. Standartlara göre Ti-6Al-4V alaşımının en az 900 MPa çekme dayanımına ve en az %10 uzamaya sahip olması istenmektedir. Bu çalışmada standartlarca belirtilen bu değerlere hangi koşullarda ulaşılabileceği incelenmiştir.

Gerek vakum gerekse argon ortamında gerçekleştirilen tüm ısıtma hızları (50°C/dk, 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk) ile lamelar $\alpha + \beta$ faz yapısının elde edildiği görülmüştür.

Vakum ortamında 50°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilen sinterleme neticesinde %99,15 rölatif yoğunluğa ulaşılmıştır. 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızlarıyla gerçekleştirilen sinterleme sonucunda elde edilen rölatif yoğunluklar sırasıyla %98,56, %96,23 ve %96,07 olmuştur. Vakum ile gerçekleştirilen deneylerde 50°C/dk, 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızları ile sırasıyla 335,4±4,8 HV; 333,2±3,2 HV; 325,2±4,7 HV ve 323,2±4,3 HV sertlik değerleri elde edilmiştir. Isıtma hızının 50°C/dk ve 100°C/dk olduğusinterleme işlemlerinde numunelerin çekme dayanımları sırasıyla 903,54 ve 1077,13 MPa olarak elde edilmiştir. 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızlarında ise çekme dayanımları sırasıyla 860,69 ve 815,79 MPa değerlerinde kalmıştır. Dört farklı ısıtma hızında da numunelerin çekme testi sonucundaki %uzama değerleri %10'un üzerindedir.

Argon ile gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde 50°C/dk ısıtma hızında %99,64; 100°C/dk ısıtma hızında %99,36; 200°C/dk ısıtma hızında %99,25 rölatif yoğunluk değerleri elde edilmiştir. 200°C/dk ısıtma hızında ise rölatif yoğunluk %96,31'de kalmıştır. Argon altındaki deneylerde 50°C/dk, 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızları ile sırasıyla 340,8±3,7 HV; 337,6±2,9 HV; 332,4±2,4 HV ve 330,2±3,7 HV sertlik değerleri elde edilmiştir. Argon altında 50°C/dk ve 100°C/dk ısıtma hızlarında sinterlenen numunelerin çekme dayanımları sırasıyla 914,68 ve 913,41 MPa ile 900 MPa'nın üzerinde olmuştur. 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızlarında ise çekme dayanımları sırasıyla 897,96 ve 850,33 MPa ile 900 MPa değerinin altındadır. Tüm ısıtma hızlarında numunelerin çekme testi sonucundaki %uzama değerleri %10'un üzerindedir.

Isıtma hızının artmasıyla birlikte rölatif yoğunluk değerlerinin hem vakum altında hem de argon gazı altında azaldığı görülmektedir. Yoğunluk değerlerine paralel olarak ısıtma hızının artmasıyla beraber sertlik değerleri de azalmaktadır. Aynı şekilde çekme dayanımı da artan ısıtma hızıyla azalmaktadır. Ancak bu durumun bir istinası olarak vakum altında 100°C/dk ısıtma hızında 1077,13 MPa değeri ile en yüksek çekme dayanımının elde edildiği görülmüştür.

Argon altında gerçekleştirilen sinterleme neticesinde çekilme değerlerinin daha yüksek olmasının bir sonucu olarak vakum ortamına göre daha yüksek yoğunluk değerlerine sahip numuneler elde edilmiştir. Yoğunluğun daha yüksek olmasına bağlı olarak sertlik değerleri ve çekme dayanımları da argon atmosferinde gerçekleştirilen deneylerde daha yüksektir. Ancak üstte de bahsedildiği üzere vakum ortamında 100°C/dk ısıtma hızında elde edilen 1077,13 MPa’lık çekme dayanımı bir istisnadır.

Sinterlemenin vakum yerine argon atmosferi altında gerçekleştirilmesi ile SPS’te plazma ve spark etkisinin daha yüksek olduğu ve bunun sonucunda daha yüksek yoğunlukta ve daha iyi mekanik özelliklere sahip numuneler elde edildiği düşünülmektedir.

Özellikle otomotiv ve havacılık sektörlerinde lamelar $\alpha + \beta$ yapısına, en az 900 MPa ve %10 uzama özelliklerine sahip olan Ti-6Al-4V alaşımları tercih edilmektedir. Bu özelliklere ve %99’un üzerinde rölatif yoğunluğasahip Ti-6Al-4V alaşımının, 50°C/dk ısıtma hızıyla vakum altında; 50°C/dk ve 100°C/dk ısıtma hızlarıyla argon atmosferi altında gerekleştirilen Spark Plazma Sinterlemeyntemiyle elde edilebildiği grlmştir.



INFLUENCE OF HEATING RATE AND ATMOSPHERE IN THE SINTERING OF Ti-6Al-4V ALLOY WITH SPS

SUMMARY

Titanium is one of the most commonly found metals in the earth's crust, and has a wide range of applications due to its superior corrosion resistance and high strength compared to its density. Being a biocompatible material, it is also possible to use it as biomaterial. Thanks to its surface appearance, it can also be used in areas where aesthetic is important. Titanium is an element that has allotropic properties with its multiple crystallographic structures. At room temperature, it has a hexagonal close packed (HCP) structure, also called α titanium. The structure turns into body centered cubic (BCC) form called β -titanium at 882 ± 2 ° C.

The most commonly used technique for producing crude titanium is the Kroll process. Other than the Kroll process; the Hunter process, the Cambridge process, and the Armstrong process are other known techniques.

Ti-6Al-4V alloy is the most widely used alloy among titanium alloys. Ti-6Al-4V alloy is used in aircraft bodies, aircraft engines, automobile engines, steam turbines, heat exchangers, drilling pipes, implants and sporting equipment.

The Ti-6Al-4V alloy is an $\alpha + \beta$ alloy containing, by weight, 6% Al as an α -phase stabilizer and 4% V as a β -phase stabilizer. Ti-6Al-4V alloy can be obtained by casting, forging and powder metallurgy methods. Depending on the mechanical and thermal processes performed; equiaxed, bimodal or lamellar microstructure can be obtained.

In Spark Plasma Sintering (SPS) method, which is one of Electric Current Activated/Assisted Sintering (ECAS) techniques, the pulsed direct current is applied under coaxial pressure with a low voltage. It is also known as Pulsed electric current sintering (PECS) and field assisted sintering technique (FAST). In spark plasma sintering technique, in addition to applied pulsed current, pressure and temperature; the Joule heating effect allows the temperature of the conductive material to increase. With the mechanical, thermal and electrical effects applied in the SPS technique, the heat does not only become volumetrically dispersed homogeneously at the macroscopic level in the compact state; it also disperses at the contact points of the particles at the microscopic level. Therefore, the sintering takes place faster.

In this thesis, pre-alloyed Ti-6Al-4V powders with an average grain size of about 25 μm were sintered by spark plasma sintering method. Dr Sinter 7.40MK-VII model SPS device in Istanbul Technical University Metallurgical and Materials Engineering Department was used for sintering. Sintering was carried out by allowing the molded powder samples to stand at 1000 °C for 5 minutes under a pressure of 50 MPa. Experiments were carried out at heating rates of 50 °C/min, 100 °C/min, 200 °C/min and 250 °C/min in order to investigate the effect of heating rate. Experiments were carried out in a vacuum environment and also in an argon gas environment.

Thus, the effect of the use of vacuum and argon gas on the process has also been examined.

Samples obtained after sintering were sandblasted to clean the surfaces of the samples. The samples were cut after the sand blasting operation. Densities were measured according to the Archimedes principle in order to calculate the relative densities of the cut samples. The relative density was calculated by proportioning the measured true density to the theoretical density of Ti-6Al-4V alloy, 4,43 g/cm³. Hardness measurements of the cut samples were performed. For microstructure analysis, specimens were examined under an optical microscope after polishing and etching with Kroll solution. Tensile strength and % elongation values were examined by tensile test.

It is expected that Ti-6Al-4V alloys, especially used in aviation and automotive sectors, will have lamellar microstructure. According to the standards, the Ti-6Al-4V alloy is required to have a tensile strength of at least 900 MPa and a minimum elongation of 10%. In this present study, it has been examined at what conditions these values specified by the standards can be reached.

It was observed that the lamellar $\alpha + \beta$ phase structure was obtained with all the heating rates (50 °C/min, 100 °C/min, 200 °C/min and 250 °C/min) in vacuum environment and also in argon gas environment.

The relative density of 99,15% was achieved with sintering performed in a vacuum environment at a heating rate of 50°C/min. The relative densities obtained by sintering at heating rates of 100°C/min, 200 °C/min and 250°C/min were 98,56%, 96,23% and 96,07%, respectively. In vacuum experiments; at the heating rates of 50°C/min, 100°C/min, 200°C/min and 250°C/min,; 335,4 ± 4.8 HV, 333,2 ± 3.2 HV; 325,2 ± 4,7 HV and 323,2 ± 4,3 HV hardness values were obtained, respectively. The tensile strengths of the samples were obtained as 903,54 and 1077,13 MPa, in the sintering process with heating rates of 50°C/min and 100°C/min, respectively. At 200°C/min and 250°C/min heating rates, tensile strengths were 860,69 and 815,79 MPa, respectively. At all four different heating rates, % elongation is above 10% according to the results of the tensile test of the samples.

In the sintering process with argon, relative density of 99,64% at a heating rate of 50°C/min; 99,36% at a heating rate of 100°C/min; 99,25% at a heating rate of 200°C/min were obtained. At a heating rate of 200°C/min, the relative density was 96,31%. In the experiments under argon gas, at the heating rates of 50°C/min, 100°C/min, 200°C/min and 250°C/min, 340,8 ± 3,7 HV; 337,6 ± 2,9 HV; 332,4 ± 2,4 HV and 330,2 ± 3,7 HV hardness values were obtained. The tensile strengths of the samples sintered under argon gas at heating rates of 50°C/min and 100°C/min were 914,68 and 913,41 MPa, respectively, above 900 MPa. At heating rates of 200°C/min and 250°C/min, the tensile strengths are less than 900 MPa with 897,96 and 850,33 MPa, respectively. At all heating rates, the % elongation at the end of the tensile test of the samples is above 10%.

As the heating rate increases, the relative density values decrease for both under vacuum and under argon gas experiments. In line with the density values, the hardness values decrease with the increase of the heating rate. In the same way, the tensile strength decreases with increasing heating rate. However, as an exception, it has been found that the highest tensile strength is obtained as 1077,13 MPa at a heating rate of 100°C/min under vacuum.

When sintering performed under argon gas, samples with higher density values were obtained as the result of higher shrinkage compared to the experiments performed under vacuum. Hardness values and tensile strengths are higher in experiments carried out in the argon atmosphere, due to the higher density. However, as mentioned above, the tensile strength of 1077,13 MPa obtained at a heating rate of 100°C/min in a vacuum environment is an exception.

It is predicted that when sintering is carried out under an argon atmosphere instead of vacuum, plasma and spark effects are higher during SPS, resulting in samples with higher density and better mechanical properties.

Especially in the automotive and aviation sectors, it is expected for Ti-6Al-4V alloys to have lamellar $\alpha + \beta$ microstructure, at least 900 MPa and 10% elongation. It was observed that Ti-6Al-4V alloy having these properties and relative density of more than 99% can be obtained with a heating rate of 50°C/min under vacuum; 50°C/min and 100°C/min under argon atmosphere.





1. GİRİŞ

Titanyum alaşımları başta havacılık olmak üzere medikal, otomotiv, denizcilik ve kimya endüstrisinde kullanım alanına sahiptir. Özellikle sahip olduğu yüksek mukavemet/ağırlık oranı nedeniyle hava araçları motorlarında ve uzay araçlarında kendisine kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek korozyon direnci titanyum alaşımlarının bir diğer tercih nedenidir. Kullanımı en yaygın olan titanyum alaşımı, iki fazlı ($\alpha + \beta$) alaşımı, Ti-6Al-4V alaşımıdır. α / β dönüşümü, alaşımda termomekanik prosesler sayesinde birçok değişik mikroyapı ve özellik kombinasyonunun sağlanabilmesini ve spesifik uygulamalara özelliklerin adapte edilebilmesini sağlamaktadır.

Bu tezin amacı, özellikle hava taşıtlarında ve otomotiv sektöründe kullanımı yaygın olan lamelar mikroyapıya sahip Ti-6Al-4V alaşımının spark plazma sinterleme tekniği ile sinterlenmesinde ısıtma hızı ve sinterleme ortamı (vakum ve argon gazı) parametrelerinin etkisini incelemektir. Literatürdeki ve uluslararası standartlardaki verilere göre Ti-6Al-4V alaşımının az 900 MPa çekme dayanımına ve en az % 10'luk uzama değerine sahip olması beklenmektedir. Bu çalışmada hangi SPS koşullarında bu özelliklere ve en az % 99 rölatif yoğunluğa erişilebildiğinin belirlenmesi hedeflenmiştir.



2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI

2.1 Titanyumun Özellikleri ve Üretim Teknikleri

Demir, alüminyum ve magnezyumdan sonra titanyum %0,6'lık oranla yeryüzü kabuğunda en çok bulunan dördüncü metaldir. Titanyum günlük hayatta çoğunlukla oksit formuyla kullanılmaktadır. Havacılık, otomotiv, biyomedikal ve kimya endüstrisi alanlarında geniş kullanım alanına sahiptir. Boya, plastik, medikal ve gıda sanayilerinde günlük hayatta kendine kullanım alanı bulmaktadır. Güneşten koruyucu losyonlar, diş macunları, yağsız süt imalatı günlük hayatta kullanıldığı alanlardandır. Titanyumun oksit formundan metalik hale indirgenmesi zor ve masraflıdır. Bu durum, titanyum fiyatlarının diğer metallere göre daha yüksek olmasına neden olmaktadır [1, 2, 3].

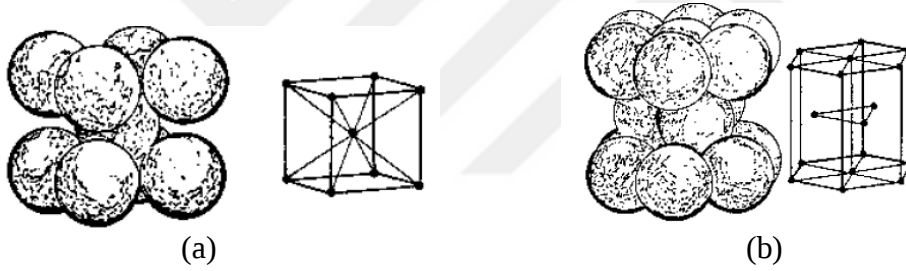
Saf haldeki titanyum düşük termal iletkenliğe, düşük yoğunluğa ve elastik modülüne, orta düzeyde mukavemete ve iyi düzeyde korozyon direncine sahiptir. Çizelge 2.1 ve Şekil 2.1'de titanyum elementi ve diğer bazı elementlerin fiziksel özellikleri karşılaştırma amaçlı olarak verilmiştir [3].

Çizelge 2.1 : Titanyum ve diğer bazı elementlerin fiziksel özellikleri.

Özellik	Ti	Al	Fe	Ni
Yoğunluk (g/cm ³)	4,5	2,7	7,9	8,9
Erime Noktası (°C)	1670	660	1538	1455
Termal iletkenlik (W/mK)	15-22	221-247	68-80	72-92
Elastik Modül (GPa)	115	72	215	200
Oksijen ile reaktivite	Çok yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük
Korozyon direnci	Çok yüksek	Yüksek	Düşük	Orta
Fiyatı	Çok yüksek	Orta	Düşük	Yüksek



Titanyum; birden fazla kristalografik forma sahip, allotropik özellik gösteren bir elementtir. Oda sıcaklığında hegzagonal sıkı paket (HSP) yapıya sahiptir. Bu yapı α titanyum olarak adlandırılır. $882\pm 2^\circ\text{C}$ 'de bu yapı β titanyum olarak adlandırılan hacim merkezli kübik (HMK) forma dönüşür. α / β dönüşüm sıcaklığı yapıdaki empürite miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Titanyumun kristalografik yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Malzemenin %100 β yapısında olduğu en düşük denge sıcaklığı " β geçiş sıcaklığı" olarak adlandırılır [1, 3, 5, 6].



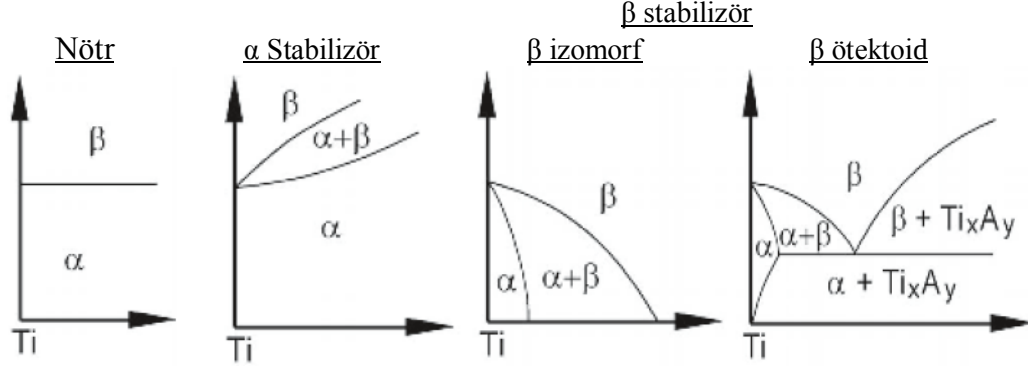
Şekil 2.2 : a) β fazı kristal yapısı, hacim merkezli kübik, b) α fazı kristal yapısı, hegzagonal sıkı paket.

Titanyum alaşımlarında kullanılan alaşımlama elementleri, α ve β fazları üzerindeki etkilerine göre 3 gruba ayrılabilir. Bunlar α stabilizörleri, β stabilizörleri ve Nötr alaşım elementleridir.

α stabilizörleri, β fazına geçiş sıcaklığını yükselterek α fazının daha geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olmasını sağlarlar. β stabilizörleri ise bunun tam tersini gerçekleştirerek, β geçiş sıcaklığını düşürür ve β fazının daha geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olmasını sağlarlar. Nötr alaşım elementlerinin β geçiş sıcaklığı üzerinde ihmal edilebilir düzeyde düşük etkisi mevcuttur [3, 6].

β stabilizörleri kendi içinde β -izomorf ve β -ötektoid olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. β -izomorf stabilizörleri β fazında her oranda karışabilir bir şekilde alaşımlarının tüm kompozisyonunda β dönüşümünü teşvik ederken, β -ötektoid

stabilizörleri alaşımda ötektoid bir dönüşüm sağlar. β -ötektoid stabilizörleri β geçiş sıcaklığının 333°C altına kadar ötektoid nokta oluşturabilmektedir. Alaşımlama elementlerinin etkisi Şekil 2.3'te gösterilmiştir [3].



Şekil 2.3 : Alaşımlama elementlerinin sınıflandırılması ve alaşımlama üzerindeki etkisi.

β geçiş sıcaklığının altında; eğer yapıda β stabilizörü mevcut ise malzeme yapısı $\alpha + \beta$ şeklinde olur. Yapıda β stabilizörü bulunmuyor ise yapının tamamı α şeklinde olur. Bazı alaşım elementlerinin sınıflandırılması ve latis kristaldeki konumları Çizelge 2.2'de verilmiştir [3, 6].

Çizelge 2.2 : Bazı alaşım elementlerinin sınıflandırılması ve latis kristaldeki konumları.

	α Stabilizör				β stabilizör						Nötr	
Element	Al	O	N	C	Mo	V	Fe	Cr	Mn	H	Sn	Zr
Latis kristaldeki yer	Y	A	A	A	Y	Y	A	A	A	A	Y	Y

(A:Arayer, Y: Yeralan)

Ticari olarak saf haldeki titanyum (CP-Ti) yapısında azot, hidrojen, oksijen ve demir gibi empüriteler içerebilir. Temelde α fazından oluşan ticari saflıktaki titanyumun mukavemeti oksijen ve demir içeriğinin artması ile artmaktadır [3].

Titanyum alaşımları oda sıcaklığındaki baskın faz yapısına göre; α alaşımları, $\alpha + \beta$ alaşımları ve β alaşımları olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır [1, 3, 6].

α alaşımları; hegzagonal sıkı paket kristal yapısındaki α fazından oluşan alaşımlardır. Bu alaşımların temel alaşımlandırma elementi alüminyumdur. Yüksek sıcaklıklarda iyi denilebilecek düzeyde mukavemete sahip olmakla beraber, bu alaşımların mikroyapıları ısıtıl işlem ile modifiye edilemediğinden özelliklerinin iyileştirilmesi

mümkün olamamaktadır. Korozyon direncinin önemli olduğu alanlarda kullanımı yaygındır.

$\alpha + \beta$ alaşımları, oda sıcaklığında hem α hem de β fazlarına sahiptir. Yapılarında α ve β stabilizörlerini içerirler. Yaklaşık olarak %1-2 β stabilizörü ile genelde %10'dan daha az α yapısına sahip olan alaşımlar yakın- α alaşımları olarak da bilinirler. Bu tip alaşımlardaki β fazı mukavemeti iyileştirmekte ve malzemenin işlenebilirliğini arttırmaktadır. Yakın- α alaşımlarının kullanım sıcaklığı 500-550°C ile sınırlıdır. Hava araçları motorlarında kullanılan yüksek sıcaklık titanyum alaşımları yakın- α alaşım grubundandır [3]. Ti-6Al-4V alaşımı $\alpha + \beta$ alaşımları grubuna dahildir ve bu grup alaşım içerisinde en çok kullanılan alaşımdır.

β alaşımları yarı kararlı yapılardır. Oda sıcaklığındaki soğuk işlemlerle ya da düşük sıcaklıklara ısıtma ile kısmi olarak α fazına dönüşüm gerçekleşir. Çözeltiye alma işlemi sonrasında 450-650°C aralığında gerçekleştirilen yaşlandırma ısıtma işlemi ile β fazı kısmi olarak α fazına dönüştürülebilir. α , β matrisi içerisinde dağılmış ince partiküller şeklinde yer alarak mukavemet artışını sağlar.

Titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri, alaşımı oluşturan α ve β fazlarının özelliklerine, düzenlerine ve hacimsel oranlarına bağlıdır.

α fazındaki baskın element olan alüminyumun yoğunluğunun, β fazındaki baskın elementler olan molibden ve vanadyumdan daha düşük olması nedeniyle; α fazının yoğunluğu β fazından daha düşüktür [3].

İnce mikroyapılar mukavemet ve sünekliğin daha yüksek olmasını sağlar. Çatlak nükleasyonunun hızını azaltır. İnce mikroyapı, süper plastik deformasyonun sağlanması için bir ön şarttır.

Kaba mikroyapıların, sürünme ve yorulma dayanımı daha yüksektir.

Eş eksenli mikroyapılar, genellikle yüksek sünekliğe ve yorulma dayanımına sahiptir. Eş eksenli mikroyapı süper plastik deformasyon için ideal durumdur.

Lamellar mikroyapı, yüksek kırılma tokluğu, yüksek sürünme dayanımı ve yüksek yorulma dayanımı gösterir.

Bimodal mikroyapılar, lamellar ve eş eksenli mikroyapıların özelliklerini harmanlar.

Titanyumun oksijene olan yüksek afinitesi nedeniyle oda sıcaklığında dahi metal yüzeyinde ince ve koruyucu oksit (TiO_2) tabakası oluşur. Bu koruyucu tabaka

titanyum alaşımlarının yüksek korozyon direncinin nedenidir. α alaşımlarının korozyon direnci β alaşımlarına göre daha yüksektir [1].

Titanyum alaşımlarının yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesinin önündeki engel oksidasyona olan yatkınlığıdır. β alaşımlarının oksidasyona olan yatkınlığı daha yüksektir.

Alüminyum içeriği arttıa, titanyum alaşımlarının sürünme ve oksidasyon direnci artarken süneklik ve deformasyon kapasitesi azalır. Alaşımların gevrekleşmesine neden olan Ti_3Al intermetalik bileşiğinin oluşmaması için ‘‘alüminyum eş değeri’’nin ağırlıkça %9’u aşmaması gereklidir.

Al-eş değeri = ağ.%Al + 0,33 ağ. %Sn + 0,17 ağ. %Zr + 10 ağ.%O [1, 7].

Titanyum alaşımlarındaki β stabilitesi, ‘‘molibden eş değeri’’ ile ifade edilebilmektedir.

Mo-eş değeri=ağ.%Mo + 0,2 ağ. %Ta + 0,28 ağ. %Nb + 0,4 ağ. %W + 0,67 ağ. %V + 1,25 ağ. %Cr + 1,25 ağ. %Ni + 1,7 ağ. %Mn + 1,7 ağ. %Co + 2,5 ağ. %Fe [7].

Geleneksel titanyum alaşımlarının akma dayanımı 800-1200 MPa civarlarındadır. Titanyum matrisli kompozit malzemelerde çok yüksek seviyelerde mukavemet elde edebilmek mümkündür. Hacimce %35 oranında SiC ile pekiştirilmiş Ti-6Al-4V malzemesinin çekme mukavemeti, fiber yönünde 2000 MPa’ı aşmaktadır [1].

Titanyum primer olarak anatas (TiO_2), brukit (TiO_2), ilmenit ($FeTiO_3$), perovskit ($CaTiO_3$), rutil (TiO_2), sfen (titanit) ($CaTiSiO_3$) ve leukoksen minerallerinde bulunmaktadır. Bunlar arasından sadece ilmenit, rutil ve leukoksen mineralleri ekonomik öneme sahiptir [8, 9]. Leukoksen, titanyum içeren minerallerin alterasyonu ile oluşmuş ürünler için kullanılan ticari bir terimdir [10].

Ocak 2017 verilerine göre 2016 yılında üretilen titanyum minerallerinin yaklaşık miktarı ve tahmini mevcut rezervleri izelge 2.3 ve izelge 2.4’te verilmiştir [11].

Ülkemizde Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü tarafından gerçekleştirilmiş titanyum arama projeleri olmakla beraber, günümüz teknolojisinde ekonomik değeri olan birincil ve ikincil titanyum yatakları bulunamamıştır. Ülkemiz titanyum ihtiyaının tamamını ithalat ile karşılamaktadır [12].

Çizelge 2.3 : 2016 yılı ilmenit üretim miktarı ve mevcut rezervler.

Ülke	2016 Üretimi (bin metrik ton)	Rezerv (bin metrik ton)
ABD	100	2000
Avustralya	720	150000
Brezilya	50	43000
Çin	800	220000
Güney Afrika	1300	63000
Hindistan	200	85000
Kanada	475	31000
Kenya	280	54000
Madagaskar	140	40000
Mozambik	490	14000
Norveç	260	37000
Rusya	40	Veri yok
Senegal	260	Veri yok
Ukrayna	350	5900
Vietnam	300	1600
Diğer ülkeler	90	26000
Toplam	5860	770000

Çizelge 2.4 : 2016 yılı rutil üretim miktarı ve mevcut rezervler.

Ülke	2016 Üretimi (bin metrik ton)	Rezerv (bin metrik ton)
ABD	350	27000
Hindistan	18	7400
Kenya	80	13000
Madagaskar	5	Veri yok
Sierra Leone	120	Veri yok
Güney Afrika	65	8300
Ukrayna	90	2500
Diğer Ülkeler	15	400
Toplam	743	59000

Titanyum mineralleri; titanyum metal üretimi dışında başta pigment eldesi olmak üzere, çelik imalatına yönelik flakslarda, kaynak elektrotu kaplamalarında da tüketilmektedir. Titanyum minerallerinin metal üretimi için tüketim oranı 2016 yılında %5 civarlarındadır. Bu değerin 2025 yılında %8'e çıkması öngörülmektedir [13].

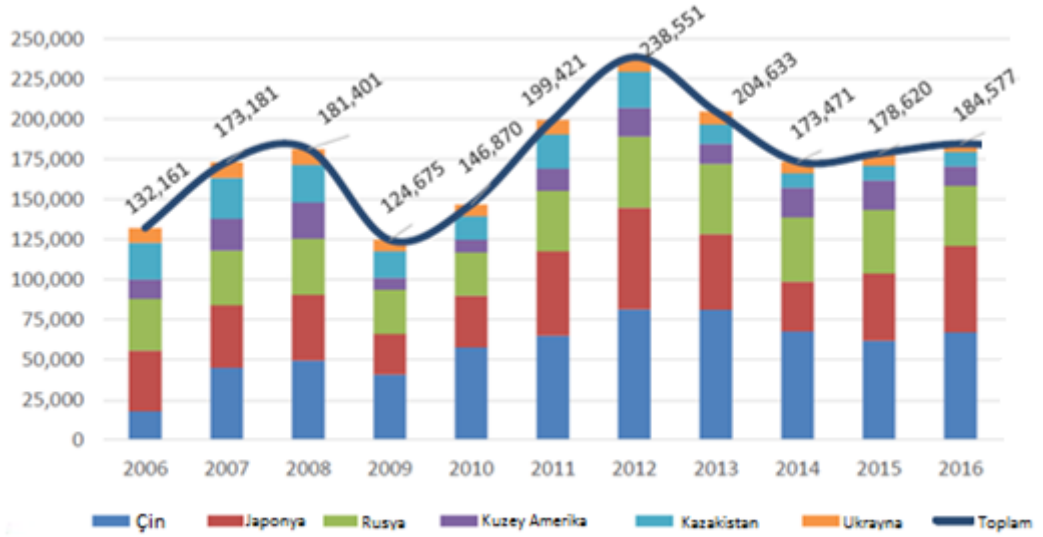
2.2 Titanyumun Üretimi

Cevherden başlayarak titanyum malzeme üretimi şu aşamalardan oluşmaktadır:

- Titanyum sünger üretimi
- Titanyum süngerinin saflaştırılması
- Titanyum süngerinin gerekli alaşımlama elementleri ya da mastır alaşımlarla eritilerek ingot elde edilmesi
- İngotların plaka, sac, tel ya da şerit şeklinde şekillendirilmesi [14]

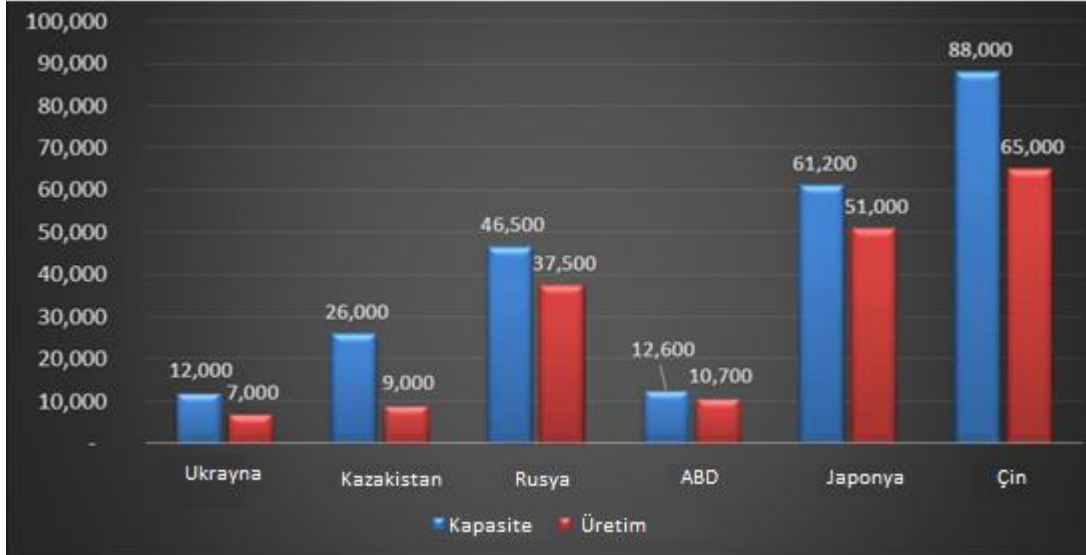
2.2.1 Titanyum sünger üretimi

Dünyadaki titanyum sünger üretimi birkaç ülke tarafından domine edilmektedir. Bu ülkeler tarafından yıllara göre titanyum sünger üretim miktarları Şekil 2.4'te, bu ülkelerin 2017 yılı tahini verilerine göre titanyum sünger üretim kapasiteleri ve üretim miktarları Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Buna göre ortalama titanyum sünger üretim kapasitesi kullanım oranı %72'dir [15].



Şekil 2.4 : Yıllara göre titanyum sünger üretim miktarları (ton) [15].

Ham titanyum üretiminde Kroll prosesi, Hunter prosesi, Cambridge prosesi ve Armstrong prosesi en bilinen tekniklerdir.

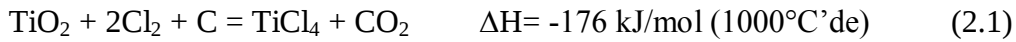


Şekil 2.5 : 2017 tahmini verilerine göre titanyum süngerü üretim kapasitesi ve üretim miktarları (ton) [15].

2.2.1.1 Kroll prosesi

Ham titanyum üretiminde en çok kullanılan teknik Kroll Prosesi'dir. Bu proseste titanyum tetraklorür, magnezyum ile redüklenir. Yapıdaki empüritelerin giderilmesi için vakum distilasyon işlemi gerçekleştirilir.

Kroll prosesinin gerçekleştirilmesi için gerekli olan titanyum tetraklorür (TiCl_4), titanyumun oksitli minerallerinin klorlanması ile elde edilir. Bu amaçla ilk olarak yaklaşık 100-200 μm partikül boyutlarındaki titanyum cevheri (rutil, ilmenit vb.) kok kömürü ile birlikte klorlayıcı akışkan yataklara beslenir. Çizelge 2.5'te titanyum üretiminde kullanılabilecek doğal rutil minerali içeriği örneği verilmiştir. Klor gazının akışkan yatağın alt tarafından beslenmesi ile birlikte denklem 2.1'de belirtilen ekzotermik reaksiyon sonucu titanyum tetraklorür elde edilir:



Şarj edilen cevherdeki demir, alüminyum gibi empüriteler de titanyum gibi bu aşamada klorlanırlar ve TiCl_4 gazı ile birlikte bir sonraki aşama olan soğutma aşamasına geçerler.

Ekzotermik reaksiyon sonucu oluşan sıcak haldeki TiCl_4 gazı soğutulur. Bu soğutma aşaması sırasında demir klorür gibi klorürleşmiş olan empüriteler yoğunlaşarak katı halde uzaklaştırılırlar.

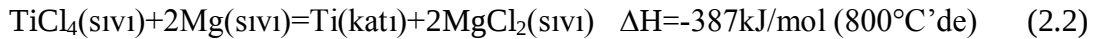
Çizelge 2.5 : Doğal rutil minerali içeriği örneği [16].

İçerik	Ağırlıkça Oran
TiO ₂ (%)	95-97
Fe ₂ O ₃ (%)	0,3-1,0
MnO (%)	0,1-1,0
CaO (%)	0,02-0,1
SiO ₂ (%)	0,5-2
Al ₂ O ₃ (%)	0,5-1,0
V ₂ O ₅ (%)	0,2-0,5
SnO ₂ (%)	0,02-0,1
As ₂ O ₃ (%)	0,001
U (ppm)	20-50
Th (ppm)	20-70

CO₂ gibi yoğunlaşmamış gazlardan TiCl₄ gazı sıvı hale getirilerek ayrıştırılır. Bu sıvı haldeki ham TiCl₄ hala empüriteler içermektedir. Vanadyum ve alüminyum klorürlerin erime noktaları TiCl₄'e yakın olduğundan bu empüriteler kimyasal olarak ayrıştırılır.

Titanyumun TiCl₄'ten ayrıştırılmasını sağlamak amacıyla, paslanmaz çelikten imal edilmiş temiz ve kuru bir tank içerisine argon gazı pompalanır. Bu tanka üstten yüksek saflıktaki TiCl₄ sıvısı ve bu TiCl₄'ü redüklemeye yetecek magnezyumdan %15-30 fazlası şarj edilir.

Tank içerisinde magnezyum denklem 2.2'de belirtilen reaksiyon ile TiCl₄'ü indirger:



İndirgeme reaksiyonu sonucu açığa çıkan yan ürün MgCl₂ periyodik olarak tanktan uzaklaştırılır. Alınan MgCl₂, elektroliz yapılarak Mg ve Cl₂ olarak geri kazanılır.

Tank içerisindeki redüklenme işlemi şarj miktarına ve tank kapasitesine bağlı olarak birkaç gün sürmektedir. Redüksiyon neticesinde tank içerisinde titanyumun yanı sıra reaksiyona girmemiş Mg ve bir miktar MgCl₂ kalır. Bu empüritelerin uzaklaştırılması için liç işlemi ya da vakum distilasyon işlemi uygulanır.

Vakum distilasyon işleminde tank sıcaklığı 1000°C sıcaklığına çıkarılır ve vakum uygulanır. Böylece sıvı haldeki Mg ve MgCl₂ buharlaşarak uzaklaştırılır.

Vakum distilasyon işlemi de birkaç gün sürmektedir. Vakum distilasyon işlemi sonucunda poroz yapıdaki süngerimsi titanyum elde edilir. Elde edilen titanyum süngeri oda sıcaklığına soğutulur ve reaksiyon tankından boşaltılır.

Reaksiyon tankından alınan titanyum süngerini homojen hale getirmek adına ince partiküller haline gelecek şekilde kesilir, kırılır ve karıştırılır.

Titanyum nitrür, erime noktası yüksek olan ve ingot üretimi sırasında erimeyen ve ingotta inklüzyon hatası olarak yer alan bir yapıdır. Özellikle havacılık endüstrisinde nitrür inklüzyonları içermeyen titanyum talebi mevcuttur. Havacılık endüstrisinde titanyumun kalitesi, havacılık endüstrisi müşterileri tarafından sertifikalandırılmış redüksiyon ve vakum distilasyon işlemlerinin sabitlenmesi (müşteri bilgisi dahilinde olmadan süreçlerin değiştirilmemesi) ile garanti altına alınmaktadır [16, 17].

2.2.1.2 Hunter prosesi

Bir diğer ham titanyum üretim tekniği Hunter prosesidir. Hunter prosesinin Kroll prosesinden farkı magnezyum yerine sodyum kullanılmasıdır. Kroll prosesine benzer olmasına karşın Hunter prosesinin maliyeti daha yüksektir. Bu nedenle tercih edilen bir yöntem değildir [17].

Hunter prosesinde, reaksiyon tankı sıvı sodyum ile doldurulur. Stokiyometrik orandan biraz daha fazla miktarda $TiCl_4$ kullanılır. Bunun amacı, reaksiyon gerçekleştiğinde tuz içerisinde sodyum kalmamasını sağlamaktır. Ardından tank reaksiyon sıcaklığı olan $900^{\circ}C$ 'ye ısıtılır. Tankta $TiCl_4$ beslenir. Denklem 2.3'te belirtilen indirgenme reaksiyonu ile titanyum elde edilir [17, 18].



Redüksiyon tamamlandığında tanktan NaCl ve Ti karışımı çıkarılarak öğütülür ve ardından hidroklorik asit ile liç edilerek NaCl titanyumdan uzaklaştırılır [18].

ABD'deki RMI firması tarafından Hunter prosesi 2 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu prosese göre ilk aşamada $200^{\circ}C$ 'de $TiCl_4$, $TiCl_2$ 'ye denklem 2.4'teki şekilde indirgenmektedir [18].



İkinci aşamada $1000^{\circ}C$ sıcaklıkta $TiCl_2$ sodyum ile titanyuma denklem 2.5'teki şekilde indirgenir.



1992 yılında, Hunter prosesi ile üretim yapan ABD'deki RMI tesisi kapanmıştır. 1993 yılında da Birleşik Krallık'taki Deeside Titanium firmasının Hunter prosesi ile

üretim yapan tesisi kapanmıştır. Günümüzde, ABD'deki Alta Grup'a ait tesis Hunter prosesi ile titanyum sünger üretimi gerçekleştirmektedir [18].

2.2.1.3 Cambridge prosesi

Cambridge prosesi TiO_2 'nin elektrolitik olarak titanyuma redüklenmesi reaksiyonudur. TiO_2 peletler halinde preslenir ve bu peletler kalsiyum klorür (CaCl_2) elektroliti içerisinde katot olarak kullanılır. Anot olarak da grafit elektrot kullanılmaktadır. Sistemden akım geçirildiğinde TiO_2 'deki oksijen iyonize hale gelerek kalsiyum klorür banyosu içerisinde çözünür. Bu yöntemle sadece 60 ppm oksijen içeren titanyum üretimi mümkün olmaktadır. Ancak; elektrolitik prosenin, Kroll ve Hunter proseslerinden daha pahalı olması nedeniyle pilot tesisler haricinde elektrolitik yöntemle titanyum üretimi yapan tesis bulunmamaktadır [17].

2.2.1.4 Armstrong prosesi

Armstrong prosesi Hunter prosesi gibi titanyum tetraklorürün sodyum ile redüklenmesi üzerine kurulu bir prosestir. Bu proseste TiCl_4 gazı sıvı haldeki sodyuma enjekte edilir. Redüksiyon reaksiyonu için stokiometrik olarak gerekli sodyumdan bir miktar daha fazla sodyum ile işlem gerçekleştirilir. Fazla sodyum hem reaksiyon ürünlerini soğutmakta hem de ürünleri ayrıştırma aşamalarına taşımaktadır. Reaksiyon ürünü olarak titanyum tozu elde edilmektedir. Bu proses ile üretilen titanyum tozunun oksijen içeriği %0,2 civarlarında olabilmektedir. Bu prosesin Hunter prosesinden farkı, prosesin sürekli bir proses olmasıdır [17, 19].

2.2.2 Titanyum süngerin saflaştırılması

Titanyum süngerinin yapısında bulunan empüritelerin uzaklaştırılması için 3 farklı yöntem kullanılmaktadır: Liç işlemi, vakum distilasyon ve helyum süpürme tekniği [18].

2.2.2.1 Liç işlemi

Titanyum sünger hidroklorik asit, nitrik asit ve sitrik asit kombinasyonu ile liç edilmektedir. Liç etme ile yapıdaki fazla magnezyum ve MgCl artıkları uzaklaştırılmaktadır. Sürekli bir proses olmakla beraber, liç işlemi sırasında kullanılmamış magnezyum kaybolmakta ve titanyum sünger oksijen ile

kirlenmektedir. Bu nedenle Kroll prosesinde liç işlemi kullanılmamaktadır. Hunter prosesinde liç işlemi uygulaması hala yapılmaktadır [18].

2.2.2.2 Vakum distilasyon

Bu işlemde titanyum sünger vakum atmosferinde 900°C sıcaklıkta ısıtılmaktadır. Isıtma ile birlikte klorürler ve magnezyum buharlaşarak sünger yapısından uzaklaşmaktadır. Bazı uygulamalarda vakum distilasyon işlemi Kroll reaksiyonunun gerçekleştirildiği tank içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu durumda redüksiyon sonucu açığa çıkan ısı distilasyon aşaması için kullanılmakta ve aynı zamanda redüksiyon ve distilasyon aşamaları birleştirildiğinden zaman tasarrufu sağlanmaktadır [18].

2.2.2.3 Helyum süpürme tekniği

Bu teknikte 1000°C sıcaklıkta, inert bir gaz olan helyum sünger içerisinden geçirilir. Helyum beraberinde magnezyum ve $MgCl_2$ 'yi de taşır. Helyum soğutulduğunda magnezyum ve $MgCl_2$ yoğunlaşır. Ardından helyum tekrar sünger içerisine gönderilir. Bu işlem birkaç kez tekrarlanır. En sonda da sünger nitrik asit ile liç edilir [18].

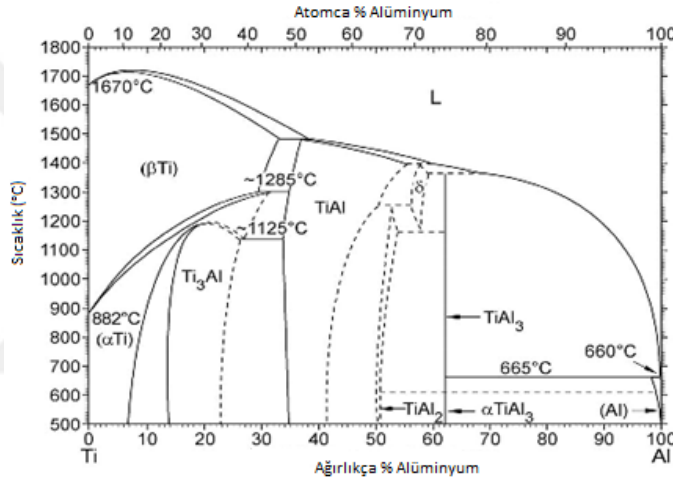
2.2.3 İngot üretimi

Titanyum sünger, titanyum hurdası ve alaşımlama için gerekli master alaşımların ilavesi ile birlikte eritme işlemi sonrasında titanyum ingot elde edilebilmektedir. Titanyum 1670° gibi yüksek bir erime sıcaklığına sahip olduğundan ve oksijene karşı yüksek afinitesi olduğundan eritme işlemi vakum ya da inert gaz atmosferinde ve su soğutmalı bakır potalarla gerçekleştirilmektedir. Titanyum süngerden titanyum ingot üretmek üzere en yaygın kullanılan yöntem vakum ark redüksiyon (VAR) prosesidir. Bu proses dışında; plazma ark eritme prosesi, elektro-cüruf eritme prosesi, elektron demeti eritme prosesi de diğer ingot elde etme prosesleridir [1, 16, 18].

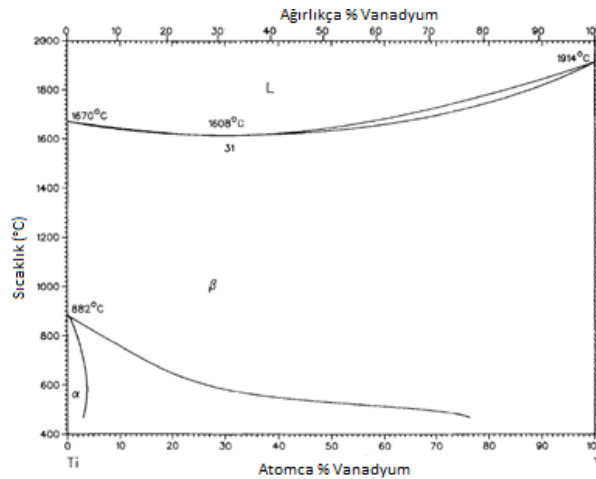
Sünger titanyum 1,2-3 g/cm³ gibi düşük yoğunluğa sahiptir. Vakum ark redüksiyon prosesinin ilk aşamasında; titanyum sünger, hurda titanyum ve master alaşımlar, yoğun bir yapı elde etmek amacıyla briket halinde preslenirler. Bu briketler kaynak işlemi ile birleştirilerek elektrot oluşturulur. Titanyumun oksijene olan yüksek afinitesi nedeniyle bu kaynak işlemi düşük basınçlı argon ile plazma kaynağı

2.3 Ti-6Al-4V ve Özellikleri

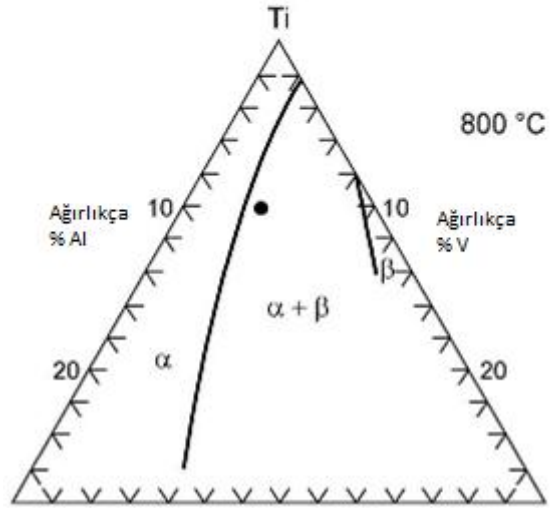
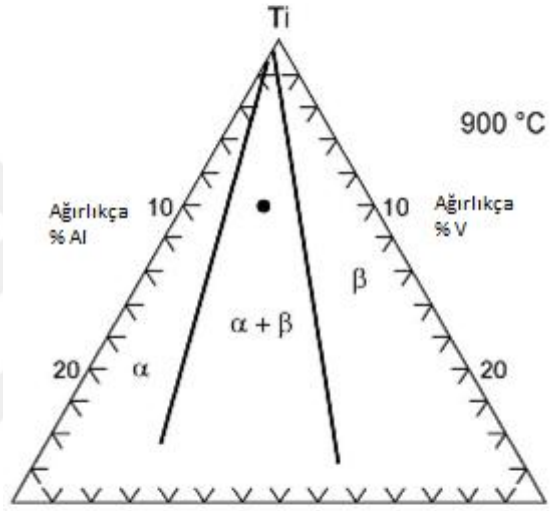
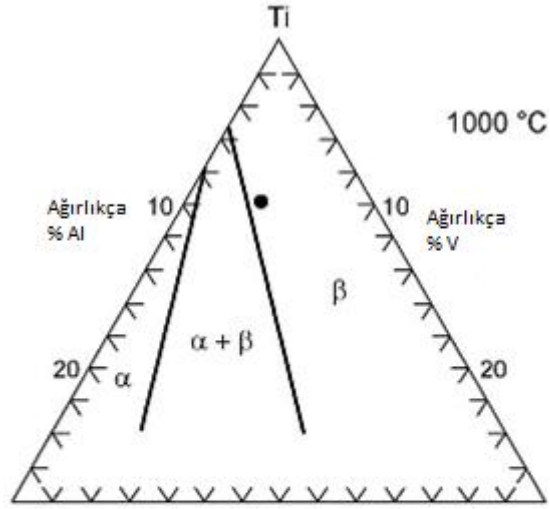
Ti-6Al-4V alaşımı ağırlıkça %6 oranında α fazı stabilizörü olan Al ve %4 oranında β fazı stabilizörü olan V içeren bir $\alpha + \beta$ alaşımıdır. Ti-Al faz diyagramı Şekil 2.7’de, Ti-V faz diyagramı Şekil 2.8’de, Ti-Al-V üçlü faz diyagramının titanyumca zengin bölümü Şekil 2.9’da verilmiştir. Ti-6Al-4V, titanyum alaşımları arasında en yaygın kullanıma sahip alaşımdır. Kullanılan titanyum alaşımlarının %50’den fazlası bu alaşımdır. Kullanılan Ti-6Al-4V alaşımının %80’den fazlası havacılık sektöründe kullanılmaktadır. Diğer en yaygın kullanım alanı yaklaşık %3’lük oranla medikal sektörüdür. Otomotiv, denizcilik ve kimya endüstrileri de diğer kullanım alanlarıdır [7, 20, 21].



Şekil 2.7 : Ti-Al ikili faz diyagramı [7].



Şekil 2.8 : Ti-V ikili faz diyagramı [21].



- işareti Ti-6Al-4V bileşimini göstermektedir

Şekil 2.9 : Ti-Al-V üçlü faz diyagramının titanyumca zengin bölümünün 1000°C, 900°C ve 800°C izotermal bölümleri [7].

Ti-6Al-4V alaşımının standartlara g re kimyasal kompozisyonu  izelge 2.6'da verilmiştir.

 izelge 2.6 : Standartlara g re Ti-6Al-4V alaşımının % ağırlık a kimyasal kompozisyonu [22, 23, 24, 25, 26].

Standart	C	O	N	H	Fe	Al	V	Diğ�r, Her bir Element	Diğ�r, Toplam
ASTM B265	Maks. 0,08	Maks. 0,20	Maks. 0,05	Maks. 0,015	Maks. 0,40	5,5-6,75	3,5-4,5	Maks. 0,1	Maks. 0,4
ASTM B348	Maks. 0,08	Maks. 0,20	Maks. 0,05	Maks. 0,015	Maks. 0,40	5,5-6,75	3,5-4,5	Maks. 0,1	Maks. 0,4
ASTM F136	Maks. 0,08	Maks. 0,13	Maks. 0,05	Maks. 0,012	Maks. 0,25	5,5-6,75	3,5-4,5	Bilgi yok	Bilgi yok
ASTM F1108	Maks. 0,10	Maks. 0,20	Maks. 0,05	Maks. 0,015	Maks. 0,30	5,5-6,75	3,5-4,5	Bilgi yok	Bilgi yok
BS EN 3311	Maks. 0,08	Maks. 0,25*	Maks. 0,03	Maks. 0,0125	Maks. 0,30	5,5-6,75	3,5-4,5	Maks. 0,1	Maks. 0,4

*: Verilen değer %O+2N değeridir.

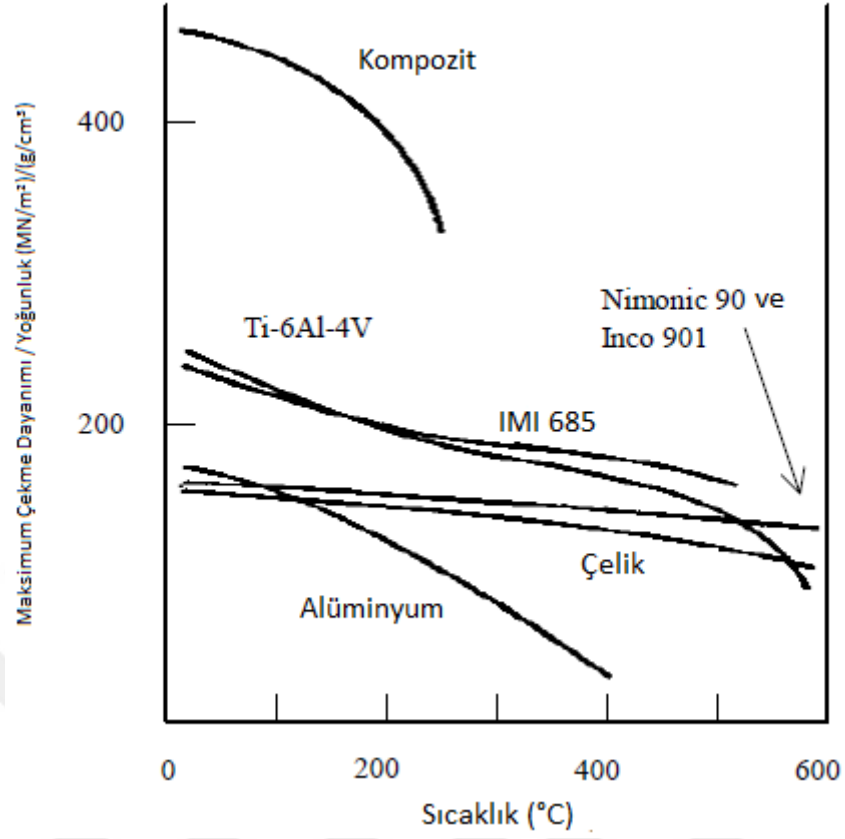
Ti-6Al-4V alaşımının standartlara göre mekanik özellikleri  izelge 2.7'de, sıcaklıkla spesifik çekme mukavemeti ( ekme mukavemeti/yoğunluk) değişiminin diğ r malzemelerle karşılaştırılması şekil 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.7 : Standartlara göre Ti-6Al-4V alaşımının mekanik  zellikleri [22, 23, 24, 25, 26].

Standart	�ekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti, %0,2 ofset (MPa)	Uzama (%)	Kesit Alanı Daralması (%)
ASTM B265	Min. 895	Min. 828	Min. 10	Bilgi yok
ASTM B348	Min. 895	Min. 828	Min. 10	Min. 25
ASTM F136*	Min. 860	Min. 795	Min. 10	Min. 25
ASTM F1108	Min. 860	Min. 758	Min. 8	Min. 14
BS EN 3311**	900 - 1160	Min. 830	Min. 10	Min. 25

*: 4,75 - 44,45 mm kalınlığındaki/çapındaki malzemeler içindir.

** :  apı 75 mm'den küçük olan bar içindir.



Şekil 2.10 : Ti-6Al-4V alaşımının ve bazı diğer malzemelerin sıcaklıkla spesifik mukavemet değişimi grafiği [5].

Ti-6Al-4V alaşımının diğer bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8 : Ti-6Al-4V alaşımının bazı fiziksel özellikleri [1,7, 27, 28]

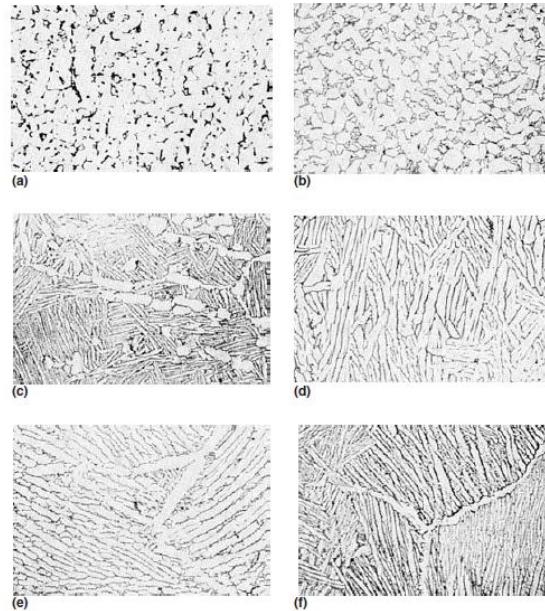
Özellik	Değer
β geçiş sıcaklığı	995°C
Ergime sıcaklığı	1621-1677 °C
Yoğunluk	4,42 - 4,43 g cm ⁻³
Sertlik	36 HRC
Elastik modül	110-140 GPa
Lineer termal genleşme katsayısı	9,0 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Termal iletkenlik	7 W m ⁻¹ K ⁻¹
Spesifik ısı kapasitesi	530 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Elektrik direnci	1,67 $\mu\Omega$ m

Çizelge 2.9’da görüldüğü üzere hegzagonal sıkı paket yapısına sahip α titanyumun difüzyon katsayısı hacim merkezli kübik yapıya sahip olan β titanyumdan daha düşüktür.

Çizelge 2.9 : α -Titanyum ve β -Titanyumun öz difüzyon (kendi kendine difüzyon) katsayısı [1].

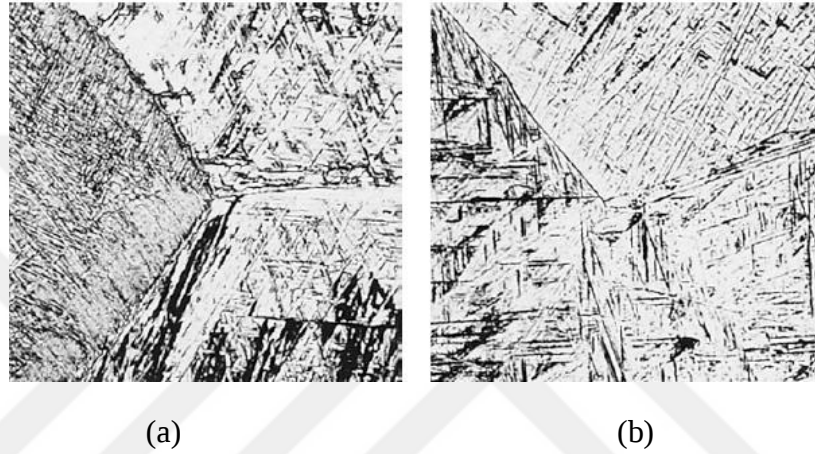
Difüzyon katsayısı	500 °C	1000°C
$D_{\alpha\text{-Ti}}$	$10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$	$10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{\beta\text{-Ti}}$	$10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$	$10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$

Farklı difüzyon katsayıları malzemenin mekanik davranışını da etkilemektedir. α -titanyumun β -titanyuma göre difüzyon katsayısının daha düşük olması, α -titanyumun sürünme performansının daha iyi olmasına neden olmaktadır. β geçiş sıcaklığının altında difüzyon daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu durum nedeniyle hızlı soğutma koşullarında çok ince lamelar bir yapı meydana gelirken, yavaş soğutmada kaba lamelar yapı oluşur. Martensit başlangıç sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklardan yüksek hızda soğutma yapılması durumunda HMK β fazı, hegzagonal yapıdaki α yapısına difüzyonsuz faz dönüşümü şeklinde dönüşür. Bu dönüşüm sırasında kararsız plakamsı ya da iğnemsı yapıdaki martensitik mikroyapı oluşur. Gerçekleştirilen proseslere bağlı olarak Ti-6Al-4V alaşımında eşeksenli, bimodal ve lamelar mikroyapılar elde etmek mümkündür. Şekil 2.11’de görünen mikroyapılarda α fazı açık renk olarak, β fazı ise koyu renk olarak görünmektedir. [1, 14].



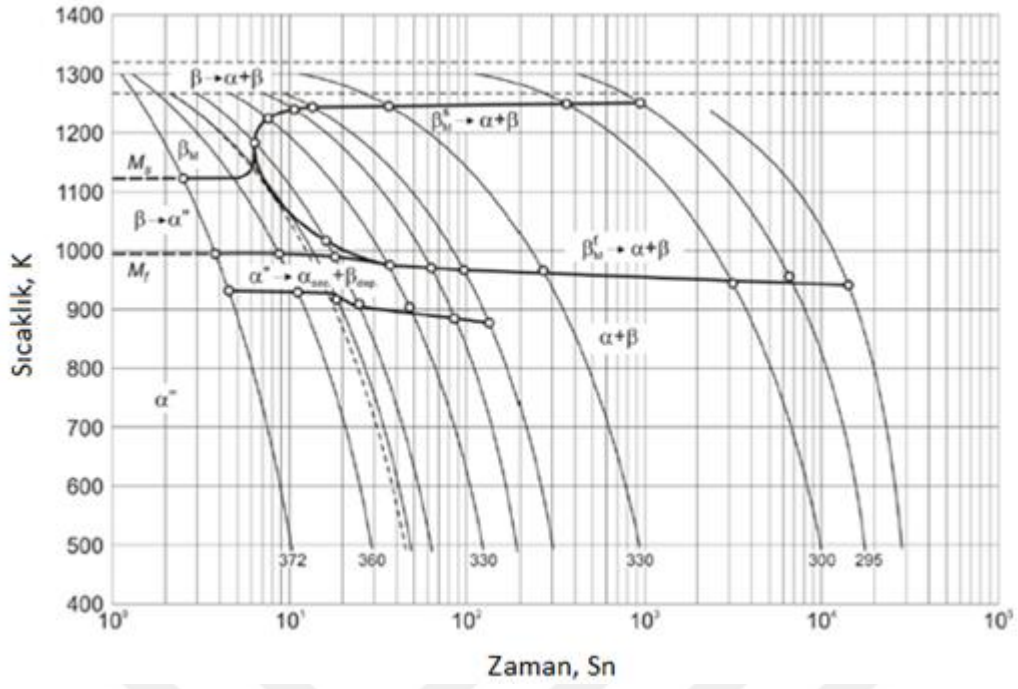
Şekil 2.11 : Ti-6Al-4V alaşımında tipik $\alpha + \beta$ mikroyapı görüntüleri. a) Eşeksenli α ve taneler arası β , b) Eşeksenli ve iğnemsı α ve taneler arası β , c) İğnemsı α içerisinde eşeksenli α , d) İğnemsı α içerisinde az miktarda eşeksenli α , e) Plaka şeklinde iğnemsı α , f) Bloklaşmış ve plaka şeklinde iğnemsı α [14].

Ti-6Al-4V alaşımlarında plaka şeklindeki yapı; β dönüşüm sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıktan hızlı soğutma sonucu β -martensit (α') dönüşümü nedeniyle oluşabileceği gibi, yavaş soğutma ile martensit dönüşümü olmadan da oluşabilir. β -martensit dönüşümüne neden olmayan yavaş soğutma neticesinde oluşan bu yapı, iğnemsiz α ya da dönüşmüş β olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.12). Ti-6Al-4V alaşımındaki bir malzemenin eğer termal proses geçmişi bilinmiyor ise sadece mikroyapılarına bakarak plaka şeklindeki yapının ne olduğuna karar vermemek gereklidir [14].

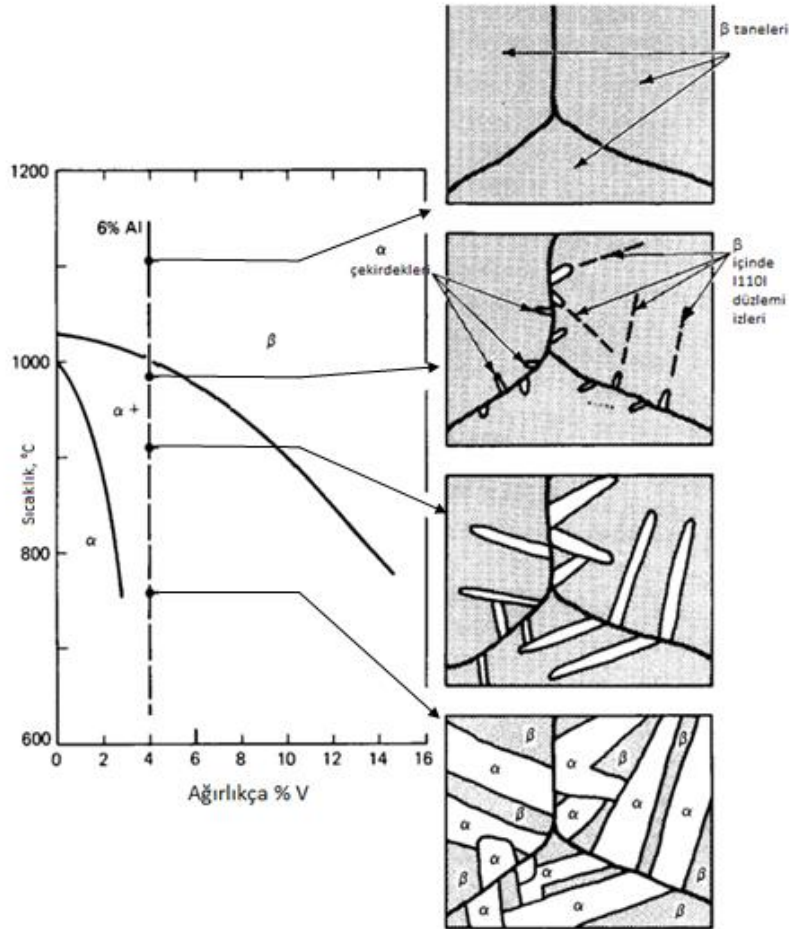


Şekil 2.12 : Ti-6Al-4V alaşımında martensit (α') ve iğnemsiz α (dönüşmüş β) yapıları a) 1065°C'den yavaş soğutma ile elde edilen iğnemsiz α ve β tane sınırları, b) 1065°C'den hızlı soğutma ile martensit matrisi ve β tane sınırları [14].

Ti-6Al-4V alaşımına ait CCT diyagramı Şekil 2.13'te verilmiştir. β geçiş sıcaklığının üzerinden başlanarak yapılan soğutma ile lamellar mikroyapı elde edilebilmektedir. Sıcaklık, β geçiş sıcaklığının altına düştüğünde α tane sınırlarında çekirdeklenir ve sonrasında birincil β tanelerine doğru büyüyerek lamelli bir yapı oluşturur (Şekil 2.14). Soğuma hızına bağlı olarak lameller ince ya da kaba yapıda olabilir. Soğuma hızı arttıkça daha ince yapı elde edilir. Hızlı soğutma, β fazının martensitik dönüşümü ile çok ince iğnemsiz mikroyapı oluşumuna neden olur. Çeliklerin aksine, bu martensitik dönüşümün sertlik ve mukavemet artışı üzerindeki etkisi yüksek değil, orta seviyededir. Ti-6Al-4V alaşımı α' ve α'' olmak üzere iki farklı martensitik yapı gösterebilmektedir. α' hegzagonal kristal yapısına sahiptir. α'' ise ortorombik yapıdadır. [1, 5, 14, 29].



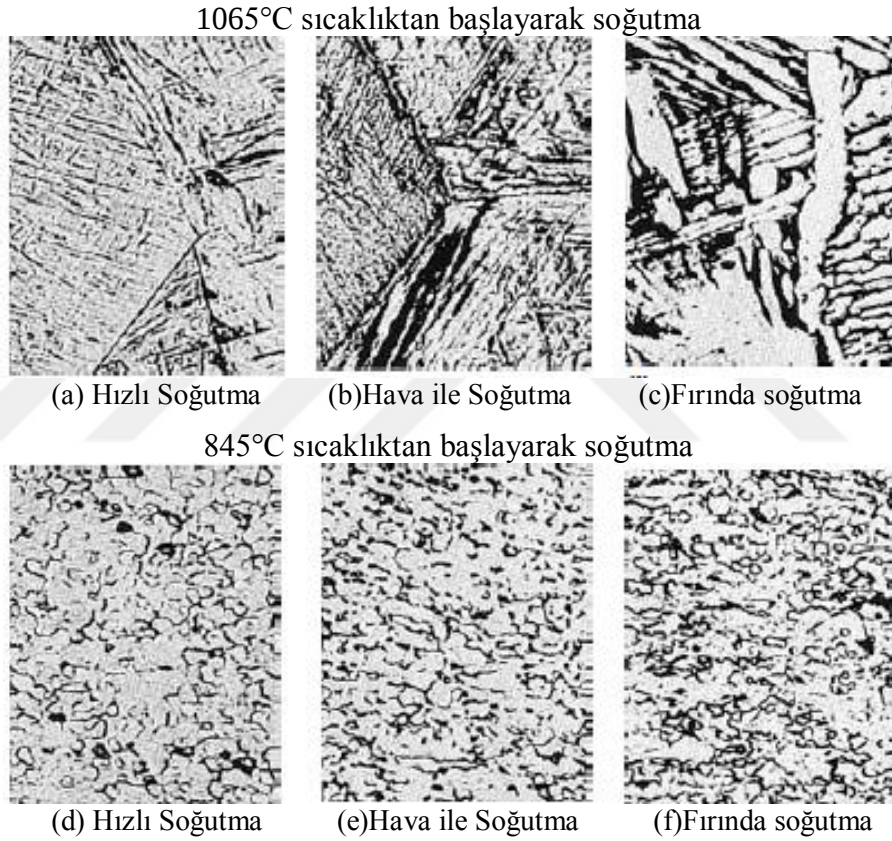
Şekil 2.13 : Ti-6Al-4V alaşımına ait CCT diyagramı [29].



Şekil 2.14 : β geçiş sıcaklığının üzerinden başlanarak yavaş soğutma ile elde edilen Ti-6Al-4V alaşımına ait şematik mikroyapı görüntüleri [14].

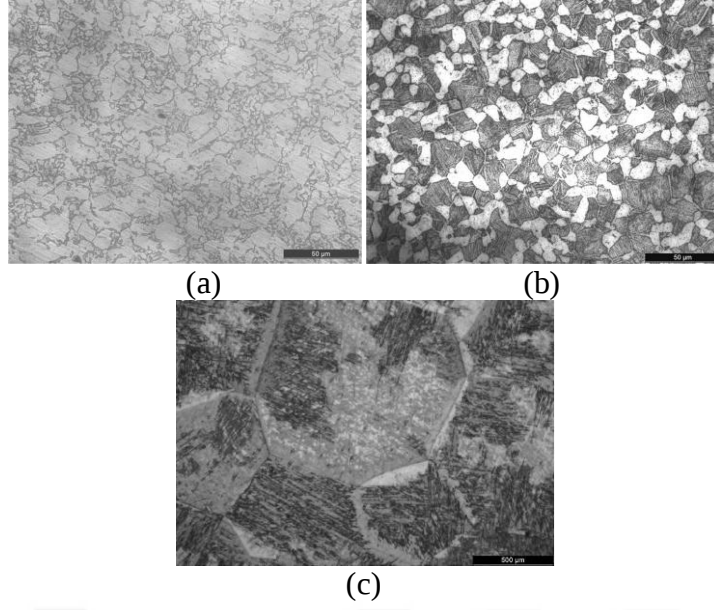
Soğutma hızının Ti-6Al-4V alaşımı mikroyapısı üzerindeki etkisi Şekil 2.15'te gösterilmiştir.

Eş eksenli mikroyapı, yeniden kristalleşme süreci ile elde edilebilmektedir. Bunun için ilk olarak $\alpha+\beta$ fazındaki malzemenin soğuk işleme ile deforme edilmesi gereklidir. Ardından ikili faz bölgesindeki sıcaklıklarda solüsyona alma ısıl işlemi ile yeniden kristalleşmiş, eş eksenli mikroyapı elde edilebilir. Solüsyona alma ısıl işlem sıcaklığı β geçiş sıcaklığının hemen altında seçilirse, $\alpha+\beta$ matrisi içerisinde eş eksenli primer α yapısından oluşan bimodal mikroyapı elde edilir. Bimodal yapılar, lamelli ve eş eksenli yapıların bir kombinasyonu şeklindedir.



Şekil 2.15 : Hızlı ve yavaş soğutmanın Ti-6Al-4V alaşımının mikroyapısı üzerindeki etkisi. a) $\alpha'+\beta$, b) İğnesel $\alpha+\beta$, c) Plakamsı $\alpha+\beta$, d) Birincil α ve yarı kararlı β , e) Birincil α ve β , f) Eş eksenli α ve taneler arası β [14].

Şekil 2.16'da eş eksenli ve bimodal Ti-6Al-4V alaşımının mikroyapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.16 : (a) Eş eksenli, (b) bimodal ve (c) lamelar Ti-6Al-4V alaşımasının mikroyapısı[30].

Ti-6Al-4V alaşımında mikroyapının alaşım özellikleri üzerindeki etkisi Çizelge 2.10’da özetlenmiştir.

Çizelge 2.10 : Mikroyapının titanyum alaşımı özelliklerine etkisi.

İnce Yapı	Kaba Yapı	Özellik	Lamelar Yapı	Eş Eksenli Yapı
↑	↓	Mukavemet	↓	↑
↑	↓	Süneklik	↓	↑
↓	↑	Kırılma Tokluğu	↑	↓
↑	↓	Yorulma çatlağı başlaması	↓	↑
↓	↑	Yorulma çatlağı uzaması	↑	↓
↓	↑	Sürünme dayanımı	↑	↓
↑	↓	Süperplatisite	↓	↑
↑	↓	Oksidasyon davranışı	↑	↓

Faz türüne göre alaşım özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.11’de gösterilmiştir. Özellikle havacılık endüstrisinde titanyum alaşımlarından beklenen özelliklerden biri kırılma tokluğudur. Lamelar mikroyapıya sahip olan alaşımların kırılma tokluğu özellikleri eş eksenli mikroyapıya sahip olanlara göre daha iyi düzeydedir [1].

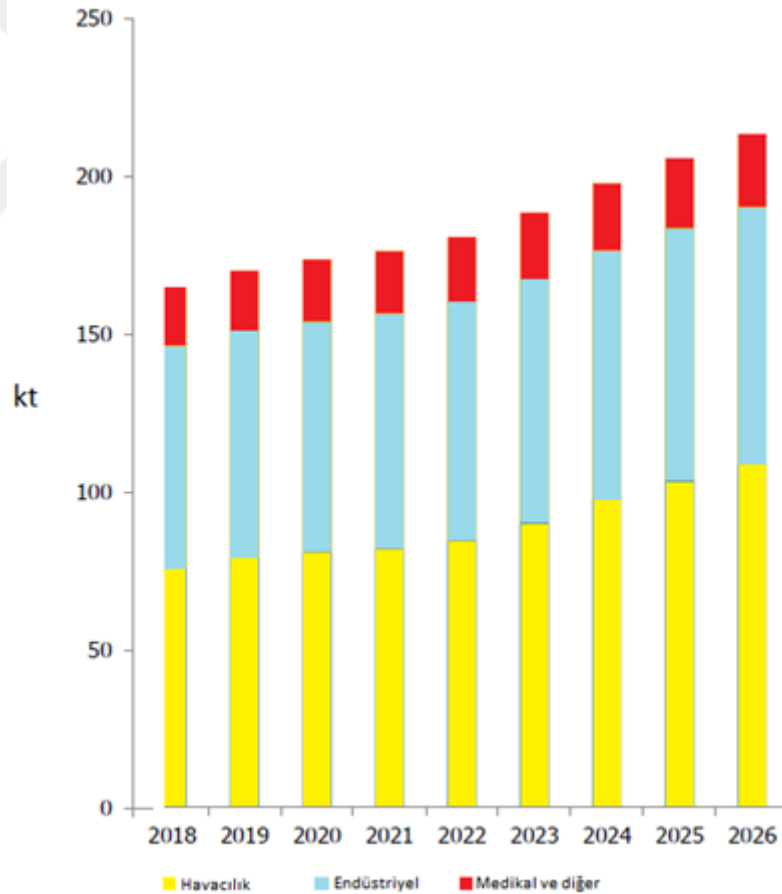
Çizelge 2.11 : α , $\alpha+\beta$ ve β fazlarının karşılaştırılmalı özellikleri.

	α	$\alpha+\beta$	β
Soğuk şekil verilebilirlik	↓↓	↓	↑ / ↓
Kaynak yapılabilirlik	↑	↑ / ↓	↓
Oksidasyon davranışı	↑↑	↑ / ↓	↓
Korozyon davranışı	↑↑	↑	↑ / ↓
Sürünme mukavemeti	↑	↑ / ↓	↓
Kırılma tokluğu	↑	↑ / ↓	↑ / ↓
Süneklik	↑ / ↓	↑	↑ / ↓
Mukavemet	↓	↑	↑↑
Yoğunluk	↑	↑	↓



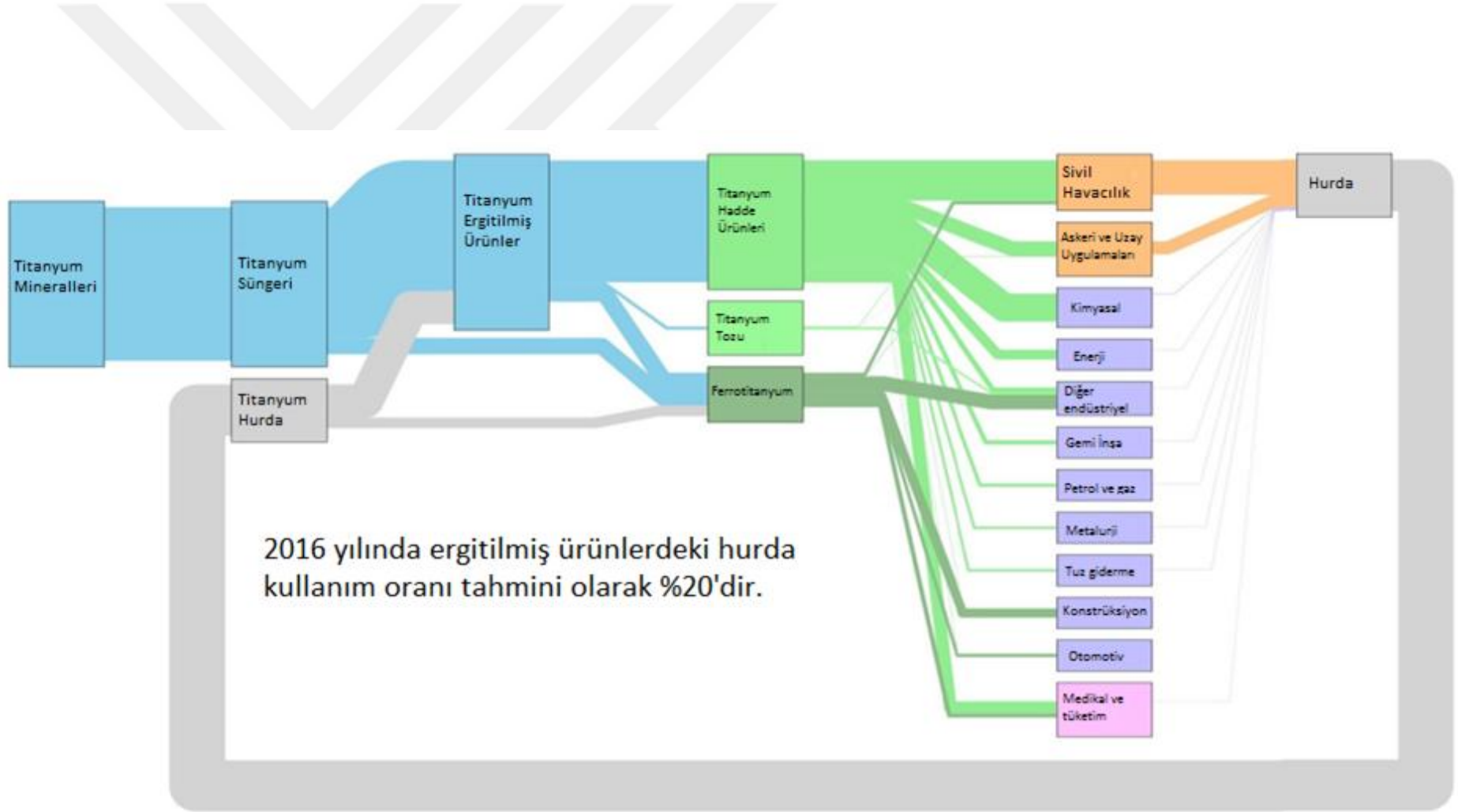
3. TİTANYUMUN KULLANIM ALANLARI

Başta spesifik mukavemeti ve korozyon direnci olmak üzere sahip olduğu özellikleri nedeniyle titanyum malzemeler kendisine geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Titanyum alaşımlarının en çok kullanım alanı bulunduğu sektör havacılık endüstrisidir. Havacılığın yanı sıra otomotiv, biyomedikal, gemi yapımı, gıda endüstrisi, kozmetik, kimya endüstrisi, mimari ve spor ekipmanları imalatı alanlarında kullanılmaktadır. Titanyum ihtiyacının önümüzdeki yıllarda artmaya devam etmesi öngörülmektedir. 2026 yılında titanyum hadde ürünleri talebinin 213 kt'a artması öngörülmektedir (Şekil 3.1) [13, 14, 18, 31].



Şekil 3.1 : Yıllara göre titanyum ihtiyacı öngörüsü.

Şekil 3.2’de titanyum üretimi ve kullanım alanları döngüsel olarak özetlenmiştir.

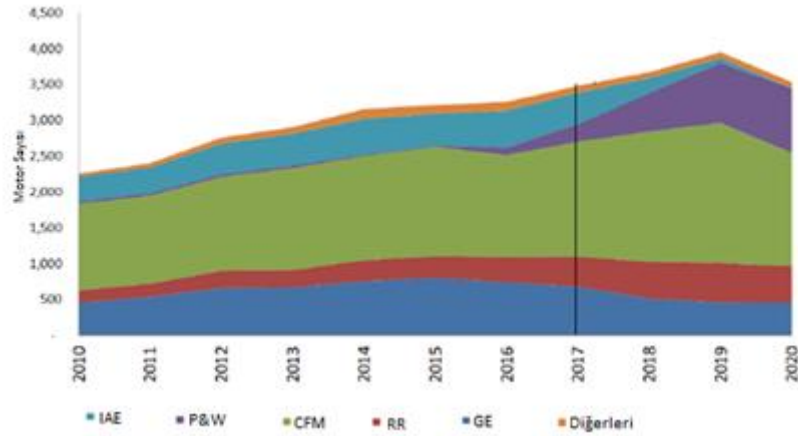


Şekil 3.2 : Titanyum üretimi ve kullanım alanları döngüsü [13].

3.1 Havacılık Endüstrisinde Titanyum

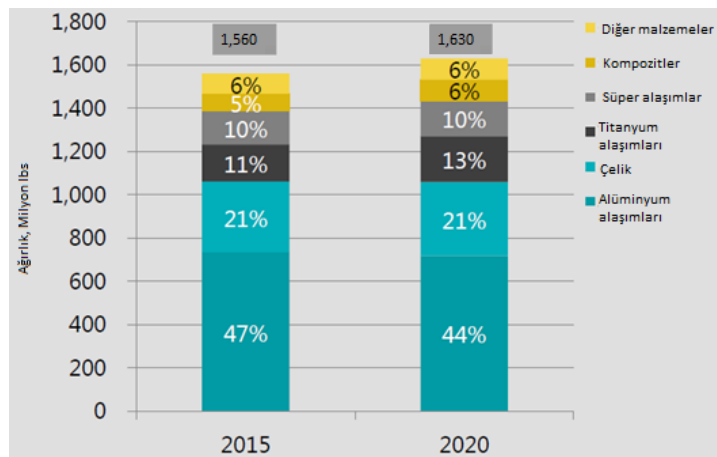
Havacılık endüstrisinde kullanılacak olan malzemelerden beklenen karakteristik özellikler spesifik mukavemet, yorulma dayanımı, ısıl dayanım ve korozyon dayanımıdır. Titanyum ve alaşımlarının yüksek mukavemet-ağırlık oranı ve korozyon dayanımı, havacılık endüstrisinde kullanılmasının nedenleridir.

Gerek havacılık endüstrisindeki gelişmelere paralel olarak hava taşıtı ve hava taşıtı motor sayısındaki artış (Şekil 3.3) gerekse titanyumun hava taşıtlarındaki kullanım oranının artması (Şekil 3.4) nedeniyle havacılık endüstrisinde titanyuma olan ihtiyaç artmaktadır [32, 33].



Not: 2017 sonrası tahminidir.

Şekil 3.3 : Ticari hava taşıtı motor sayısının yıllara göre değişimi [32].



Şekil 3.4 : 2015 ve 2020 (tahmini) havacılık endüstrisinde ağırlıkça ham malzeme kullanım miktarları [33].

3.1.1 Uçak gövdelerinde titanyum

Kumaş ve ahşaptan başlayan uçak gövdesi malzemelerinin evrimi karbon fiber destekli plastik malzemelere kadar gelmiştir. Yüksek mukavemetin gerekli olduğu alanlarda geçmişte çelik malzemeler kullanılmıştır. Günümüzde bu çelik malzemeler yerini titanyum alaşımlarına bırakmış durumdadır. Çelik yerine titanyum kullanılmasıyla ağırlığın %40 kadar azalması sağlanmaktadır. Ağırlığın az olması yakıt tüketimini azaltmaktadır. Alüminyum ile karşılaştırıldığında, titanyum daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Ayrıca titanyumun karbon fiber bileşenlerle uyumu alüminyuma göre daha iyidir. Alüminyum ile grafitin bir araya gelmesi galvanik potansiyel oluşturmakta ve bunun sonucunda korozyon problemleri görülmektedir. Titanyumun termal genleşme katsayısı da karbon fiber bileşenlerle uyumludur. Askeri hava araçlarındaki titanyum miktarı sivil araçlardan daha fazla olmaktadır. F-22 Raptor askeri uçağının yaklaşık %40'ı titanyumdan imal edilmiştir. Sivil havacılıkta kullanılan titanyum miktarında da yıllara göre artış mevcuttur. Uçak gövdesinde titanyum kullanım örnekleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Şekil 3.5'te ticari bir uçakta kullanılan Ti-6Al-4V kokpit camı çerçevesi görülmektedir.[1, 14, 18, 31, 34].

Çizelge 3.1 : Uçak gövdesinde titanyum alaşım kullanım örnekleri [34].

Alaşım	Kullanım Örneği
Ti-6Al-4V	Kokpit camı çerçevesi, Kanat kutusu, Bağlantı elemanı
Ti-3Al-2.5V	Hidrolik boru
Ti-10V-2Fe-3Al	İniş takımı
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Egzoz, Kuyruk konisi
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	Hava Kanalı



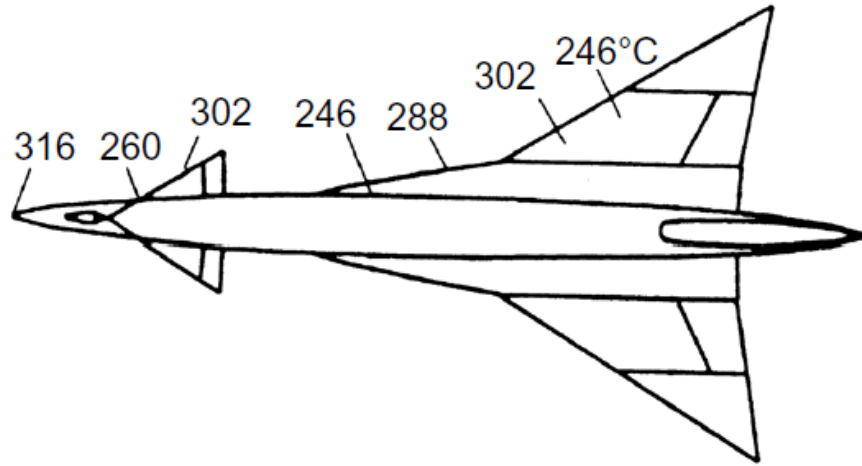
Şekil 3.5 : Ti-6Al-4V kokpit camı çerçevesi [1].

Yıllara göre sivil uçaklardaki titanyum kullanım oranı Çizelge 3.2’de verilmiştir

Çizelge 3.2 : Yıllara göre sivil uçaklardaki titanyum kullanımı [18].

Yıl	Uçak Modeli	Titanyum Kullanım Yüzdesi
1959	Boeing 707	0,20
1962	Boeing 727	0,88
1967	Boeing 737	2,00
1969	Boeing 747	2,10
1974	Boeing 747-SP	3,34
1982	Boeing 767	1,50
1982	Boeing 757	4,85
1993	Boeing 777	8,10

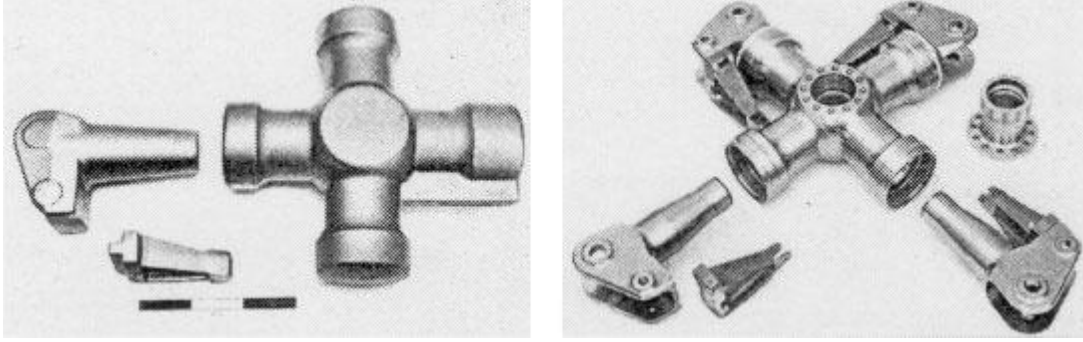
Süpersonik hızlarda uçak gövdesinin eriştiği sıcaklık nedeniyle (Şekil 3.6), düşük ısıl dayanıma sahip olan alüminyum alaşımları kullanılır değildir. Bu hızlarda çelik malzeme kullanımı da ağırlığı nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu nedenle süpersonik hızlara erişen hava araçlarının gövdelerinde titanyum kullanım oranı ses hızının altındaki hava araçlarına göre daha yüksektir. Süpersonik hava araçlarının gövdelerindeki titanyum oranı, gövde ağırlığının %40-95’ini bulabilmektedir [31].



Şekil 3.6 : 20 km yükseklikte, ses hızının 3 katı hızdaki bir uçağın yüzeyindeki sıcaklık dağılımı [31].

Helikopterlerin ana rotor göbeklerinde, kuyruk rotor göbeklerinde, pervane uçlarında titanyum kullanılmaktadır. Helikopterlerde kullanılan Ti-6Al-4V rotor başları Şekil

3.7’de görülmektedir. Helikopterlerde çelik yerine titanyum kullanılması ağırlığın %35-40 azalmasını sağlamaktadır [31].



Şekil 3.7 : Eurocopter BO 105 ve BK 117 helikopterlerinin Ti-6Al-4V rotor başları [1].

3.1.2 Uçak motorlarında titanyum

Uçak gövdelerinin yanı sıra uçak motorlarında da titanyum alaşımları kullanımı mevcuttur. Yanma verimini artırarak yakıt tüketimini azaltmak amacıyla ticari hava taşıtlarında turbofan motorları geniş kullanım alanına sahiptir. Bu motorların arka tarafında gerçekleşen yanma, motorun ön tarafında bulunan gaz türbinini ve pervane kanatlarını çalıştırır. Pervane kanatlarından alınan havanın arkaya doğru akışı ve yanma gazlarının arkaya doğru boşaltılması ile beraber itki sağlanır. Turbo fan motorları önden arkaya doğru fan (pervane), kompresör, yanma odası ve türbinden oluşmaktadır.

Uçak motorlarında, titanyum alaşımları ağırlıklı olarak fan ve kompresör bölümlerinde kullanılmaktadır. Bu bölümlerdeki çalışma sıcaklığı motorun diğer kısımlarına göre daha düşüktür. Bu bölümlerdeki sıcaklık yaklaşık 600°C ya da daha düşük düzeydedir. Yüksek spesifik mukavemete ve yorulma dayanımına sahip olan Ti-6Al-4V alaşımı fan bölümünde en yaygın kullanıma sahip alaşımdır. Alüminyum alaşımlarının da yüksek spesifik mukavemetleri olmasına karşın, 200°C’nin üzerinde mukavemetleri keskin bir şekilde düşmektedir. Bu nedenle alüminyum alaşımlarının uçak motorlarında kullanımı yaygın değildir. Motorun arka kısımlarındaki, sıcaklığın daha yüksek olduğu yanma odası ve türbin kısımlarında nikel alaşımları ve demir bazlı alaşımlar kullanılmaktadır. Küçük ve orta büyüklükteki uçakların motorlarında dövme pervane kanatları kullanılmaktadır. Büyük boyutlu uçakların motorlarında ise içi boş pervane kanatları kullanılmakta ve böylece ağırlık tasarrufu sağlanmaktadır. Pervane kanatlarını bir arada tutan fan diski motorun güvenlik açısından en önemli

parçası olarak değerlendirilmektedir. Yüksek mukavemet ve tokluk gerektiren bu parça Ti-6Al-4V ya da Ti-17 (Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo) alaşımından yapılmaktadır. Şekil 3.8’de Ti-6Al-4V alaşımından imal edilmiş uçak motoru ön fanları görülmektedir [34].



Şekil 3.8 : Rolls Royce Trent uçak motorlarında Ti-6Al-4V alaşımından yapılmış ön fanlar [1].

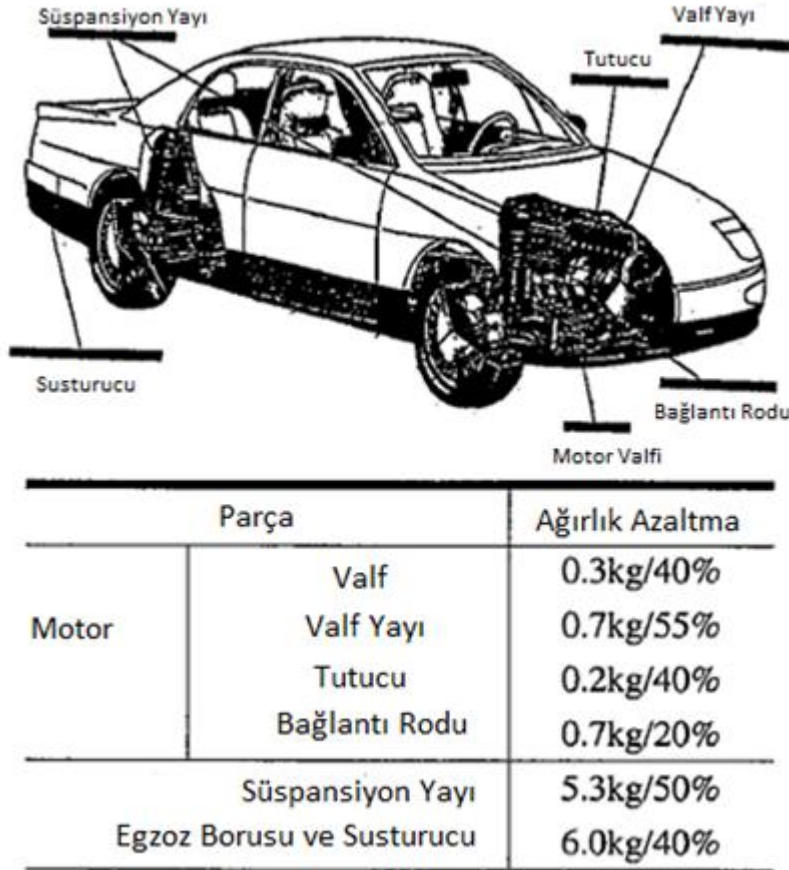
Günümüzde süpersonik hızların gerekli olduğu askeri uçaklarda turbojet tarzı motorların kullanımı yaygındır. Bu tip motorlarda kullanılan titanyum miktarı turbofan motorlarına göre daha azdır [21].

3.2 Otomotiv Sektöründe Titanyum

Titanyumun otomobil endüstrisinde ilk kullanımı 1980’lerin başlarında Formula-1 araçlarının motor parçalarında olmuştur. O zamandan günümüze otomotiv sektöründeki kullanım alanı genişlemiş, süper spor motosikletlerinin susturucu sistemlerine kadar kendisine kullanım alanı bulmuştur.

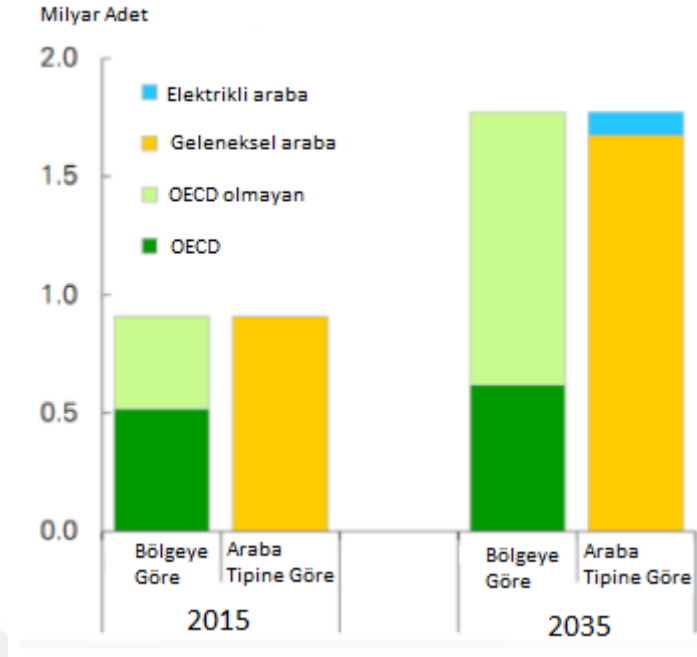
Yarış araçları ve özel amaçlı otomobiller dışında, maliyeti nedeniyle titanyum alaşımlarının otomobil parçalarındaki kullanımı sınırlı olmuştur. Ancak son yıllarda, küresel ısınmaya karşı karbon dioksit emisyonunun azaltılmasına yönelik otomotiv sektöründeki çalışmalar ve titanyuma özgü estetik görünümün popüler hale gelmesi otomobil sektöründeki titanyum kullanım oranını artırmaktadır. Araç ağırlığının azaltılması yakıt tüketiminin azaltılarak karbon dioksit emisyonunun azalmasını sağlamaktadır. Araç ağırlığında %1’lik azalma yakıt tüketiminde yaklaşık %0,7’lik bir azalma sağlamaktadır. Çeliğe göre düşük yoğunluklu titanyum malzemelerin

kullanılması bu ağırlık azaltılması hedefine katkı sağlamaktadır (Şekil 3.9). Özellikle 600°C sıcaklıklara kadar spesifik tokluk (tokluk/yoğunluk) ve spesifik yorulma dayanımı (yorulma mukavemeti/yoğunluk) endekslerinde titanyum, çelik ve alüminyuma karşı daha avantajlıdır. Otomobil endüstrisinde en çok kullanılan titanyum alaşımı Ti-6Al-4V alaşımıdır [35, 36].



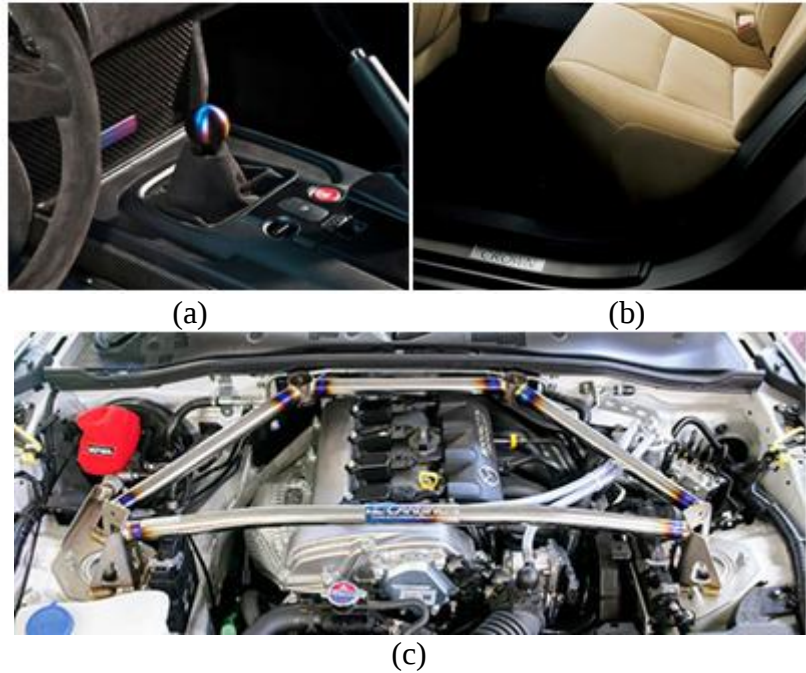
Şekil 3.9 : Otomobil parçalarında titanyum kullanılması ile sağlanabilecek ağırlık avantajı [35].

Gerek otomobil sektöründe titanyum kullanım oranlarının artması gerekse otomobil miktarındaki artış (Şekil 3.10) nedeniyle gelecekte titanyumun otomobil sektöründeki kullanımının daha da artacağını söylemek mümkündür [37].



Şekil 3.10 : 2015 yılı ve tahmini 2035 yılı verilerine göre bölgesel ve tipine göre otomobil adetleri [37].

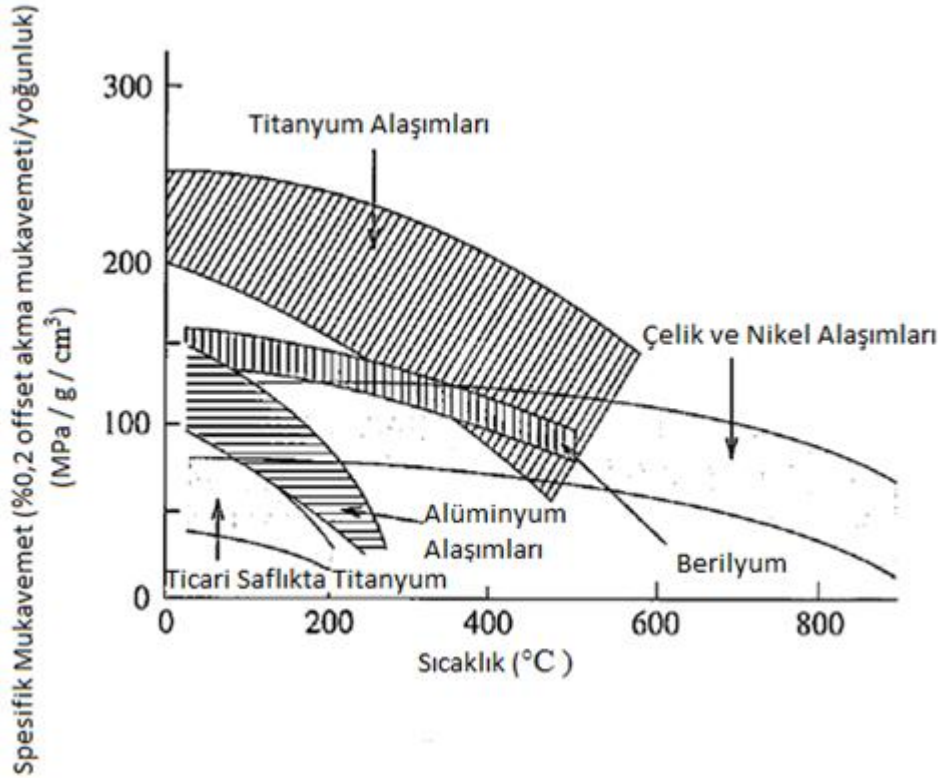
Titanyum otomobil süslemelerinde de kendisine kullanım alanı bulmaktadır. Honda S2000 Roadstar modelinin vites topuzunda titanyum kullanılmaktadır. Toyota Crown Majesta modelinin kapı eşiklerinde bulunan koruyucu plakalar da titanyumdur. Bazı spor arabalarda süspansiyon aksesuarı olarak motor bölümü gergisinde titanyum kullanımı mevcuttur (Şekil 3.11) [35].



Şekil 3.11 : Otomobil süslemelerinde titanyum kullanımı a)Vites topuzu, b)Kapı eşiği koruyucu plakası, c)Motor bölümü gergisi [38, 39, 40].

3.2.1 Otomotiv motor parçaları

Motor parçalarında ağırlık azaltılmasının sağlanması otomobilin diğer kısımlarında yapılacak ağırlık azaltılmasına göre yakıt tüketimi, güç artışı ve gürültü miktarında azalma sağlanması açısından daha efektif olmaktadır. Özellikle yüksek olmayan sıcaklıklarda titanyum alaşımlarının sahip olduğu spesifik mukavemet titanyum alaşımlarını ön plana çıkarmaktadır (Şekil 3.12) [35, 36].



Şekil 3.12 : Metallerin sıcaklık – spesifik mukavemet ilişkisi [35].

1989 yılında Mitsubishi Motors tarafından Galant model otomobilin AMG motorunun tutucusunda Ti-22V-4Al alaşımı kullanılmıştır. 1992 yılında Honda Motors tarafından NSX spor arabasının bağlantı rotlarında Ti-3Al-2V-RE alaşımı kullanılmıştır (Çizelge 3. 3) [35, 41].

1998 yılında Toyota Motor, Altezza model otomobilinde sinterlenmiş Ti-6Al-4V/TiB alaşımını motor giriş valfinda ve Ti-Al-Zr-Sn-Nb-Mo-Si/TiB alaşımını motor egzoz valfinda kullanmıştır. Altezza modelinde 8'er adet bulunan bu valflerin araç başına ağırlığı 408 gram olmuştur. Bu valflarda çelik yerine titanyum alaşımı kullanılmasıyla beraber valflerin ağırlığında yaklaşık %40'lık bir ağırlık azaltma sağlanmıştır [35].

Çizelge 3.3 : Otomobil sektöründe titanyum bağlantı rotları [41].

Yıl	Malzeme	Üretici	Model
1992	Ti-3Al-2V-RE	Honda	NSX
1994	Ti-6Al-4V	Ferrari	Tüm 12 silindirliler
1999	Ti-6Al-4V	Porsche	GT3
2002	Ti-6Al-4V	General Motors	Corvette Z06
2005	Ti-6Al-4V	Bugatti	Veyron 16.4
2006	Ti-6Al-4V	Koenigsegg	Koenigsegg

Corvette Z06 modelinde kullanılan Ti-6Al-4V bağlantı rodu Şekil 3.13'te görülmektedir.



Şekil 3.13 : Corvette Z06 modelinde kullanılan Ti-6Al-4V bağlantı rodu [41].

2000 yılında Nissan Motor, CIMA model otomobilin motor giriş valfine Ti-6Al-4V alaşımını, motor çıkış valfine de Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-Si alaşımını adapte etmiştir [35].

Çalışma şartları göz önüne alındığında motor valflarının (Şekil 3.14) yüksek aşınma direncine, yüksek yorulma dayanımına ve ısı dirence sahip olması beklenmektedir. Titanyum alaşımlarının motor valflarına adaptasyonundaki en önemli problem, titanyum alaşımlarının yeterli düzeyde aşınma direnci göstermemesidir. Bu sorunu çözmek adına, hava ortamında yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen ısı işlem ile titanyum alaşımının yüzeyine yüksek konsantrasyonda oksijen difüze ettirilerek yüzeyde aşınmaya dayanıklı sert bir tabakanın oluşması sağlanmıştır. Bu ısı işlem

sırasında titanyum alaşımlarının kendi ağırlığı nedeniyle deforme olmasının önüne geçilmesi amacıyla, sürünme dayanımı eş eksenli mikroyapıya göre daha üstün olan lamelli mikroyapıdaki (Şekil 3.15) alaşımın kullanımı gerekli olmaktadır. Bu yapıya sahip olan motor giriş valfi malzemesinin çekme mukavemeti 980 MPa'ı, uzaması da %12'yi aşmaktadır [36].



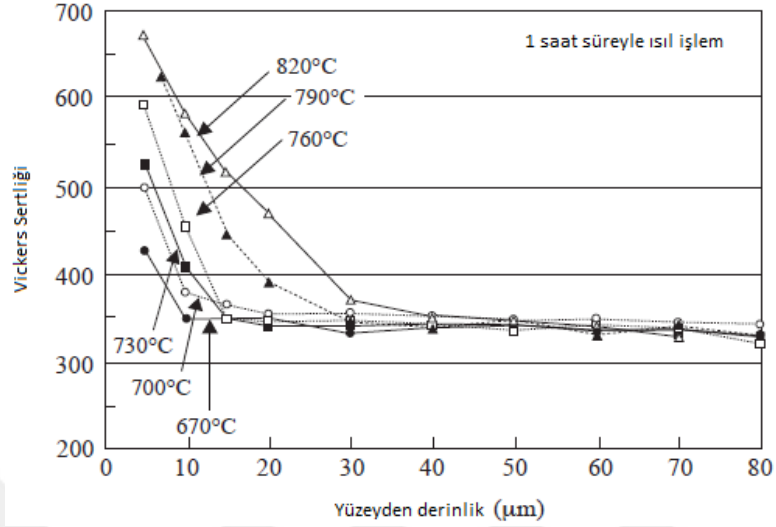
Şekil 3.14 : Motosiklet motor valfları



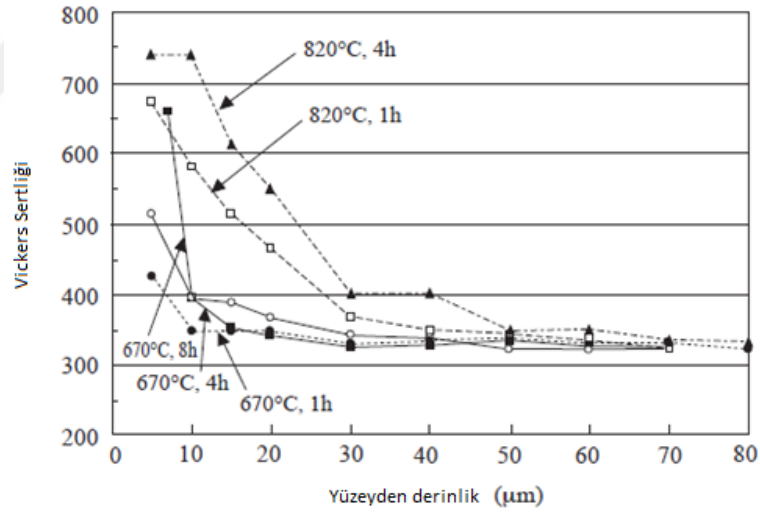
Şekil 3.15 : Ti-6Al-4V alaşımdan yapılmış motor giriş valfine ait enine kesit mikroyapı görüntüsü.

Oksijenle sertleştirilmiş tabakanın varlığı aşınma direncini artırmakta, ancak yorulma dayanımını azaltıcı etki göstermektedir. Bu nedenle yüzeye oksijen difüzyonu ile sert bir tabaka elde etmek için yapılan ısıtma işleminin bu iki özelliği dengeleyecek şekilde gerçekleştirilmesi gereklidir. Motor giriş valfi için Ti-6Al-4V alaşımdan imal edilmiş malzemenin 1 saat süreyle 670-820°C aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonrası yüzeydeki sertlik dağılımı Şekil 3.16'da

gösterilmektedir. 670°C ve 820°C sıcaklıklarda değişik sürelerde gerçekleştirilen ısıt işlem sonrasında yüzeydeki sertlik dağılımı Şekil 3.17’de gösterilmektedir [36].



Şekil 3.16 : 1 saat süre ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıt işlem sonrası Ti-6Al-4V alaşımının yüzey derinliğine göre sertlik dağılımı.



Şekil 3.17 : 670°C ve 820°C sıcaklıklarda 1, 4 ve 8 saat süreyle gerçekleştirilen ısıt işlem sonrasında Ti-6Al-4V alaşımının yüzey derinliğine göre sertlik dağılımı.

Isıl işlem süresi ya da sıcaklığı artırıldığında oksijen difüzyon mesafesi ve dolayısıyla sertlik derinliği artmaktadır [36].

3.2.2 Egzoz boruları ve susturucular

400°C'nin üzerindeki egzoz gazları ile temas halinde kalan egzoz boruları için ağırlık azalmasının sağlanması için çelik yerine kullanımı en uygun olan malzeme titanyum

alaşımlarıdır. Egzoz borularının soğuk pres ya da eğme gibi değişik şekil verme işlemleri ile imal edilmesi, egzoz borularında kullanılacak malzemelerin soğuk işlenebilirlik özelliklerinin de iyi olmasını gerektirmektedir. Bu açıdan, ticari saflıktaki titanyum egzoz boruları için iyi bir malzemedir. Ayrıca egzoz borularında ve susturucularda titanyum kullanımı estetik ve akustik açıdan da avantaj sağlamaktadır. 1998 yılında Kawasaki Heavy Industries tarafından spor motosiklet ZX-9R’de titanyum susturucu kullanılmıştır. Buna ek olarak Honda CB900RR, Yamaha YZF-R1 ve Suzuki GSX-R1000 modellerinde de susturucu olarak titanyum kullanılmıştır. Seri otomobil üretiminde, titanyumun susturucu malzemesi olarak ilk kez kullanımı 2001 yılında General Motors Corvette Z06 modeliyle olmuştur. Corvette Z06 modelinin susturucusunda titanyum kullanımı ile susturucu ağırlığında %41’lik ağırlık azaltışı sağlanmıştır. Çizelge 3.4 ve Şekil 3.18’de otomobillerde kullanılan titanyum egzoz sistemleri örnekleri verilmiştir [35].

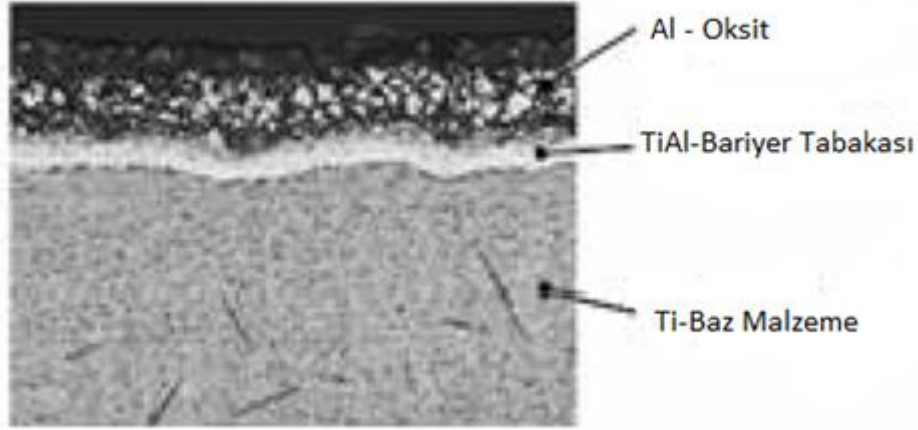
Çizelge 3.4 : Otomobil sektöründe titanyum egzoz sistemleri.

Yıl	Malzeme	Üretici	Model
2001	CP-Ti Grade 2	General Motors	Corvette Z06
2003	CP-Ti Grade 2	Nissan	Fair Lady Z
2003	CP-Ti Grade 2	Subaru	Impreza
2005	CP-Ti Grade 1 (Al kaplamalı)	Bugatti	Veyron 16.4
2006	CP-Ti Grade 2	Koenigsegg	Koenigsegg
2007	CP-Ti Grade 2	Porsche	GT 2



Şekil 3.18 : a)Corvette Z06 modelinde, b)Impreza modelinde egzoz sistemi [41].

Susturucu malzemesi olarak kullanılan alüminyum kaplamalı titanyum malzemesinin mikroyapısı Şekil 3.19’da gösterilmiştir.



Şekil 3.19 : Alüminyum kaplamalı CP-Ti susturucunun enine kesiti [41].

Titanyumun çeliğe göre daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olması yorulma dayanımı açısından titanyumu çeliğe göre daha avantajlı yapmaktadır. Çizelge 3.5'te titanyum ve çelik için termal genleşme katsayısı ile Young modülü değerleri çarpımı standardize edilerek karşılaştırılmıştır [35].

Çizelge 3.5 : Termal genleşme kaynaklı stres karşılaştırması.

Malzeme	Standardize termal genleşme kaynaklı stres* (Termal genleşme katsayısı x Young Modülü)
Feritik paslanmaz çelik	1
Östenitik paslanmaz çelik	1,5
Titanyum	0,45

*: Standartlaştırma için feritik paslanmaz çelik değeri 1 alınmıştır.

3.2.3 Süspansiyon yayları

Elastik enerjinin depolanmasında kullanılan yaylardan beklenen özellikler; yüksek çevrim yorulma dayanımının yüksek olması, düşük Young modülü ve soğuk şekillendirilebilirlik özelliğinin iyi düzeyde olmasıdır. Titanyumun Young modülünün çeliğin %50'si kadar olması nedeniyle yay parçalarında titanyum kullanıldığı durumlarda yay halka sayısı azalmaktadır. Bu durum, sadece ağırlık azalması değil boyutsal azalma da sağlamaktadır. 2001 yılında Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al β titanyum alaşımı Volkswagen Lupo FSI otomobilinin süspansiyon yaylarına adapte edilmiştir (Çizelge 3.6). Titanyum yaylarının ağırlığı 1.36 kg ile çelik yayların 1/3'ü kadar olmuştur [35, 41].

Çizelge 3.6 : Otomobil süspansiyon yaylarında titanyum kullanımı [41].

Yıl	Malzeme	Üretici	Model
2001	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	Volkswagen	Lupo FSI
2003	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	Ferrari	360 Stradale
2005	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	Bugatti	Veyron 16.4

Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al alaşımından imal edilmiş bir süspansiyon yayı Şekil 3.20’de görülmektedir.



Şekil 3.20 : Ferrari Stradale 360 modelinde kullanılan titanyum alaşımı süspansiyon yayı [41].

3.3 Biyomedikal Sektöründe Titanyum

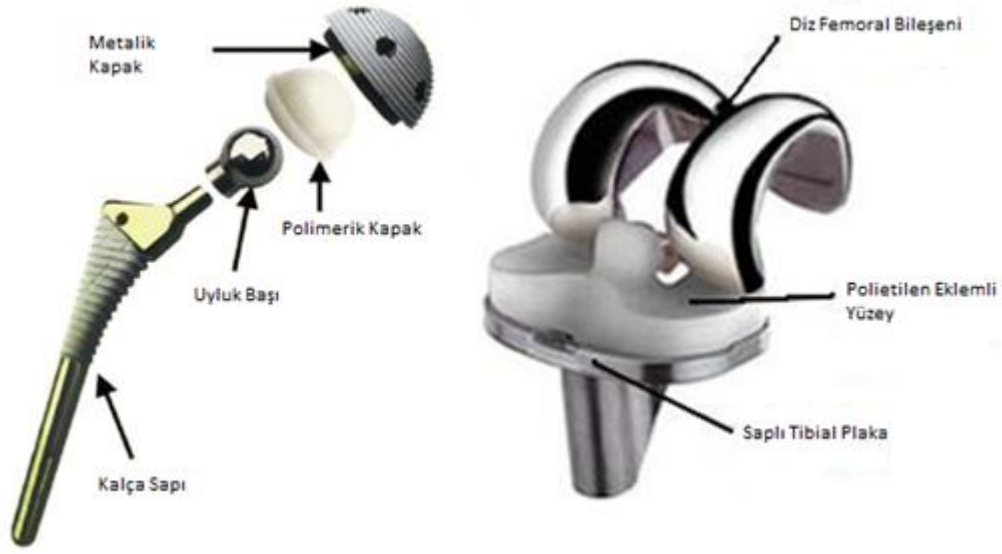
Biyomalzemelerden biyoyumlu olmaları, yüksek osseointegrasyon göstermeleri, iyi düzeyde mekanik özelliklere sahip olmaları, yüksek korozyon direncine sahip olmaları ve iyi düzeyde aşınma direncine sahip olmaları beklenmektedir. Biyoyumlu malzemeler insan vücudunda toksik etki göstermeyen, alerjik etki ve iltihaplanmaya neden olmayan malzemelerdir. Osseointegrasyon, implant malzemenin kemik ve diğer dokularla birleşebilme yeteneğini ifade eder. Mikro hareketler nedeniyle implant malzemesinin kemik ve diğer dokularla entegre olamaması durumunda implant işlevini yerine getiremez hale gelebilir [42].

Titanyum alaşımları üstün biyouyumlulukları, düşük yoğunlukları, elastik modülü, mekanik özellikleri, korozyon dirençleri ve osseointegrasyon özellikleri nedeniyle yapay kemik, eklem ve dental implant olarak kullanılmaktadırlar. Biyouyumluluk; bir malzemenin yüzeyinde koruyucu yarı iletken ya da yalıtkan, iyon akışını önleyen bir oksit tabakası oluşturabilme yeteneğinin bir sonucudur. Titanyumun yüzeyinde pasivasyon ya da tekrar pasivasyon süreci sırasında kendiliğinden oluşan ince koruyucu oksit tabakası, titanyumun biyouyumluluğunun ve korozyon dayanımının ana faktörüdür. Yorulma dayanımı ile Young Modülü'nin oranı olarak ifade edilen biyofonksiyonellik özelliğinde titanyum alaşımları diğer alaşımlara göre üstündür [42, 43].

Titanyum oksitlerin dielektrik katsayısı suya yakındır. Bu durum, insan dokularının titanyumu yabancı bir malzeme olarak algılamasının önüne geçer. Titanyum ve alaşımlarının korozyon direnci özellikle elik ile karşılaştırıldığında çok iyi düzeydedir. Hank tuz solüsyonu içerisinde çeliğin yüzey pasivasyonunun bozulması için gerekli bozulma voltajı 0,2V iken; Ti-6Al-4V alaşımının 2,0V, CP-Ti'un 2,4V'tur. Titanyum alaşımları vücut içerisinde pasifliğini kaybetmeyen malzemeler grubundadır. Ancak mekanik sebeplerle pasivasyonluğunu kaybetmesi durumunda tekrar pasive olması için geçmesi gereken süre Ti-6Al-4V alaşımı için 37-41 ms aralığındadır. Bu süre elik için 35-72000 ms aralığındadır [1, 43].

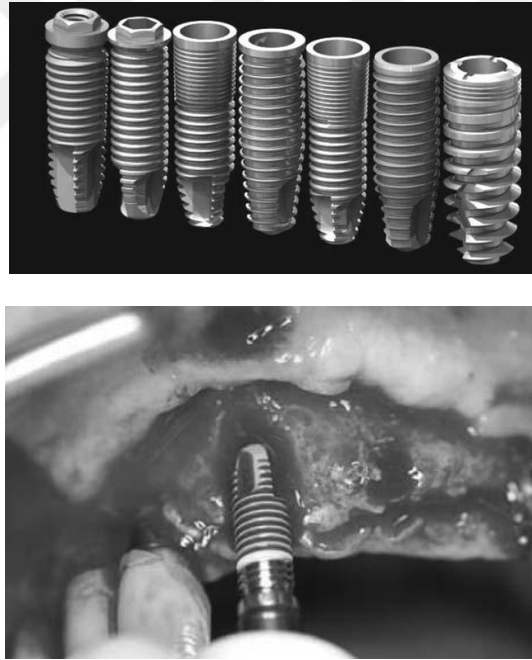
Titanyum ve alaşımları arasında biyomalzeme olarak en yaygın kullanılanlar CP-Ti ve Ti-6Al-4V alaşımıdır. Mekanik zelliklerinin daha sınırlı olması nedeniyle CP-Ti'un medikal uygulamaları dental implantlarla sınırlıdır. Ti-6Al-4V alaşımı ise kalça implantları, diz implantları, kemik çivi ve plakaları, yapay kalça eklemleri amacıyla kullanılmaktadır (şekil 3.21) [42].

CP-Ti ve Ti-6Al-4V alaşımına ek olarak vanadyum içermeyen Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr alaşımları da biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Diş implantlarında Ti-6Al-4V alaşımının kullanıldığı durumlarda vcoda vanadyum iyonlarının yayımının gerçekleşebildiğini belirten çalışmalar mevcuttur. Bu nedenle diş implantı olarak CP-Ti kullanımı daha yaygındır [44].



Şekil 3.21 : Yapay kalça eklemi (sol) ve diz implantı (sağ).

Titanyum diş implant örnekleri Şekil 3.22’de görülmektedir [44].



Şekil 3.22 : Diş implantı örnekleri [44].

3.4 Kimya ve Enerji Endüstrisinde Titanyum

Titanyum reaktif bir metal olmasına karşın oksijene karşı olan yüksek afinitesi ve bunun sonucunda yüzeyinde oluşan ince, koruyucu, kararlı titanyum oksit tabakası nedeniyle korozyon direnci yüksektir. Bu özelliği kimya endüstrisinde ve ağır korozyon koşulların olduğu enerji üretim tesislerinde titanyum alaşımlarının tercih

edilmesindeki önemli etmenlerdendir. Titanyumda su içeriği %1,5'ten az olan metil alkol ortamında stres korozyon çatlakları oluşabilmektedir. Buna karşın titanyum; asetik asit, nitrik asit, sitrik asit, formik asit, tartarik asit, tannik asit ve klorür ortamlarında kullanılabilir. 75°C sıcaklığa ve pH 12'ye kadar alkalın ortamlarda kullanımında bir sorun ile karşılaşmamaktadır. Bu tür ortamların bulunduğu basınç reaktörlerinde, borularda, tanklarda, karıştırıcılarda, ısı dönüştürücülerinde, arıtma kulelerinde, valflarda, pompalarda, kondansatörlerde titanyum kullanımı mevcuttur. Titanyum; nükleer enerji santrallerinde, jeotermal enerji tesislerinde, doğalgazlı ve kömürlü termik santrallerde, hidroenerji tesislerinde kullanım alanı bulmaktadır. Buhar türbinlerinin düşük basınçlı bölgesinde kullanmak üzere Ti-6Al-4V alaşımından üretilen paleler mevcuttur. Buhar türbinlerindeki rotor disklerinde de titanyum kullanımı mevcuttur. Grade 12 ve Grade 29 titanyum alaşımı ile Pd ya da Ru içeren titanyum alaşımları jeotermal enerji tesislerindeki kuyu başlarında kullanılmaktadır (Şekil 3.23) [1, 27, 37, 45, 46].

Titanyum, bakır gibi metallerin redüksiyon elektrolizi ve rafinasyon elektrolizi proseslerinde sülfürik asit çözeltisinde boyutsal olarak kararlı anot olarak kullanılabilir. Titanyum bazlı anotların kullanılması akım verimliliğini artırmakta ve elektrolit kirlenmesini azaltmaktadır [1].



Şekil 3.23 : Endonezya'da bulunan bir jeotermal tesisteki valf ve boruları içeren kuyu başı [45].

Titanyum ve paslanmaz çelikten imal edilmiş olan bir ısı dönüştürücüsü örneği Şekil 3.24'te görülmektedir.



Şekil 3.24 : Grade 12 titanyum alaşımı ve 2205 dubleks paslanmaz çelikten imal edilmiş ısı dönüştürücüsü [45].

Silindirik bir yapıya sahip olan, ısı transferi için kollar içeren, 10-12 MPa iç basınca maruz kalan nükleer reaktör gövdelerinde tipik olarak 400-450 MPa akma dayanımına sahip çelik malzeme kullanılmakla beraber, düşük ve orta kapasitedeki nükleer reaktör gövdelerinde titanyum alaşımlarının kullanılabilmesine yönelik çalışmalar mevcuttur. Nükleer reaktör gövdelerinde kullanılacak malzemelerden beklenen özellikler arasında iyi düzeyde mekanik özelliklerin ve korozyon dayanımının yanı sıra radyasyon gevrekliğine direnç de yer almaktadır. Ti-2Al-2,5Zr radyasyon gevrekliğine direnci yüksek olan bir alaşımdır. Nükleer reaktör gövdelerinin çalışma sıcaklığı 350°C civarlarındadır. Titanyum alaşımlarının termal stabilitesi Al eşdeğeri arttıkça azalmakta, Mo eşdeğeri arttıkça artmaktadır. Bu nedenle nükleer reaktör gövdelerinde kullanılacak titanyum alaşımının Al eş değeri düşük, Mo eş değeri yüksek bir alaşım olması termal stabilite açısından avantajlıdır. Bir nükleer enerji santralinin buhar türbininde kullanılan rotorun görüntüsü Şekil 3.25'te mevcuttur[46].



Şekil 3.25 : Nükleer enerji santralinin buhar türbininde kullanılan rotor [46].

Nükleer enerji santrallerinin buhar türbini kondansatörlerinde de titanyum alaşımları kullanımı mevcuttur. Kaynaklı Ø28mm x 0,5mm x 12000mm boyutlarındaki CP-Ti (Grade 2) malzemesinden borulardan ve büyük boyutlu çelik-titanyum bimetal plakalardan patlama kaynağı ile elde edilmiş olan Şekil 3.26’da gösterilen buhar türbini kondansatörleri Rusya’daki Rostov Nükleer Enerji Santrali’nde ve Balakovo Nükleer Enerji Santrali’nde kullanılmaktadır [46].



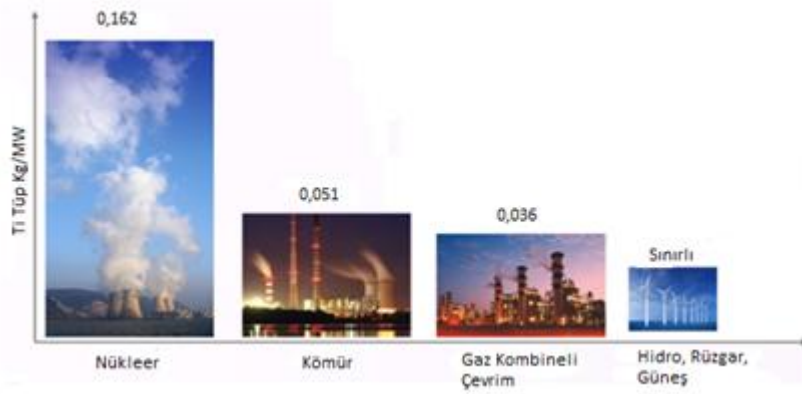
Şekil 3.26 : Rostov ve Balakovo nükleer enerji santrallerinde kullanılan buhar türbini kondansatör modülleri.

Nükleer enerji santrallerinin çalışmasını durduran ülkeler olmasına karşın, yeni nükleer enerji tesislerini kuran ülke sayısı artmaktadır (Şekil 3.27). Bu durum ve nükleer enerji tesislerinde titanyum kullanım oranının arttığı göz önüne alındığında yakın gelecekte de titanyumun nükleer enerji sektöründeki öneminin artacağı öngörüsünde bulunmak yanlış olmayacaktır.

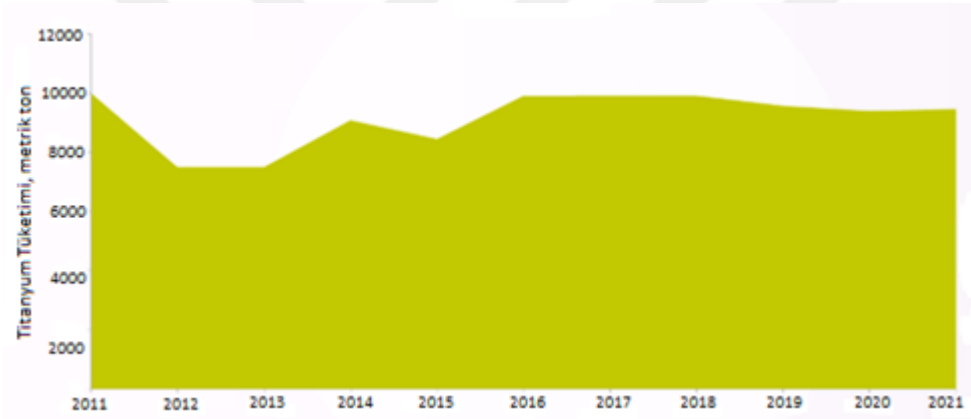


Şekil 3.27 : Dünya’daki nükleer enerji santrali programları [37].

2016 verilerine göre enerji sektöründe titanyum kullanımı Şekil 3.28’de, 2017 ve sonrası tahmini olmak üzere yıllara göre titanyum tüketimi Şekil 3.29’da verilmiştir.



Şekil 3.28 : Enerji sektöründe titanyum kullanımı [37].



Şekil 3.29 : Enerji sektöründe yıllara göre titanyum kullanımı (2017 ve sonrası tahminidir) [37].

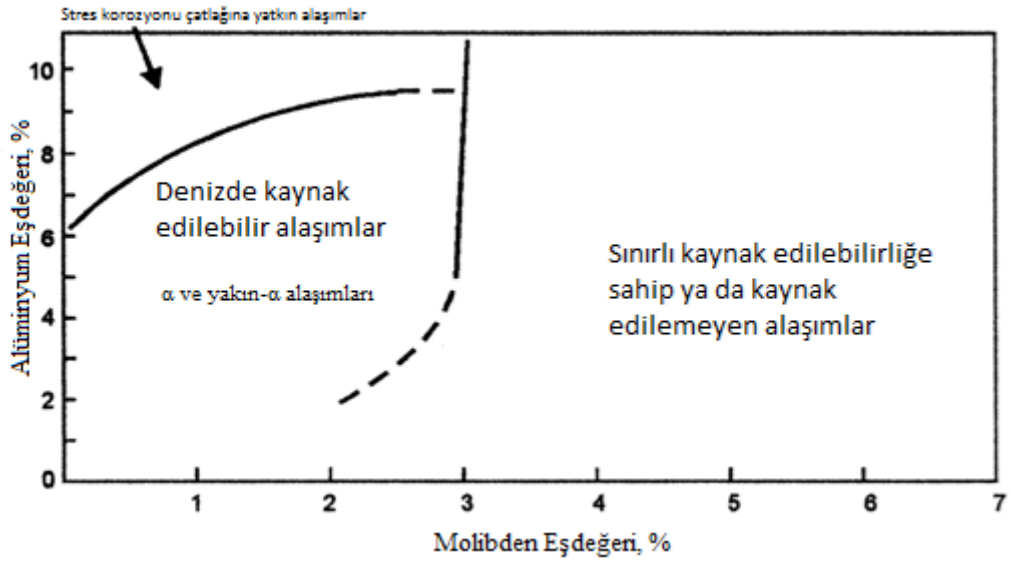
3.5 Denizcilik ve Kıyı Ötesi Uygulamalarda Titanyum

Açık denizlerde petrol ve H_2S gibi yüksek miktarda asidik gazlar da içeren doğal gaz çıkarma amaçlı kıyı ötesi uygulamalarda sondaj ekipmanlarında kullanılacak malzemelerden;

- Dalga hareketleri, bazı bölgelerdeki sismik aktiviteler ve büyük buz kütlelerinden kaynaklanan basınç gibi statik ve dinamik yüklere dayanım göstermeleri,
- Çıkarılan petrol ve asidik doğal gaz kaynaklı korozyon koşullarına dayanım göstermeleri,

- Düşük atmosferik sıcaklıkta çalışabilmeleri,
- Kaynak sonrası ısıl işlem olmaksızın deniz ortamında tamir edilebilme yeteneği göstermeleri,
- Servis ömürlerinin uzun olması,

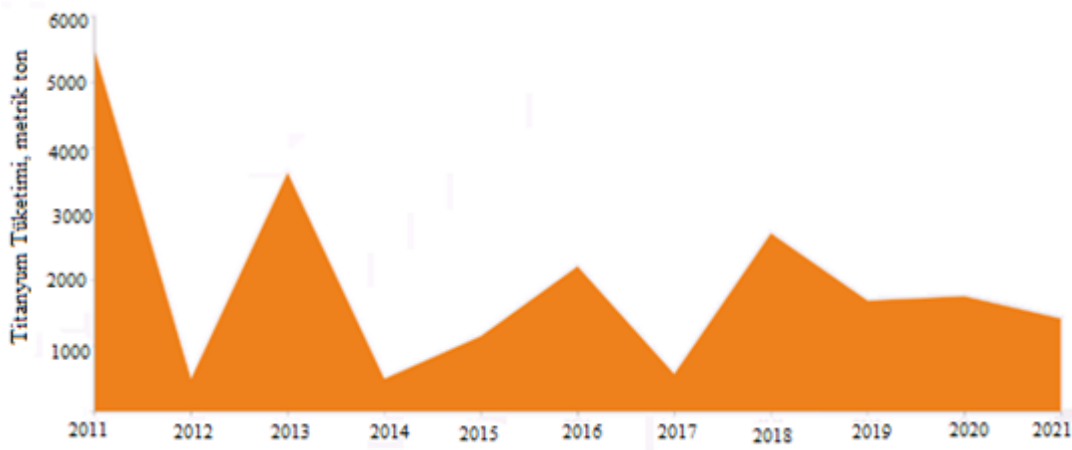
beklenen özelliklerdendir. Titanyumun petrol ve asidik özellikteki doğal gaz ile temasında gösterdiği yüksek korozyon direnci, statik ve dinamik yükler altındaki mukavemeti, -50°C gibi düşük sıcaklıklara dayanımı, erozyon dayanımı titanyumu kıyı ötesi uygulamalar için uygun bir malzeme olarak ön plana çıkarmaktadır. Sondaj işlemleri için kullanılan çelik boruların servis ömrü 1,2-2 yıl; bakır-nikel bazlı alaşımların 6-8 yıl kadarken titanyum ekipmanların ömrü 40 yılı aşmaktadır. Titanyum; derin sulardaki sondaj borularında, pompalarda, filtrelerde, ısı dönüştürücülerinde, platform gövdelerinde kullanım alanı bulmaktadır. Ti-6Al-4V (Grade 5) ve bu alaşımın azot ve oksijen içeriği daha az olan Ti-6Al-4V ELI (Grade 23) alaşımları kıyı ötesi uygulamalarda en yaygın kullanılan alaşımlardır. Titanyum alaşımındaki alüminyum eş değerinin sınırlandırılması stres korozyonu çatlaklarının önemli ölçüde önüne geçilmesini sağlamaktadır. Alüminyum ve molibden eş değerlerine göre titanyum alaşımlarının stres korozyonu ve kaynak edilebilirlik özellikleri Şekil 3.30'da gösterilmiştir [47].



Şekil 3.30 : Alüminyum ve molibden eş değerlerine göre titanyum alaşımlarının stres korozyonu ve kaynak edilebilirlik özellikleri.

3.6 Tuz Giderme Tesislerinde Titanyum

Günümüzde içme suyu sıkıntısı önemli sorunlardan birisidir. Özellikle Orta Doğu ve Arap ülkelerinde bu sorunu aşmak üzere deniz suyundan içme suyu elde etmeye yönelik tuz giderme tesisleri bulunmaktadır. Günümüzde içme suyu elde etmeye yönelik prosesler ayrıştırma yöntemine göre temelde ikiye ayrılmaktadır. Bunlar “termal prosesler” ve “membranlı prosesler”dir. Termal proseslerde, deniz suyu buharlaştırılarak sonrasında yoğunlaştırılır. Bu distilasyon işlemi neticesinde içilebilir su elde edilir. Membranlı proseslerde ise yarı geçirgen membranlar kullanılarak ters osmoz prensibi ile tuz giderme yapılarak içilebilir su elde edilmektedir. Membranlı proseslerde titanyum kullanımı yok denecek düzeydedir. Termal proseslerde ise 0,4 - 1,3 mm et kalınlığına sahip buharlaştırma ve yoğunlaştırma tüplerinde CP Ti kullanımı mevcuttur. Gerek korozyon direnci gerekse erozyon dayanımı nedeniyle termal proseslerde titanyum kendisine kullanım alanı bulmaktadır. İçme suyu eldesine yönelik tuz giderme proseslerinde teknoloji, membranlı prosesler lehine gelişmektedir. Termal proseslerin kullanımı membranlı proseslere göre azalmaktadır. Tuz giderme sektöründe yıllara göre titanyum kullanım miktarı 2017 ve sonrası tahmini olmak üzere Şekil 3.31’de verilmiştir [1, 37, 48].



Şekil 3.31 : Tuz giderme tesislerinde yıllara göre titanyum kullanım miktarı [37].

3.7 Titanyumun Diğer Kullanım Alanları

Titanyum hafif olması, korozyon direnci, mukavemeti gibi özelliklerinin yanı sıra toksik özellik göstermemesi ve estetik görünümü sayesinde tüketim ürünleri marketinde de kendisine kullanım alanı bulmaktadır. Gözlük çerçevelerinde, kol saatlerinde, piercing ve benzeri takılarda, golf sopalarında (Şekil 3.32), beyzbol

sopalarında, tenis ve badminton racketlerinde, bilardo istekalarında, sualtı dalış ekipmanları gibi deniz suyuna maruz kalan ekipmanlarda, bisikletlerde (Şekil 3.33), tekerlekli sandalyelerde, dağcılık ve doğa yürüyüşlerinde kullanılan zincir baklası, kanca ve mandal gibi ekipmanlarda, buz baltalarında, buz vidalarında, buz pateni palelerinde, bobsled kızaklarında, at nallarında, jokey ve Amerikan futbolu oyuncularının kullandığı kasklarda, oltalarda, bıçaklarda, mutfak eşyalarında, pikolo flütlerde, bateri davullarında (Şekil 3.34), kamera gövdelerinde, cep telefonu gövdelerinde ve dizüstü bilgisayar kasalarında titanyum ve alaşımları kullanım alanı bulmaktadır [1, 27, 49].



Şekil 3.32 : Ti-6Al-4V golf sopası başı [1]

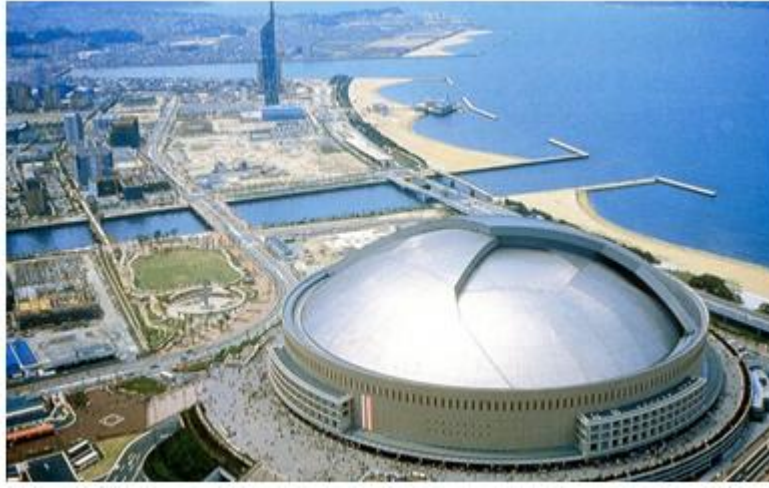


Şekil 3.33 : Ti-6Al-4V bisiklet çerçevesi [1].



Şekil 3.34 : Titanyum davul [1].

Titanyum mimari amaçlarla da kullanılmaktadır. Titanyum, Japonya’da çatı inşaat malzemesi olarak 1970’lerde kullanılmaya başlanmıştır. Sonrasında bina dış ve iç kaplamalarında kullanımı artmıştır. 1993 yılında açılmış olan Japonya’daki Fukuoka Dome beyzbol stadyumunun açılır-kapanır özellikteki çatısı 3 mm kalınlığındaki CP Ti ile kaplıdır (Şekil 3.35). 1997 yılında açılmış olan, 0,35 mm kalınlığında CP Ti panellerle kaplanmış İspanya Bilbao’daki Guggenheim Müzesi estetik bir görünüme sahiptir (Şekil 3.36). Müzede 60 ton kadar titanyum kullanılmıştır. CP Ti düşük termal genleşme katsayısı ve ısı iletkenliğe sahiptir. Bu durum termal stresleri minimize ederken enerji verimliliği de sağlamaktadır. Ayrıca atmosferik korozyona olan direnci de minimum bakım gereklilikleri ile uzun süreli bir kullanım imkanı sunmaktadır [1, 27, 50, 51, 52, 53].



Şekil 3.35 : Japonya’daki çatısı CP Ti kaplı Fukuoka Dome stadyumu [53].

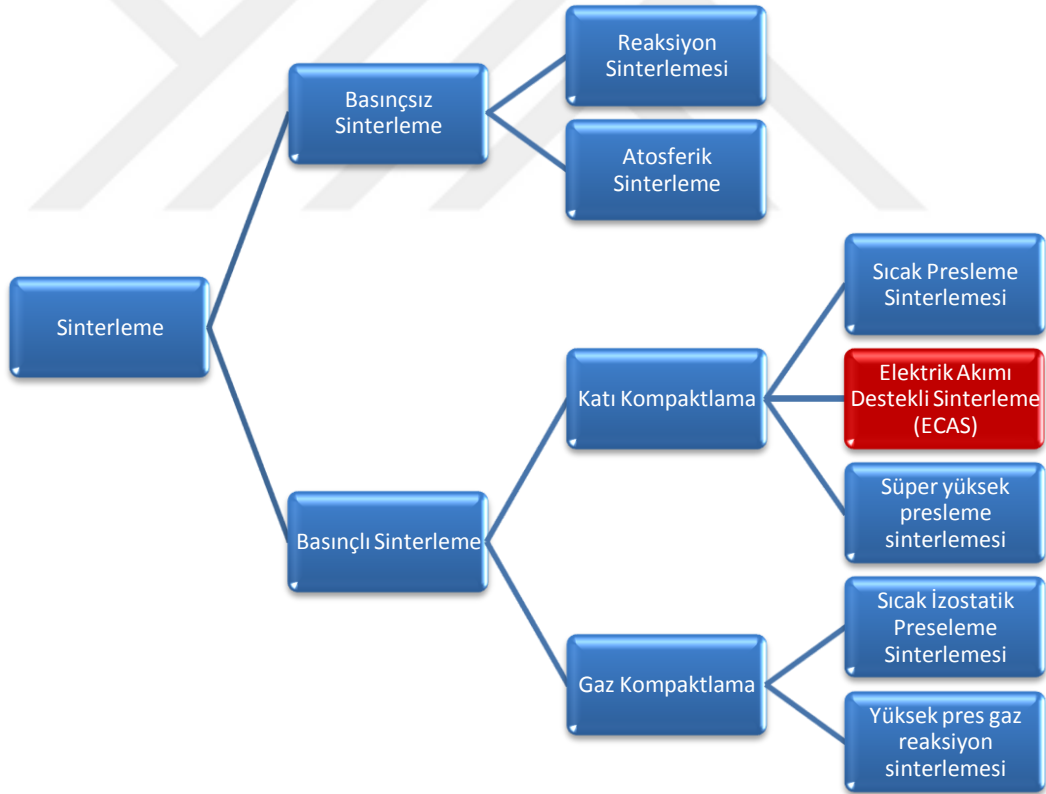


Şekil 3.36 : İspanya Bilbao’daki CP Ti kaplı Guggenheim Müzesi [52]

4. SPARK PLAZMA SİNERLEME

Spark plazma sinterleme yöntemi; düşük voltajlı, eş eksenli basınç altında, atımlı doğru elektrik akımının uygulandığı Elektrik Akımı Aktivasyonlu/Destekli Sinterleme (ECAS) tekniklerinden biridir. Atımlı (puls) Elektrik Akım Sinterlemesi (PECS) ve Alan Destekli Sinterleme tekniği (FAST) isimleri ile de bilinmektedir [54, 55, 56, 57].

ECAS, basınçlı sinterleme tekniklerinden katı sıkıştırma kategorisinedahil olan bir sinterlemeyöntemidir (Şekil 4.1). Mekanik basınç ile birlikte elektriksel alan kullanılarak partiküller arası birleşme ve kompaktlaştırma sağlanır [58].



Şekil 4.1 : Sinterleme tekniklerinin sınıflandırılması ve ECAS [58].

ECAS; deşarj süresine göre, hızlı ve ultra hızlı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Deşarj süresi 0,1 saniyeden büyük olan ECAS prosesler, hızlı ECAS olarak sınıflandırılmaktadır. Deşarj süresi 0,1 saniye ve daha düşük olan ECAS prosesler,

ultra hızlı ECAS olarak sınıflandırılmaktadır. Sınıflandırmanın akım dalga formuna, akım yoğunluğuna, elektrik atım (puls) frekansına göre de yapılması mümkündür (Şekil 4.2) [57].

Tipik akım dalga biçimi	Prosesin kısaltmaları	Frekans, Puls enerjisi, Deşarj süresi	Patent sahibi, yıl	Sinterlenen Malzemeler
Akım yoğunluğu < 1 kA/cm ²				
Hızlı ECAS	Deşarj Süresi > 0,1 sn RS Direnç Sinterlemesi	Akım Zaman dc akım, N/A, > 0,1 sn	Bloxam, 1906	Elektriksel olarak iletkenler ve yalıtkanlar (metaller, seramikler, kompozitler, polimerler)
PECS Atımlı Elektrik Akımı Sinterlemesi	EDS SDS, PECS SPS, PAS P ³ C	10 ² -10 ⁴ Hz ~10 J > 0,1 sn	Inoue, 1966-1967	
Akım yoğunluğu > 10 kA/cm ²				
Ultra Hızlı ECAS	Deşarj Süresi < 0,1 sn Ultra Hızlı ECAS	Akım Zaman Tek atımlı, 1-100 Hz, Yaklaşık 10 kJ, < 0,1 sn	Taylor, 1932-1933	Elektriksel olarak iletkenler (metaller, sermetler)

Şekil 4.2 : ECAS proseslerinin sınıflandırılması[57].

Spark plazma sinterleme prosesi ile tek bir adımda yeni bileşiklerin sentezlenmesi veya yoğunlaştırılması mümkün olmaktadır. Spark plazma sinterleme prosesi, sıcak presleme prosesine benzer olmakla beraber ısıtmanın oluşturulması ve sinterlenen malzemeye iletilmesi açısından farklılık göstermektedir. SPS tekniğinde, bir güç kaynağı vasıtasıyla uygulanan elektrik akımı ile hızlı ve efektif bir şekilde ısı elde edilmektedir. Sinterlenecek tozun elektriksel olarak iletken olması durumunda, enerji doğrudan numune içerisinde dağılır. Sinterlenecek olan toz elektriksel olarak iletken değil ise, iletken olan kalıp kullanılması gereklidir. Bu durumda Joule ısıtması ile ısı oluşmakta ve iletim yoluyla toz malzemeye aktarılmaktadır. Sağlanan bu direkt ısıtma ile yüksek ısıtma hızlarıyla proses gerçekleştirilebilmektedir [26,27, 28].

Atımlı akım; metalik iletken içerisinde geçirildiğinde, iletken malzemenin sıcaklığı artar. Bu sıcaklık artışı, Joule ısıtma etkisi olarak tanımlanmaktadır. Joule ısıtma etkisi neticesinde sıcaklık artışı alttaki (4.1) formülünde verilmiştir:

$$\Delta T = \frac{\rho j^2 t}{cd} \quad (4.1) [59, 60]$$

Formülde;

ΔT : Sıcaklık artışı (K)

ρ : Elektriksel direnç ($\Omega.m$)

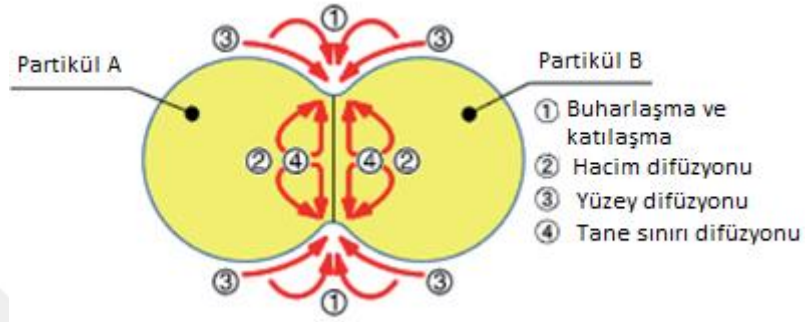
j : Akım yoğunluğu (A/m^2)

t: Atımlı akımın uygulandığı süre (sn)

c: Spesifik ısı kapasitesi (J/kg/K)

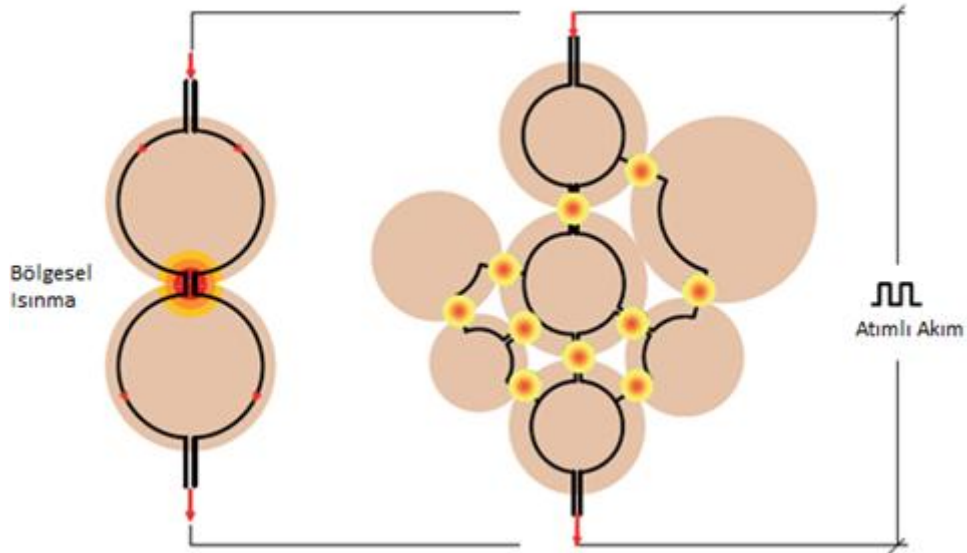
d: Akımın içerisinde geçirildiği malzemenin yoğunluğu (kg/m^3)

Sinterleme sırasında malzeme transferi buharlaşma ve katılaşma, hacimsel difüzyon, yüzeysel difüzyon ve tane sınırları difüzyonu yollarıyla gerçekleşmektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 : Sinterleme sırasında malzeme transferi.

SPS tekniğinde, ısı sadece kompakt haldeki toza makroskopik düzeyde homojen bir şekilde hacimsel olarak dağılmakla kalmaz; aynı zamanda mikroskopik düzeyde de toz parçiküllerinin temas noktalarında dağılır (Şekil 4.4). Böylece sinterlenme daha hızlı gerçekleşmektedir [56].



Şekil 4.4 : SPS'te ısı dağılımı.

SPS sistemleri; operasyon kolaylığı, yüksek sinterleme hızı, yüksek tekrarlanabilirlik, güvenlik ve güvenilirlik gibi yönleriyle sıcak presleme, sıcak

izostatik (HIP) ya da atmosferik fırınlarda gerçekleştirilen geleneksel sinterleme yöntemlerine göre üstünlüklere sahiptir [56].

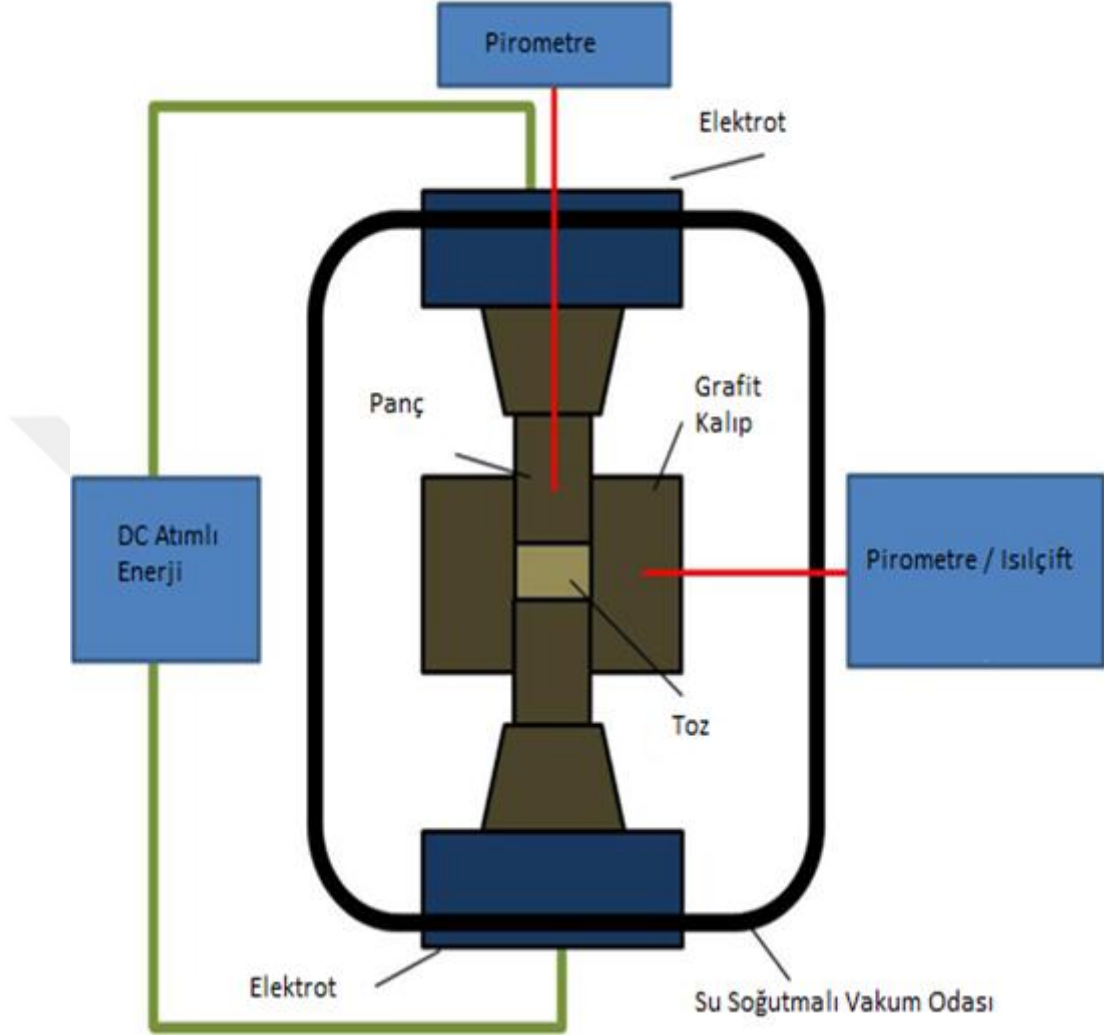
4.1 SPS Yapısı

SPS sistemi şu ana bileşenlerden oluşmaktadır:

- Dikey ekseninde basınçlandırma ünitesi
- Su soğutmalı vakum odası
- Atmosfer kontrolleri
- Vakum boşaltma birimi
- Atımlı doğru akım üreticisi
- SPS kontrol birimi

Aynı zamanda elektrik devresi olarak da işlev gören mekanik yükleme (basınçlandırma) sistemi atmosfer kontrollü ortamda bulunmaktadır. Toz malzemeler kalıp ile panç arasına yerleştirilmekte ve elektrotlar arasında tutulmaktadır. Ekipmanlarda kullanılan elektriksel iletkenliği yüksek malzemeler sayesinde, 10 V gibi düşük voltaj değerleri ile 1-10 kA seviyelerinde yüksek akım elde etmek ve böylece efektif Joule ısıyı yaratmak mümkün olmaktadır. İletken olmayan tozlar kullanılsa dahi ısı hızlı ve efektif bir şekilde numuneye transfer edilebilmektedir. SPS yönteminde tipik atım (puls) süresi birkaç milisaniye düzeyindedir. Kalıp ve pançların kompakt geometrisi sayesinde, numune geometrisine, termal ve elektriksel özelliklerine ve elektrik güç kaynağına da bağlı olarak 1000°C/dk'ya kadar yüksek ısıtma hızları ile sinterleme süresini ve enerji maliyetini azaltmak mümkün olmaktadır. Bu yüksek ısıtma hızları sayesinde proses süresi numune malzemesine, numune boyutlarına ve ekipman kapasitesine de bağlı olarak birkaç dakika sürmektedir. 150°C/dk düzeyindeki standart soğutma hızlarına ek olarak gaz akışı ile soğutmanın sağlanması ile 400°C/dk soğutma hızlarına da çıkılabilmektedir. Proses vakum altında ya da koruyucu gaz atmosferi altında gerçekleştirilebilmektedir. Yük, 50-250 kN civarlarında olabilmektedir. Isıtılan kalıp ve pançlar su soğutmalı bir oda içerisinde bulunmaktadır. Sıcaklık kontrolü için termal çiftler ya da pirometreler kullanılmaktadır. SPS proses çevrimi genellikle sıcaklık ölçümü ile kontrol edilmekle beraber güç, akım ya da yer değişim ile de

kontrol edilebilmektedir. Standart grafit ekipmanların kullanılmasıyla 2400°C sıcaklığa çıkmak mümkündür. Tipik bir SPS cihazının yapısı Şekil 4.5'te gösterilmiştir [54, 56].

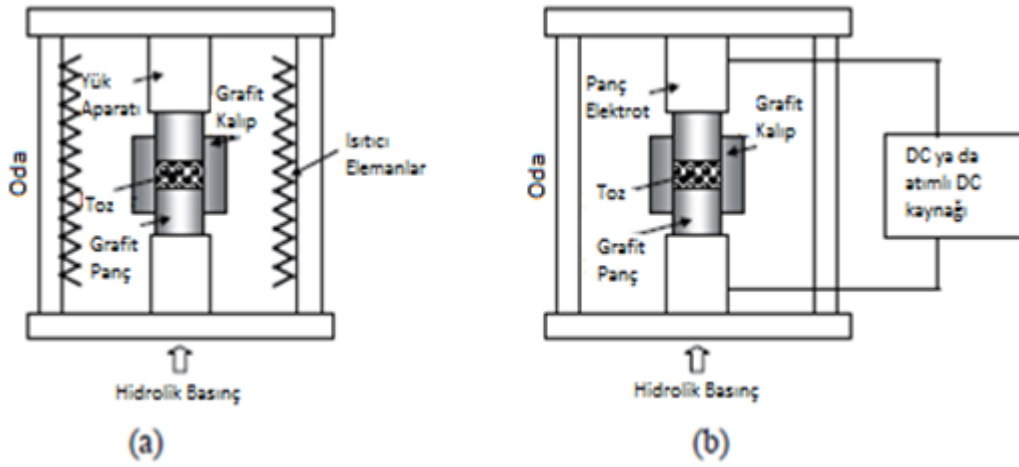


Şekil 4.5 : SPS yapısı.

Geleneksel sıcak presleme (HP) tekniğinde; toz konteynırı, konteynırın dışındaki ısıtma unsurları tarafından radyasyon yoluyla ve inert gazlar tarafından konveksiyon yoluyla ısıtılır (Şekil 4.6). Konteynır içindeki tozlar da, konteynırdan iletilen ısı ile ısınmaktadır. Bu durum ısınma hızının yavaş olmasına ve sürecin saatler almasına neden olmaktadır. Ayrıca süreç sırasında ısı kaybı yüksek olmaktadır [56].

SPS prosesinde homojen bir sinterleme sağlayabilmek için, numune içerisindeki sıcaklık gradyanının minimum olması gereklidir. Numunedeki sıcaklık dağılımını etkileyen en önemli parametreler numune malzemesinin elektriksel iletkenliği, kalıp duvar kalınlığı ve grafit kağıt kullanımındır. Grafit kağıt kullanımı, grafit kalıp ile

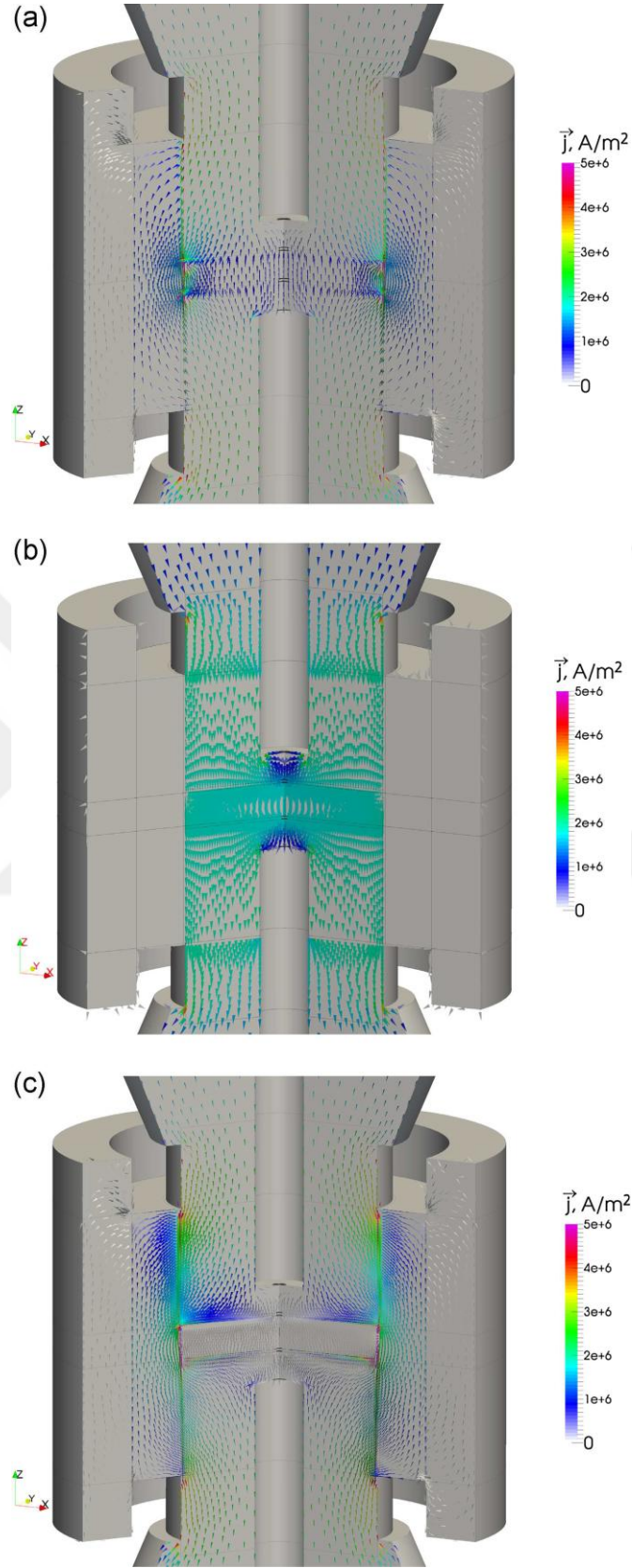
numunenin doğrudan temasını önler. Kalıp ile numune arasında elektriksel teması garanti altına almış olur [56].



Şekil 4.6 : (a) Sıcak presleme ve (b) SPS düzeneklerinin karşılaştırılması.

SPS tekniğinde numunenin mi direkt olarak ısıtılacağı yoksa kalıbın mı ısıtılıp numunenin kalıp tarafından ısınmasının sağlanacağı kararı, kalıp bileşenlerinin ve numune malzemesinin elektriksel direncine bağlıdır. Elektriksel olarak iletken numunelerin sinterlenmesinde en iyi sonuç, elektriksel olarak yalıtkan bir kalıp kullanılması ile elde edilmektedir. Bunun nedeni, akımın numune malzemesinin içerisinden gitmeye zorlanması ve bunun neticesinde de mümkün olan en yüksek akım yoğunluğunun elde edilebilmesidir. İletken olmayan malzemelerin sinterlenmesinde geleneksel sıcak presleme tekniğinde olduğu gibi bir ısı paterni yaratmak gereklidir. Bunun için iletken bir kalıp malzemesi kullanılmalıdır (Şekil 4.7) [54].

Biri elektriksel olarak iletken, diğeri ise yalıtkan özellikte olan iki malzeme ile kompozit malzeme eldesine yönelik yapılan SPS prosesinde, proses sırasında numunenin direncindeki değişiklik akım ve sıcaklık dağılımını etkilemektedir. Kompozit toz, sinterlenmeye başladığında elektrik kalıp içerisinden Şekil 4.7-c'deki gibi akar. Numune içerisinde, elektriğin akabileceği ilk yolların oluşması ile beraber, elektrik numune içerisinden Şekil 4.7-a'daki gibi akmaya başlar. Tam yoğunluğa ulaşmadan kısa süre zaman öncesinde, elektriksel direnç çok düşük seviyelere düşebilir ve numune Şekil 4.7-b'deki gibi akım yutucu gibi davranabilir [54].



Şekil 4.7 : SPS prosesinde elektrik akımı a) iletken toz numune ve iletken kalıp, b) iletken toz numune ve yalıtkan kalıp, c) iletken olmayan toz numune ve iletken kalıp [54].

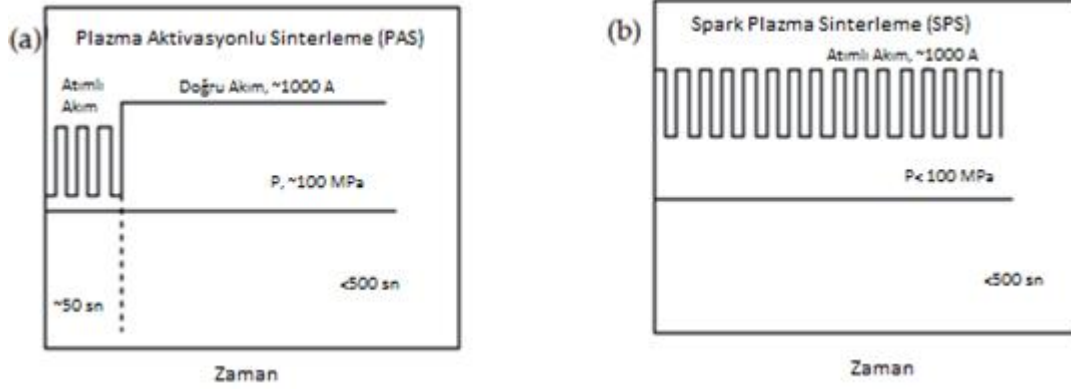
4.2 Tarihçe

ECAS teknolojisinin bilinen ilk uygulaması 1906 yılında Arthur George Bloxham tarafından, endüstriyel boyutta akkor lamba üretimine yönelik yapmış olduğu çalışmadır. Bloxam çalışmasında tungsten ya da molibden partikülleri içeren filamanı vakum ortamında, filamandan doğru akım geçirerek, basınç uygulamadan sinterlemiştir [57]. Sinterleme prosesinde harici elektrik akımının uygulandığı bir diğer öncü çalışma 1933 yılında George Taylor tarafından sert metallerin eş zamanlı olarak preslenmesi ve sinterlenmesine yönelik yaptığı çalışmadır. Taylor çalışmasında %97-80 oranında tungsten karbür ve % 3-20 oranında kobalt gibi bağlayıcı metal partiküllerinden oluşan tozun sinterleme sıcaklığına ısıtılması için elektrik akımı uygulamıştır [56, 61]. 1944 yılında Cramer bakır, pirinç, alüminyum ve bronz malzemelerin spot kaynağı makinesi kullanarak konsolide edilmesini sağlayan direnç sinterleme yönteminin patentini almıştır [56, 62]. 1966 yılında Inoue; erime noktası düşük olan bizmut, kadmiyum, kalay gibi metallerin sinterlenmesinin başlangıç aşamasında ve erime noktası yüksek olan krom, molibden, tungsten gibi metallerin sinterlenmesinin ilerleyen aşamalarında atımlı akımın yoğunlaşma için efektif olduğunu ileri sürmüştür [56, 63]. Bahsi geçen bu çalışmalarda, elektriksel olarak iletken olan tozlar, elektrik akımı neticesinde Joule etkisi ile ısıtılmıştır. ECAS teknolojisinin tarihsel gelişimindeki ilk dönem çalışmalar Çizelge 4.1’de özetlenmiştir [57].

1960’lı yıllarda Japonya’da olgunlaştırılan SPS teknolojisi, 1968 yılında teknoloji transferi ile Lockheed Missile Corporation’a aktararak berilyum ve titanyum alaşımlarının sinterlenmesinde kullanılmıştır. Ancak bu haliyle tekrarlanabilirlik ve kitlesel üretim açısından sorunlar ile karşılaşmıştır. Modern haliyle 1989 yılında Japonya’da Sumitomo Coal Mining Co, Ltd. firması ilk ticari plazma aktivasyonlu sinterleme (PAS) ve SPS cihazını geliştirmiştir. Cihazda kullanılan pançlar ve kalıplar grafit malzemeden imal edilmiştir. PAS prosesinde, kısa bir süre için atımlı doğru akım uygulanmakta, prosesin geri kalanında ise sabit doğru akım uygulanmaktadır (Şekil 4.8) [56, 64].

Çizelge 4.1 : ECAS teknolojisinin ilk dönem çalışmaları

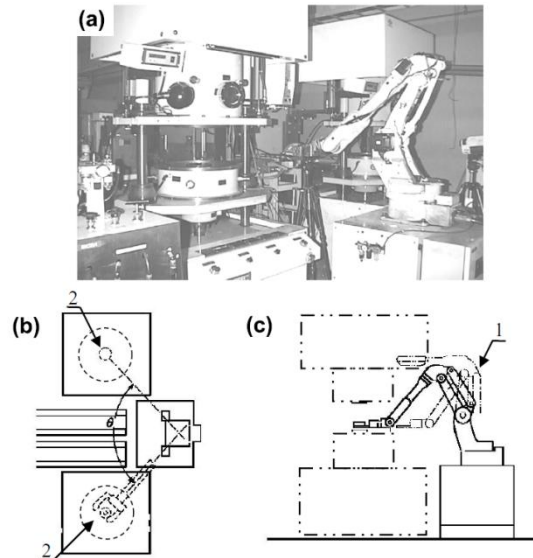
Buluşu yapan, Yıl	Proses koşulları	Basınç	Voltaj	Akım	Sıcaklık	Deşarj Süresi	Oda Atmosferi	Sinterlenen Malzeme
Bloxam, 1906	Numuneden akım geçişi işe basınçsız sinterleme	0	Bilgi yok	Bilgi yok	Bilgi yok	Bilgi yok	Vakum	Endüstriyel ölçekte W ve Mo lamba filamanları
Weintraub, 1913	Basınçlı ve akımlı sinterleme	Bilgi yok	110V	Bilgi yok	~2000°C	Bilgi yok	Vakum	W, karbürler ve nitrürler
Davis, 1927	Silika kalıp ve çelik panç (Su soğutmalı)	Bilgi yok	Bilgi yok	Bilgi yok	1000°C	<5dk	Vakum	Refrakter malzemeler
Sherwood, 1931, 1933	Metalik panç ve kalıp	30/300 MPa	Bilgi yok	Bilgi yok	Bilgi yok	30-120 sn	İnert / Redükleyici	%89 Cu, %10 Sn, %1 stearik asit içeren yağsız rulman malzemesi
Taylor, 1932, 1933	Grafit ya da silika kalıp, çelik panç	~100 MPa	Bilgi yok	Bilgi yok	1000°C	1-2,5 sn	Vakum	%80-97 WC ve %20-3 C
Hoyt, 1932	Grafit kalıp	7MPa	Bilgi yok	Bilgi yok	1300 - 1450°C	Birkaç dk	İnert / Redükleyici	%87 WC ve %13 Co
Thomson Ltd., 1935	Grafit kalıp, grafit ya da Mo piston	Bilgi yok	Bilgi yok	Bilgi yok	1000°C	<30 sn	Bilgi yok	%10-20 elmas, %3-20 Co ve WC içeren taşlama çarkı
Kratky, 1937	Grafit kalıp, W panç	Darbe yükü	4V	800A	Bilgi yok	Birkaç dk	Vakum	WC sermetleri gibi sert malzemeler
Wiley, 1937, 1938	Spot kaynak makinesi, grafit kalıp, Mo panç	70 MPa	Bilgi yok	Bilgi yok	Bilgi yok	>4dk	Hava	Elmas gömülü aşındırma takımı, WC ve Ni ya da Co
Engle, 1940	İçeriden ve dışarıdan hibrit ısıtma, homojen sıcaklık dağılımı, grafit kalıp ve panç	Bilgi yok	3-12 V	>3000A	>1350°C	Bilgi yok	Kontrollü	Sermet
Cremer, 1944	Metalik panç, elektriksel olarak yalıtılmış kalıp	150-350 MPa	5-20 V	Tekrarlı 20kA (puls)	Bilgi yok	1/30 sn	Hava	Cu, Au, Al ve diğer metaller
Ross, 1945	Otomatik sinterleme makinesi, metalik panç	>500 MPa	Bilgi yok	Bilgi yok	Bilgi yok	Bilgi yok	Hava	Çelik, sermet



Şekil 4.8 : PAS ve SPS tekniklerinin karşılaştırılması a) PAS prosesi, b) SPS prosesi.

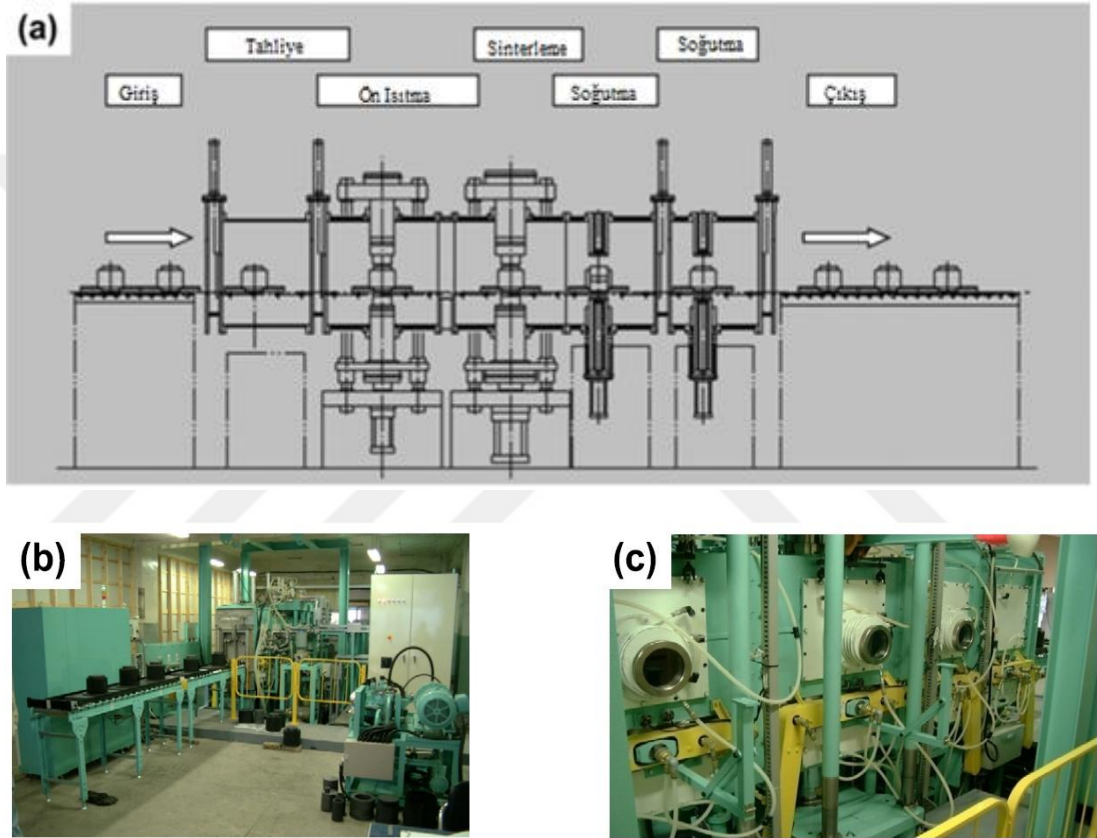
Sumitomo firması tarafından ilk ticari SPS cihazının geliştirilmesi sonrasında Almanya’da FCT Systeme GmbH ve ABD’de Thermal Technology LLC Inc. firmaları doğru akımla çalışan SPS cihazları üretimine başlamıştır. Doğru akımla çalışan SPS cihazlarına ek olarak, 1953 yılında alternatif akım ile çalışan ve elmas kompozit ve sert metal endüstrisinde kullanılmakta olan SPS cihazı üretimi Almanya’da Dr Fritsch GmbH firması tarafından üretilmiştir [54].

SPS sistemi ile ilgili son dönem çalışmalar SPS prosesinin otomatik hale getirilmesine yönelik olmuştur. Buna yönelik olarak çok başlı SPS sitemi (Şekil 4.9), tünel tipi SPS sistemi (Şekil 4.10), döner tablalı SPS sistemi (Şekil 4.11) ve mekik tipi SPS sistemi geliştirilmiş SPS sistemleridir [57].



Şekil 4.9 : Çok başlı SPS sistemi a) Tam otomatik çok başlı SPS sistemi, b-c) çok başlı SPS sistemine otomatik robot entegrasyonu, 1) Robot kol, 2) Robot kol yardımıyla kalıba toz malzemenin yüklenmesi ve numunenin kalıptan çıkarılması [57].

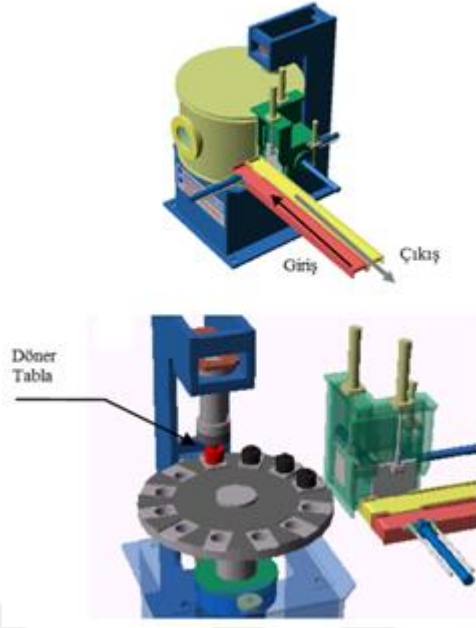
2002 yılında Tokita tarafından tam otomatik tünel tipi SPS sisteminin patenti alınmıştır. Bu sistemde toz kalıba otomatik olarak yüklenmekte, toz otomatik olarak sinterlenmektedir. Farklı toz malzemelerin otomatik olarak yüklenebilmesi katmanlı olarak fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin üretimine imkan sağlamaktadır [57]. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler (FGM); malzeme hacmi boyunca kimyasal kompozisyon, mikroyapı veya porozite özellikleri bakımından farklılık gösteren malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Sinterleme, fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin üretimi için kullanılan tekniklerden biridir [65].



şekil 4.10 : a) Tünel tipi SPS sistemi yapısı, b) tünel tipi SPS sistemi girişi, c) n ısıtma, sinterleme ve soğutma birimleri [57].

2002 yılında Tokita ve Nakagawa tarafından döner tablalı SPS sisteminin (şekil 4.11) patenti alınmıştır. Bu sistemde şekil 4.11’de görünen döner tabla üzerindeki kalıplar toz malzeme ile doldurulmakta ve sinterlenmektedir [57].

2004 yılında otomatik mekik tipi SPS cihazı ile birlikte düşük erime noktasına sahip metalik bileşenlerin koruyucu atmosfer olmadan sürekli üretimine olanak sağlanmıştır [57].



Şekil 4.11 : Döner tablalı SPS sistemi [57].

4.3 SPS Prosesinde Sinterleme Mekanizması

SPS prosesinde sinterlenme şu 3 ana etmen ile gerçekleşmektedir: Mekanik etki, termal etki ve elektriksel etki.

Daha önce de belirtildiği üzere sinterleme proseslerinde elektrik akımı kullanılması yeni bir teknik olmamakla beraber; elektriksel, mekanik ve termal etkilerden oluşan kompleks SPS mekanizması tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Özellikle SPS sürecindeki atımlı elektrik akımının etkileri tam olarak bilinmemektedir. Süreç sırasında atımlı elektrik akımının bir sonucu olarak spark oluşup oluşmadığı ile ilgili değişik görüşler mevcuttur. Bir görüşe göre, SPS sırasında oluşan spark ile sinterlenme gerçekleşmekte; diğer görüşe göre ise süreç sırasında spark oluşmamaktadır [66, 67, 68, 69, 70, 71].

4.3.1 SPS prosesinde spark oluşumu

SPS tekniğinde plazma varlığı ve sinterlemedeki rolü ilk kez 1990'lı yıllarda Tokita tarafından açıklanmıştır. Hulbert tarafından ise SPS sırasında plazma varlığına dair herhangi bir kanıt bulunamadığı raporlanmıştır [66].

Plazma, elektron ve pozitif iyonlardan oluşan tamamen ya da kısmen iyonize olmuş gaz için kullanılan bir terimdir. Tamamen iyonize olmuş olan plazmaya örnek olarak Güneş'teki plazma verilebilir. Floresan lambalardaki plazma kısmi olarak iyonlaşmış

plazmadır. Plazma maddenin 4. hali olarak kabul edilmektedir. Plazma; ultraviyole radyasyon sonucu (fotoiyonizasyon) ya da enerjitik elektronların çarpma etkisi (çarpışma iyonizasyonu) ile oluşabilmektedir. Elektron ve atom yoğunluğunun az olduğu uzayda plazma oluşumu fotoiyonizasyon ile olmaktadır [72]. Çarpışma iyonizasyonu ile plazma oluşumunda, elektriksel alan ile elektronlara enerji kazandırılır. Bu enerjitik elektronlar çarpışmalar ile enerjilerini gaz atomlarına / moleküllerine aktarırlar. Elektronların (e) atomlarla (A) çarpışması neticesinde denklem 4.2’de görüldüğü şekliyle yeni elektronlar ve pozitif yüklü iyonlar (A⁺) oluşur. Oluşan bu gaz deşarj plazma, gaz içerisinden elektrik akımının geçmesine olanak sağlar [73].



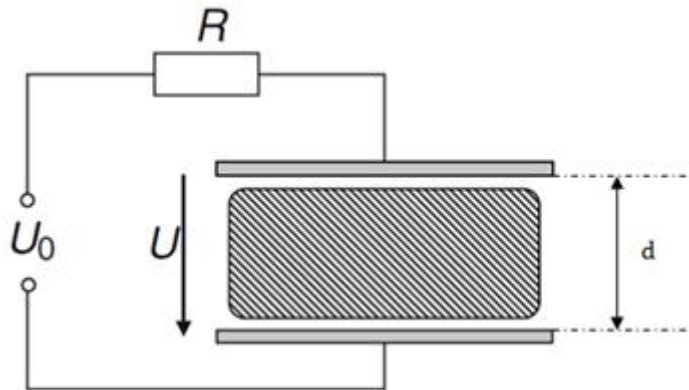
Elektriksel alan ile plazma oluşumunu ve bunun neticesinde deşarj türlerini daha iyi anlayabilmek için aralarında d mesafesi (birkaç santimetre düzeyinde) bulunan paralel plakalardan oluşan elektrot sistemine doğru akım uygulandığını düşünelim (Şekil 4.12). Voltaj artırıldıkça 4.3 eşitliğine uygun olarak elektriksel alan artmaktadır. Bunun neticesinde elektron çarpışmaları sonucunda iyonizasyon akımı artmakta ve plakalar arasında bulunan gazın iyonizasyonu ile plazma oluşumu gerçekleşmektedir. Böylece elektrotlar arası boşluk da elektriksel olarak iletken bir ortam haline gelmiş olur.

$$|\vec{E}| = \frac{v}{d} \quad (4.3)$$

$\vec{E}$: Paralel plakalar arası elektriksel alan büyüklüğü (V/cm)

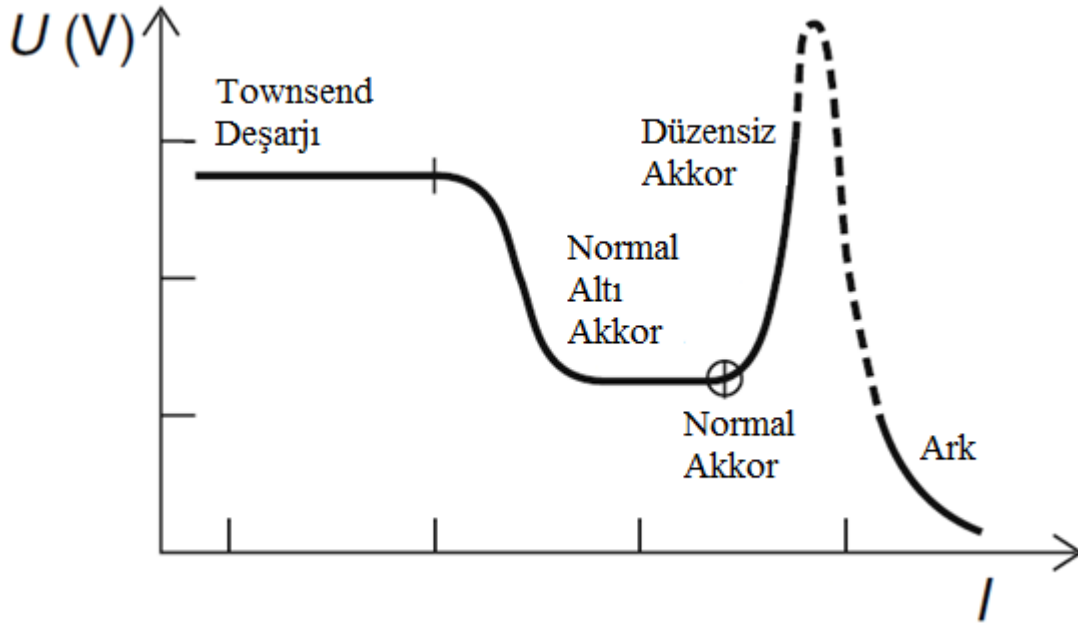
d: Paralel plakalar arası mesafe (cm)

v: Paralel plakalar arası potansiyel fark (V)



Şekil 4.12 : Paralel plakalar [72].

Paralel plakalar arasında bulunan gazın iyonlaşıp plazma oluşumunu sağlamaya yetecek şekilde güç kaynağının voltajı U_0 olarak ayarlanmış olsun. Belli bir noktaya kadar akım artırıldığında deşarj voltajı, U , akımdan bağımsız bir şekilde plazma oluşum U_0 değeri civarlarında sabit kalır (Şekil 4.13). Bu bölgede deşarj sırasında herhangi bir parlaklık, aydınlanma görülmez. Bu durum “Townsend Karanlık Deşarj” olarak adlandırılmaktadır. Sistemdeki direnç azaltılarak akımın artması sağlandığında sadece katodun bir bölümünü kapsayan “Normal Altı Akkor Parlaklık” görülmeye başlar. Akım artmaya devam ettiğinde Şekil 4.13’te görülen “Normal Akkor” noktasında bu parlaklık katodun tamamını kaplar ve plakalar arası boşlukta farklı aydınlanma bölgeleri oluşur. Akım artmaya devam ettiğinde deşarj voltajı yükselerek “Düzensiz Akkor Deşarjı” oluşturur. Akımın daha da artırılması ile deşarj Şekil 4.13’te kesikli çizgi ile gösterilen kararsız bir hal alır. Daha da yüksek akım değerlerinde “Ark Deşarjı” oluşur. Ark deşarjında, deşarj voltajı artan akım ile düşmektedir. Ark oluşumunda, yüksek akım nedeniyle elektrotlar eriyebilmekte ya da kısmi olarak buharlaşabilmektedir. Ark oluşumu için gerekli olan voltaj, akkor deşarj için gerekli olandan daha düşük olması nedeniyle, akkor deşarj oluşturmadan ark oluşturabilmek mümkündür. Arkın daha kısa süreli ve geçici olan haline spark denilmektedir. Ancak, spark terimi zaman zaman iki obje arasında gözle görülebilir elektrik deşarjını tanımlamak için de kullanılmaktadır [72, 74].



Şekil 4.13 : Plazma durumunda akım (I) – voltaj (U) ilişkisi [72].

Paralel plakalar arasında herhangi bir gaz olmadığı durumda da yani vakum ortamında da elektriksel alan etkisi ile Şekil 4.12'deki gibi bir sistemden elektrik akımı geçişi sağlanabilmektedir. Sistemden elektrik akımı geçişinin sağlanabilmesi için; tıpkı plakalar arasında gaz olduğu durumda bu gazın elektriksel olarak iletken hale gelmesinin gerekli olduğu gibi, vakum ortamında da plakalar arasında iletken bir ortam olması gereklidir. Elektrot yüzeylerinde mikro ölçekte yüzey süreksizlikleri bulunmaktadır. Bunlar mikro-çıkıntılar, porlar, çatlaklar, kraterler, oksitler ve inklüzyonlar gibi süreksizliklerdir. Bunlar arasında özellikle mikro-çıkıntılar, vakum ortamında elektrotlar arası elektriksel yalıtkanlığın bozulmasında önemli bir role sahiptir. Uygulanan elektriksel alan nedeniyle mikro-çıkıntıların enerji yoğunluğu diğer bölgelere göre daha yüksek olmaktadır. Elektriksel alanın etkisi ile bu mikro-çıkıntılar ısınmakta ve enerji yoğunluğu artmaktadır. Enerji yoğunluğunun arttığı bu bölgelerde elektriksel patlamalar gerçekleşir. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen bu elektriksel patlamalarla birlikte, patlamanın gerçekleştiği bölgeden, elektriksel alan akımının birkaç katı düzeyinde olan elektron yayılımı gerçekleşir. Mikro patlamalar nedeniyle yüksek sıcaklıklara erişen katot yüzeyinde gerçekleşen bu olgu, Patlayıcı Elektron Akımı (EEE) olarak bilinmektedir. Bu akım, “ekton (patlama merkezi ya da elektron kümesi)” olarak adlandırılan elektron gruplarınca gerçekleştirilir. Elektriksel patlamaların gerçekleştiği bu bölgelerde plazma da oluşmaktadır. Böylece, elektriksel patlamalar neticesinde vakum ortamında elektriksel yalıtkanlık özelliği bozulmakta ve elektrotlar arasında elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır [75, 76].

4.3.2 Spark oluşumunu kabul eden görüşe göre SPS mekanizması

SPS'de spark oluşumunu kabul eden görüşe göre temel sinterleme mekanizmaları spark plazma oluşumu, mekanik basınç ve oluşan spark kaynaklı basınç, Joule ısıtma etkisi ve elektriksel alanın difüzyon etkisidir.

Uygulanan basınç, numune partikülleri arasında daha iyi kontak olmasını sağlar. Bu durum, tane sınırları difüzyonunu ve viskoz akış gibi yoğunlaşma mekanizmalarının etkilerini artırır. Basınç ayrıca plastik deformasyon ve tane sınırı kayması gibi mekanizmaları da aktifleştirir. Spark kaynaklı basınç, numune toz partikülleri üzerindeki oksit filmlerinin ve empüritelerin önüne geçmektedir. SPS prosesinde numunenin elektriksel olarak iletken olup olmamasına da bağlı olarak, kalıp-numune ve numune toz partiküllerinin kendi içindeki teması sonucuyla Joule ısıtma etkisi

sağlanmaktadır. Spark etkisi ve Joule etkisi neticesinde bölgesel erimeler ve buharlaşmalar numunenin yoğunlaşmasına katkıda bulunur. Atımlı enerji neticesinde oluşan elektromanyetik alan, elektro-migrasyon oluşturmakta ve bunun etkisi ile hızlı iyon göçü neticesinde yüksek hızda difüzyon sağlanmaktadır [66, 69, 77].

Sinterleme ilk aşamalarında boşlukta ya da partiküllerin kontak noktasında spark oluştuğunda, anlık olarak bölgesel sıcaklık birkaç bin ile onbinlerce santigrat derece civarlarına çıkmaktadır. Bu anlık yüksek sıcaklık bölgesel olarak erime ve buharlaşmaya neden olmakta ve kontak noktalarında boyun oluşumuna yol açmaktadır (Şekil 4.14). Atımlı enerji uygulaması ile bu plazma içerisinde spark oluşumu ve Joule etkisi birbiri ardına tekrar etmekte ve bitişik partiküller arasında boyun oluşumu gerçekleşmektedir. Sinterlemenin ilerleyen aşamalarında plastik deformasyon ve viskoz akış ile yoğunlaşma artmaktadır [69].



Şekil 4.14 : SPS’te boyun oluşumunu gösteren SEM görüntüleri.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Gerçekleştirilen çalışmada, Almanya menşeli TLS Teknik firmasından tedarik edilmiş olan önalaşımli, ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 25 µm olan Ti-6Al-4V tozları SPS metoduyla sinterlenmiştir.

Bu çalışmada; elde edilecek sinterlenmiş Ti-6Al-4V numunelerinin çekme dayanımının en az 900 MPa olması, uzama değerinin en az % 10 olması, rölatif yoğunluğunun % 99'un üzerinde olması ve sinterleme sonrasında lamelar $\alpha + \beta$ mikroyapısının elde edilmesi hedeflenmiştir.

Sinterleme sonrasında yoğunluk ölçümü, sertlik ölçümü, mikroyapı analizi ve çekme testi gerçekleştirilerek hedeflenen sonuçlara ulaşım derecesi incelenmiştir.

5.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda toz ağırlığı hassas terazi ile ölçülmüştür. Sinterleme işlemi İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Dr. Sinter 7.40MK-VII model SPS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sırasında 50 mm çapında grafit kalıplar kullanılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin kesilmesi amacıyla Metkon marka kesme cihazından yararlanılmıştır. Kesme işlemi elmas diskler ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yoğunluk ölçümü hassas terazi ile Arşimet prensibine göre yapılmıştır. Sertlik ölçümleri Leica marka sertlik ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizi için numunelerin bakalite alınması Metkon marka bakalite alma cihazı kullanılarak sıcak bakalitleme tekniği ile yapılmıştır. Bakalite alınmış numunelerin mikroyapı analizi öncesinde zımparalama ve parlatma işlemleri için Metkon marka parlatma cihazı kullanılmıştır. Mikroyapı analizi için optik mikroskop kullanılmıştır. Çekme testleri Shimadzu marka, AGS-J model çekme cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

5.2 Deney Parametreleri

Uçak ve otomobil motor parçalarında kullanılan Ti-6Al-4V alaşımlarının lamelli bir yapıda olmaları beklenmektedir. Literatürdeki çalışmalardan lamelar mikroyapıya sahip Ti-6Al-4V alaşımı için ideal deney parametreleri 50 MPa basınç, 1000°C sıcaklık ve 5 dakika bekletme süresi olarak belirlenmiştir [78]. Ti-6Al-4V alaşımının β geçiş sıcaklığı 995°C'dir. Deneyler bu sıcaklığın üzerinde 1000°C'de gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı ve deney atmosferi incelenen parametrelerdir. Gerçekleştirilen çalışmadaki deney parametreleri Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 : Deney parametreleri.

Deney No	Sıcaklık	Isıtma Hızı	Süre	Basınç	Atmosfer
1	1000°C	50°C/dk	5 dk	50 MPa	Vakum
2	1000°C	100°C/dk	5 dk	50 MPa	Vakum
3	1000°C	200°C/dk	5 dk	50 MPa	Vakum
4	1000°C	250°C/dk	5 dk	50 MPa	Vakum
5	1000°C	50°C/dk	5 dk	50 MPa	Argon
6	1000°C	100°C/dk	5 dk	50 MPa	Argon
7	1000°C	200°C/dk	5 dk	50 MPa	Argon
8	1000°C	250°C/dk	5 dk	50 MPa	Argon

5.3 Deneylerin Yapılışı

Deneylerde grafit kalıp ve bu kalıbın alt ve üst kısımlarına yerleştirmek için grafit pançlar kullanılmıştır. Grafit kalıbın iç çeperine, uygun boyutta kesilmiş olan grafit kağıt yerleştirilmiştir. Grafit kağıdın genişliğinin, grafit kalıp uzunluğundan bir miktar fazla olması diğer adımları kolaylaştırmaktadır.

Yerleştirilen bu grafit kağıda zarar vermeyecek şekilde kalıbın alt pançı kalıba dikkatlice yerleştirilmiştir.

Grafit kalıbın içerisindeki, alt pançın üzerine uygun boyutta dairesel olarak kesilmiş olan grafit kağıt dikkatlice yerleştirilmiştir.

Hassas terazi ile tartılmış olan 44 gram önalaşımli Ti-6Al-4V tozu, üstüne grafit kağıdı yerleştirilmiş olan alt pançın üzerine dökülmüştür.

Kalıp içerisindeki toz, yüzeyi düzgün bir kalıp ve bir fırça yardımıyla düzleştirilmiştir. Kalıp içerisindeki tozun düzgün olması sinterleme sonrasında çapak oluşumunu önlemek için önemlidir.

Kalıp içerisindeki yüzeyi düzeltilmiş olan Ti-6Al-4V tozunun üzerine, uygun boyutta dairesel olarak kesilmiş grafit kağıt dikkatlice yerleştirilmiştir.

İkinci panç, grafit kalıbın çeperindeki grafit kağıt yırtılmayacak şekilde kalıba dikkatlice yerleştirmiş ve bir çekiç yardımıyla hafifçe kalıba çakılmıştır. Bu aşamada alt panç ile üst panç yüzeylerinin birbirine paralel olması sinterleme sürecinin ve elde edilecek numune geometrisinin düzgün olması açısından önemlidir. Bu aşamada tozu içeren kalıp ve pançlar bir bütün haline gelmektedir.

Hidrolik pres ile kalıbın alt ve üst pançlarına 8 MPa'lık basınç uygulanmıştır.

Sinterleme süresince optik pirometre yardımıyla sıcaklık ölçümünün yapılabilmesi için kalıp üzerinde bir delik bulunmaktadır. Bu delik açıkta kalacak şekilde, kalıp ve pançlar bütününe etrafı grafit battaniye ile örtülmüştür.

Sıcaklık ölçümünün yapılmasını sağlayan delik optik pirometreye bakacak şekilde kalıp SPS odasındaki ana alt panç üzerine ortalanarak yerleştirmiştir.

Kalıp üzerine SPS cihazının ana üst pançı, ortalanacak şekilde dikkatlice yerleştirilmiştir.

SPS odasındaki, ana üst pançın üzerine dairesel halde kesilmiş olan grafit kağıt yerleştirilmiştir.

Kalıp ve SPS'in ana alt-üst pançlarını kapatacak şekilde bir kat daha grafit battaniye sarılmıştır. Bu aşamada yine sıcaklığın ölçülebilmesi için kalıp üzerindeki deliğin optik pirometreden görünebilir olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir.

Yukarıdaki adımların tamamlanması sonrasında SPS odası kapatılarak Çizelge 5.1'de belirtilen parametrelere uygun bir şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Argon atmosferinde yapılan deneylerde, deneye başlamadan önce SPS odası içerisinde numune varken argon gazı ile süpürülmüş, sonrasında sinterlemeye başlanmıştır.

Çizelge 5.1'e uygun olarak sinterlemenin tamamlanması sonrasında numunenin SPS içerisinde kendiliğinden soğuması için beklenmiştir. 1000°C'den soğuma için en az 1-1,5 saat kadar beklenmiştir.

Soğuma sonrasında SPS odasından kalıp-pançlar bütünü çıkarılmıştır. Sinterleme sonrasında kompakt hale gelmiş olan numune, pançlar ile çoğunlukla birbirine

yapışık halde olmaktadır. Hidrolik pres vasıtasıyla kalıp içerisinde numune ve ona yapışık haldeki panç çıkarılmıştır. Numuneden el ile pançların kolayca ayrılamadığı durumlarda çekiç yardımıyla numune ayrılmıştır.

Sinterleme işlemi sonrasında 50 mm çapında ve yaklaşık 5 mm kalınlığında numuneler elde edilmiştir.

Kullanılmış olan grafit kağıtlar nedeniyle sinterleme sonrasında numune yüzeyinde ince karbür tabakası olmaktadır. Kumlama işlemi ile numuneler üzerindeki bu karbür tabakası giderilmiştir.

Kumlama işlemi sonrasında sertlik, yoğunluk ve mikroyapı analizleri için sinterlenmiş parçadan kesme cihazı yardımıyla numune alınmıştır. Bu numuneler ile gerçekleştirilen testlerin ve analizlerin sonuçları 6.Deney Sonuçları bölümünde verilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI

6.1 Çekilme Miktarı

Sinterleme sırasındaki çekilme miktarları SPS cihazı tarafından otomatik olarak 5 sn aralıklarla kaydedilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde çekilmenin başladığı sıcaklıklar Çizelge 6.1’de verilmiştir.

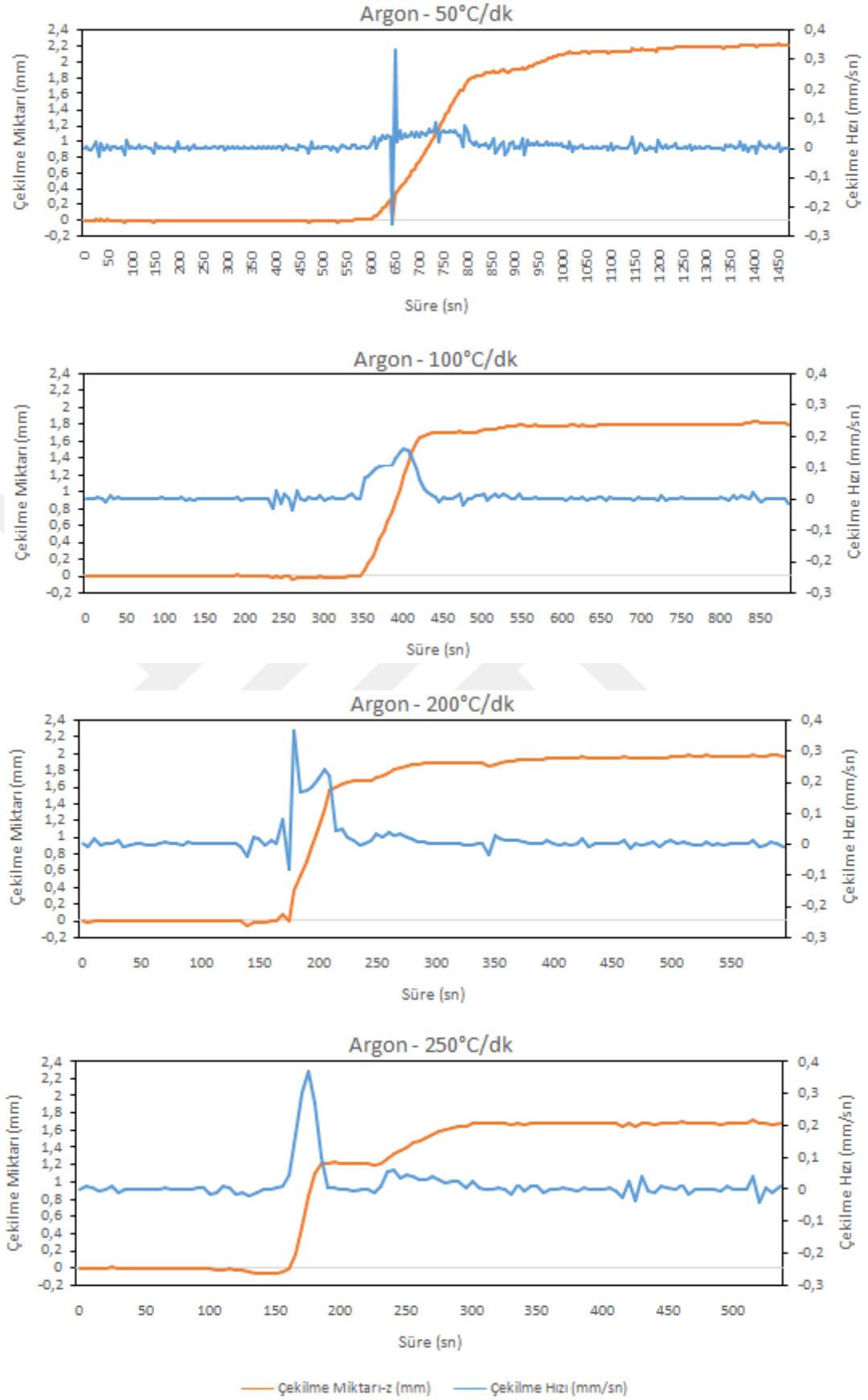
Çizelge 6.1 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelerin çekilme başlama sıcaklıkları.

Deney No	Isıtma Hızı (°C/dk)	Atmosfer	Çekilme Başlama Sıcaklığı (°C)
1	50	Vakum	596
2	100	Vakum	587
3	200	Vakum	578
4	250	Vakum	590
5	50	Argon	580
6	100	Argon	586
7	200	Argon	584
8	250	Argon	596

Vakum altındaki çekilme miktarı ve çekilme hızları Şekil 6.1’de, argon altındaki çekilme miktarı ve çekilme hızları Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınçla vakum altında SPS ile sintirlenen numunelerin zamana göre çekilme miktarlarındaki değişim.



Şekil 6.2 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınçla argon altında SPS ile sinterlenen numunelerin zamana göre çekilme miktarlarındaki değişim.

6.2 Yoğunluk ve Sertlik Ölçümleri

Ti-6Al-4V alaşımının teorik yoğunluğu 4.43 g/cm^3 'tür. Numunelerin yoğunluklarının Arşimet prensibiyle ölçülmesi sonrasında alttaki 6.1 formülüne uygun olarak rölatif yoğunluk hesaplanmıştır.

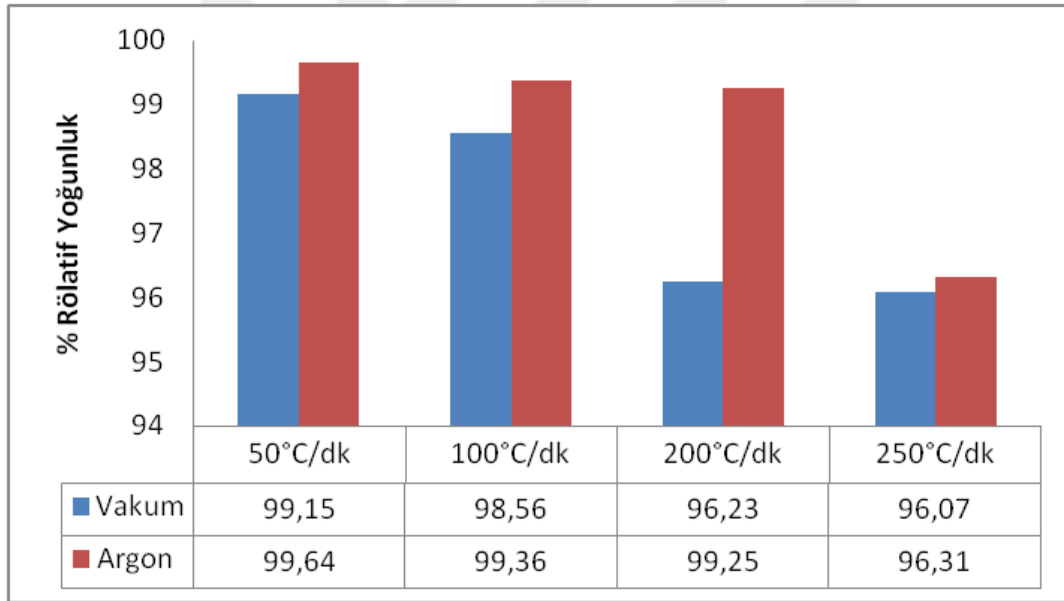
$$d_R = \frac{d_G}{d_T} \quad (6.1)$$

d_R : Numunelerin rölatif yoğunluğu (%)

d_T : Ti-6Al-4V alaşımının teorik yoğunluğu (4.43 g/cm^3)

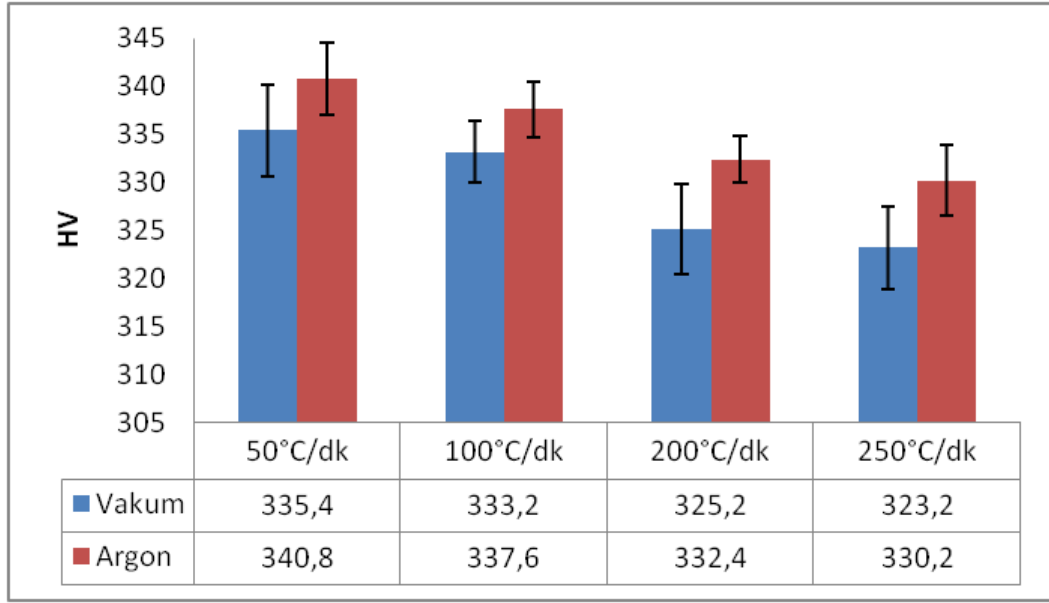
d_G : Numunelerin ölçülen gerçek yoğunluğu (g/cm^3)

Çizelge 5.1'e uygun olarak yapılmış olan deneylerin sonucundaki rölatif yoğunluk değerleri Şekil 6.3'te gösterilmiştir.



Şekil 6.3 : 1000°C'de 5 dk süreyle 50MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelerin rölatif yoğunluk sonuçları.

2000 gram-kuvvet uygulanarak gerçekleştirilen vickers sertlik ölçümlerinin sonucu Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelerin sertlik değerleri.

6.3 Mikroyapı Analizi

Sinterlenmiş parçalardan kesilen numuneler sıcak bakalite alma işlemi ile bakalite alınmıştır. Bakalit içerisindeki numuneler sürekli su akışı altında sırasıyla 180, 320, 600, 1000, 1200 ve 1500 SiC zımparalar ile zımparalanmıştır.

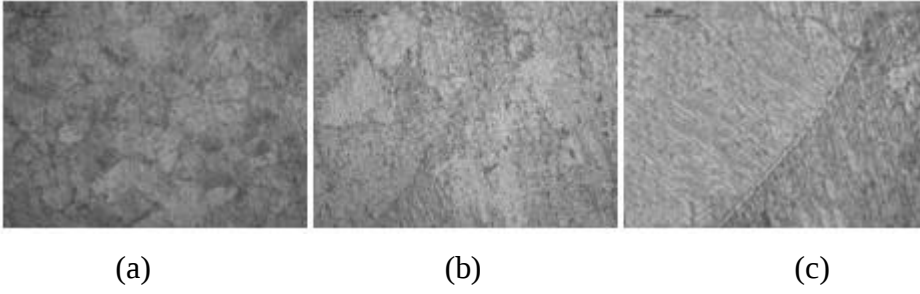
Zımparalama işlemlerinin ardından önce 6 µm’lik sonra da 1 µm’lik elmas solüsyon ile sentetik çuha kullanılarak parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Her iki parlatma kademesinde de sıvı elmas yağlayıcı kullanılmıştır.

Parlatma işleminin ardından Çizelge 6.2’de bileşimi belirtilmiş olan Kroll çözeltisi ile numuneler dağlanmıştır. Dağlama, Kroll çözeltisine daldırılmış pamuk ile numune yüzeyinin silinmesi ve ardından numune yüzeyinin akan su altında durulanması şeklinde gerçekleştirilmiştir [79].

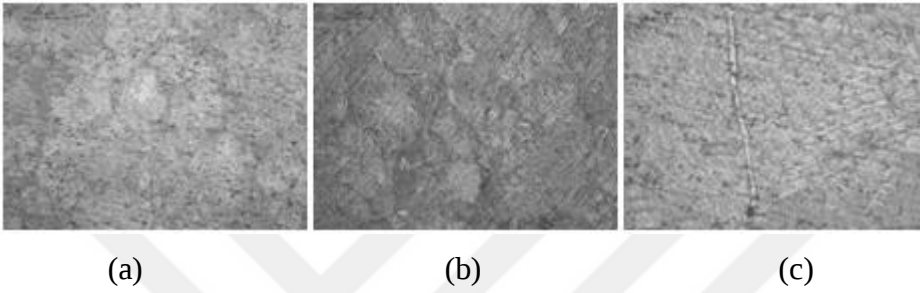
Çizelge 6.2 : Hacimce Kroll çözeltisi bileşimi.

Hidroflorik Asit (HF)	Nitrik Asit (HNO ₃)	Distile Su
%8	%40	%52

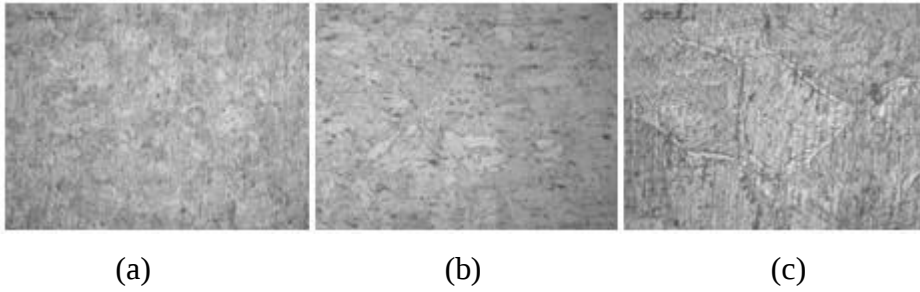
Dağlama işleminin ardından optik mikroskop ile numunelerin mikroyapıları incelenmiştir. Numunelere ait mikroyapı resimleri Şekil 6.5 - Şekil 6.6 - Şekil 6.7 - Şekil 6.8 - Şekil 6.9 - Şekil 6.10 - Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de gösterilmiştir.



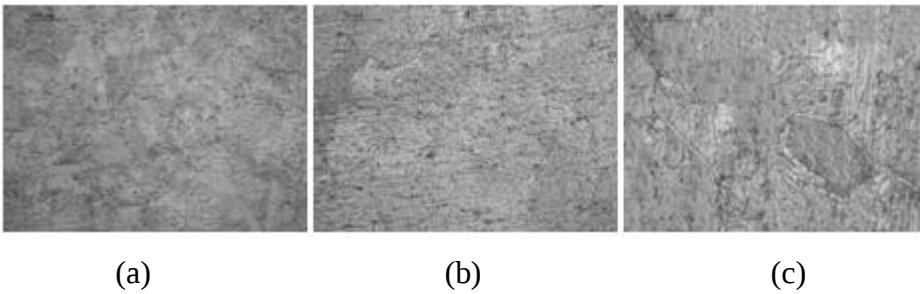
Şekil 6.5 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında 50°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.



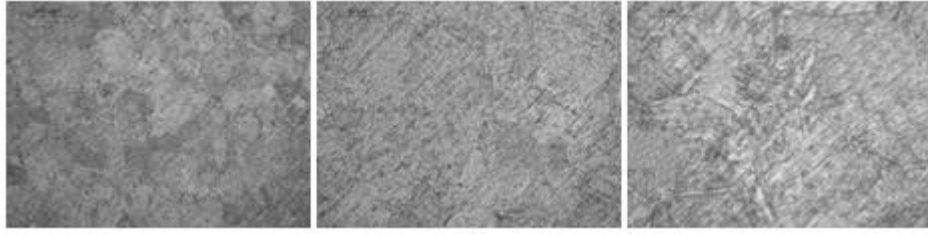
Şekil 6.6 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında 100°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.



Şekil 6.7 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında 200°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.



Şekil 6.8 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında 250°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.

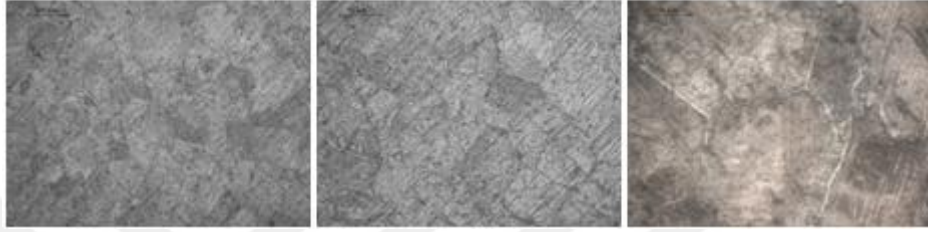


(a)

(b)

(c)

Şekil 6.9 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında 50°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.

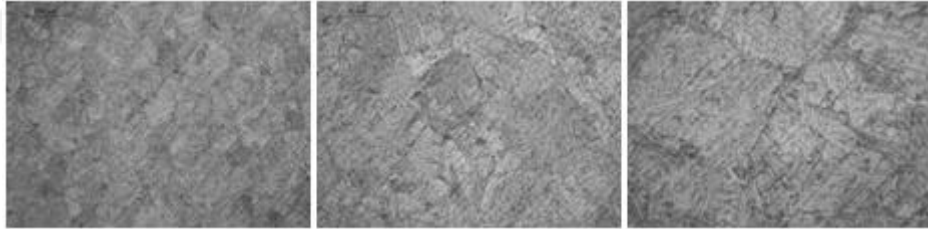


(a)

(b)

(c)

Şekil 6.10 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında 100°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.



(a)

(b)

(c)

Şekil 6.11 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında 200°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.



(a)

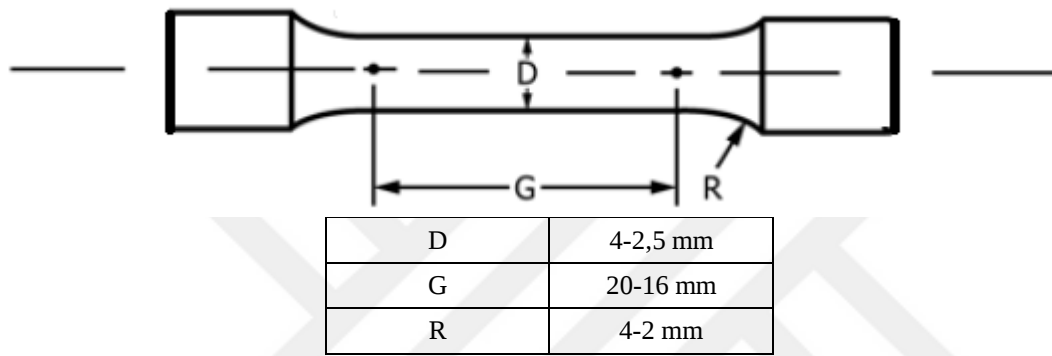
(b)

(c)

Şekil 6.12 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında 250°C/dk ısıtma hızıyla SPS ile sinterlenen numune mikroyapıları (a) 100x büyütme, (b) 200x büyütme, (c) 500x büyütme.

6.4 Çekme Testleri

Sinterleme sonrasında elde edilen 50 mm çapındaki numunelerden ASTM E8 standardından faydalanılarak Şekil 6.13'te belirtilen geometride çekme çubuğu hazırlanmıştır [80]. Testlerde kullanılan çekme cihazının yük kapasitesi 10 tondur. Yüksek mukavemete sahip numunelerin bu cihazla test edilebilmesi için kesit alanı 7 mm²'yi geçmeyecek şekilde, çekme çubuğu et kalınlığı uygun boyutlara getirilmiştir. Çekme çubukları, numunelerin torna ile işlenmesi ile hazırlanmıştır.



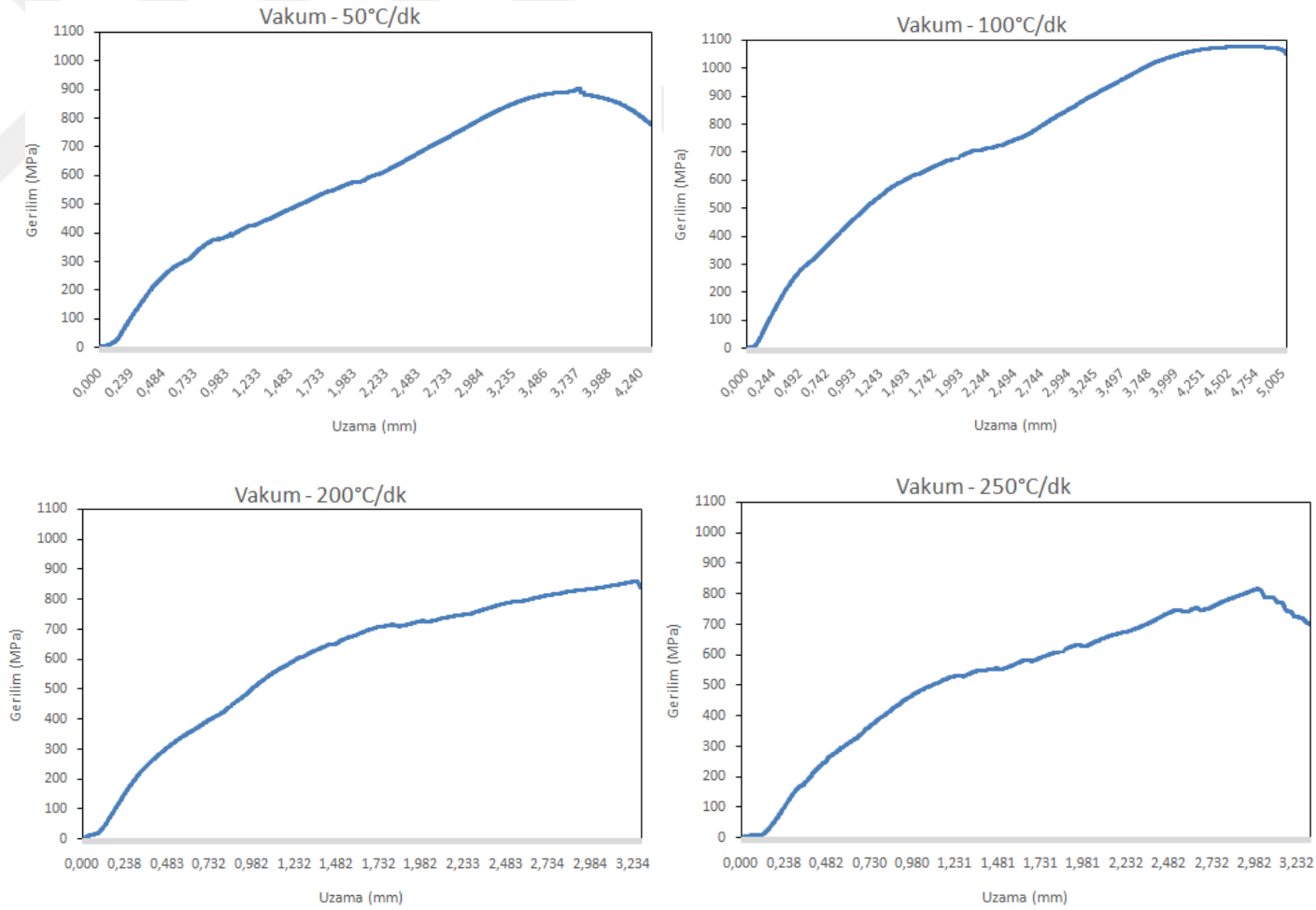
Şekil 6.13 : Çekme çubuğu geometrisi[80].

3 mm/dk çekme hızı ile gerçekleştirilen çekme testleri sonucu elde edilen mühendislik gerilmesi – uzama eğrileri Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'te verilmiştir.

Deneyler sonrasında gerçekleştirilen ölçümlerin ve testlerin sonuçları Çizelge 6.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 6.3 : 1000°C'de 5 dk süreyle 50MPa basınç altında SPS ile sinterlenen numunelerin yoğunluk ve sertlik ölçümleri ile çekme testi sonuçları.

Deney No	Isıtma Hızı (°C/dk)	Atmosfer	Rölatif Yoğunluk (%)	Sertlik (HV)	Çekme Dayanımı (MPa)	% Uzama
1	50	Vakum	99,15	335,4±4,8	903,54	10,71
2	100	Vakum	98,56	333,2±3,2	1077,13	10,71
3	200	Vakum	96,23	325,2±4,7	860,69	12,78
4	250	Vakum	96,07	323,2±4,3	815,79	11,04
5	50	Argon	99,64	340,8±3,7	914,68	13,50
6	100	Argon	99,36	337,6±2,9	913,41	11,30
7	200	Argon	99,25	332,4±2,4	897,96	11,46
8	250	Argon	96,31	330,2±3,7	850,33	14,93



Şekil 6.14 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve vakum altında SPS ile sinterlenen numunelerin mühendislik gerilimi-uzama grafikleri.



Şekil 6.15 : 1000°C’de 5 dk süreyle 50MPa basınç ve argon altında SPS ile sinterlenen numunelerin mühendislik gerilimi-uzama grafikleri.

6.5 Sonuçlar

Ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 25 µm olan ön alaşımlı Ti-6Al-4V tozları spark plazma sinterleme metoduyla 50MPa basınçta, 1000°C sıcaklıkta 5 dakika süreyle sinterlenmiştir. Deneyler 50°C/dk, 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızları ile vakum ve argon ortamlarında gerçekleştirilmiştir.

Gerek vakum gerekse argon ortamında 50°C/dk, 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızları ile gerçekleştirilen deneylerin tamamında; 100x, 200x ve 500x büyütmelerle gerçekleştirilen mikroyapı analizinde plaka şeklinde lamelar $\alpha + \beta$ faz yapısı elde edildiğı görülmüştür. Mikroyapılarda, tane sınırlarında α fazı ve tane sınırlarından tane içlerine doğru uzanan α ve β lamelleri mevcuttur. Isıtma hızının artmasıyla beraber, sinterleme zamanının daha az olması nedeniyle tane sınırlarında çekirdeklenen α azalarak, her tarafa yayılmış ve daha ince bir hal almıştır. Bu durum vakum altında sinterlenen numunelerde argon altında sinterlenenlere göre daha net görünmektedir.

Vakum altında 50°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda %99,15 rölatif yoğunluğa ulaşılmıştır. Isıtma hızının 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk olduğı durumlarda elde edilen rölatif yoğunluklar sırasıyla %98,56, %96,23 ve %96,07 olmuş ve %99'un altında kalmıştır. Vakum altındaki deneylerde 50°C/dk, 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızları ile sırasıyla 335,4±4,8 HV; 333,2±3,2 HV; 325,2±4,7 HV ve 323,2±4,3 HV sertlik değeri elde edilmiştir. 50°C/dk ve 100°C/dk ısıtma hızlarında sinterlenen numunelerin çekme dayanımları sırasıyla 903,54 ve 1077,13 MPa değeri ile 900 MPa'nın üzerinde olmuştur. 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızlarında ise çekme dayanımları sırasıyla 860,69 ve 815,79 MPa değeri ile 900 MPa değeri altında kalmıştır. Vakum altındaki tüm ısıtma hızlarında numunelerin çekme testi sonucundaki %uzama değeri %10'un üzerindedir.

Argon ile gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde 50°C/dk ısıtma hızında %99,64; 100°C/dk ısıtma hızında %99,36; 200°C/dk ısıtma hızında %99,25 rölatif yoğunluk değeri elde edilmiştir. 250°C/dk ısıtma hızında ise rölatif yoğunluk %96,31'de kalmıştır. Argon altındaki deneylerde 50°C/dk, 100°C/dk, 200°C/dk ve 250°C/dk

ısıtma hızları ile sırasıyla $340,8 \pm 3,7$ HV; $337,6 \pm 2,9$ HV; $332,4 \pm 2,4$ HV ve $330,2 \pm 3,7$ HV sertlik değerleri elde edilmiştir. Argon altında 50°C/dk ve 100°C/dk ısıtma hızlarında sinterlenen numunelerin çekme dayanımları sırasıyla 914,68 ve 913,41 MPa ile 900 MPa'nın üzerinde olmuştur. 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızlarında ise çekme dayanımları sırasıyla 897,96 ve 850,33 MPa ile 900 MPa değerinin altındadır. Tüm ısıtma hızlarında numunelerin çekme testi sonucundaki %uzama değerleri %10'un üzerindedir.

Sinterleme sırasında numunelerdeki çekilme miktarları 50°C/dk , 200°C/dk ve 250°C/dk ısıtma hızları için argon altında gerçekleştirilen deneylerde vakum altında gerçekleştirilen deneylere göre daha yüksektir. 100°C/dk ısıtma hızında ise vakum ve argon altındaki çekilme miktarları birbirine yakın durumdadır.

Isıtma hızının artmasıyla birlikte rölatif yoğunluk değerlerinin hem vakum altında hem de argon altında azaldığı görülmektedir. Yoğunluk değerlerine paralel olarak ısıtma hızının artmasıyla beraber sertlik değerleri de azalmaktadır. Aynı şekilde çekme dayanımı da artan ısıtma hızıyla azalmaktadır. Ancak bu durumun bir istinası olarak vakum altında 100°C/dk ısıtma hızında 1077,13 MPa değeri ile en yüksek çekme dayanımının elde edildiği görülmüştür. Gerçekleştirilen deneylerde %uzama değerleri ile ısıtma hızı arasında ise doğrudan bir ilişki görülememiştir.

Argon altında gerçekleştirilen sinterleme neticesinde çekilme değerlerinin daha yüksek olmasının bir sonucu olarak vakum ortamına göre daha yüksek yoğunluk değerlerine sahip numuneler elde edilmiştir. Yoğunluğun daha yüksek olmasına bağlı olarak sertlik değerleri ve çekme dayanımları da argon atmosferinde gerçekleştirilen deneylerde daha yüksektir. Ancak üstte de bahsedildiği üzere vakum ortamında 100°C/dk ısıtma hızında elde edilen 1077,13 MPa'lık çekme dayanımı bir istisna oluşturmaktadır.

Sinterlemenin vakum yerine argon atmosferi altında gerçekleştirilmesi ile SPS'te plazma ve spark etkisinin daha yüksek olduğu ve bunun sonucunda daha yüksek yoğunlukta ve daha iyi mekanik özelliklere sahip numuneler elde edildiği düşünülmektedir.

Özellikle otomotiv ve havacılık sektörlerinde lamelar $\alpha + \beta$ yapısına, en az 900 MPa ve %10 uzama özelliklerine sahip olan Ti-6Al-4V alaşımları tercih edilmektedir. Bu özelliklere ve %99'un üzerinde rölatif yoğunluğa sahip Ti-6Al-4V alaşımının

50°C/dk ısıtma hızıyla vakum altında; 50°C/dk ve 100°C/dk ısıtma hızlarıyla argon atmosferi altında gerçekleştirilen SPS tekniğiyle sinterleme neticesinde elde edilebildiği görülmüştür.





KAYNAKLAR

- [1] **Peters M., Leyens C.** (2003), Titanium and Titanium Alloys, Wiley-VCH
- [2] <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00001268/tio2-photocatalysis-uses-of-titanium-dioxide?cmpid=CMF00002618>, Erişim Tarihi: 25.11.2017
- [3] **Veiga C., Davim J.P. ve Loureiro A.J.R.** (2012), Properties and Applications of Titanium Alloys: A Brief Review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 32, 133-148
- [4] **Seiner H.S.** (2017), Trends in The Defense Market: A Titanium Perspective, *ITA Europe Conference 2017*, Amsterdam, Mayıs 2017
- [5] **Pederson, R.** (2002), Microstructure and Phase Transformation of Ti-6Al-4V, Lulea University of Technology, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering Division of Engineering Materials
- [6] **Gammon L.M., Briggs R.D., Packard J.M., Batson K.W., Boyer R., Domby C.M.** (2004), Metallography and Microstructures of Titanium and Its Alloys, *ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures*, 899-917
- [7] **Lütjering G., Williams J.C.** (2007), Titanium (Second Edition), Springer
- [8] <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/> , Erişim Tarihi: 16.12.2017
- [9] **Gültekin A.H.** (1993), Titanyum Mineral Yatakları, Kayaçlarda Titanyum: İçeriğı ve Bölümlenmesi, *Jeoloji Mühendisliğı S.42*, 21-37
- [10] **Deysel K.** (2007), Leucosene study: A Mineral Liberation Analysis (MLA) Investigation, *The 6th International Heavy Minerals Conference 'Back to Basics*, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy
- [11] **Bedinger G.M.** (2017), Mineral Commodity Summaries, *U.S. Geological Survey*
- [12] <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/titanyum>, Erişim Tarihi: 16.12.2017
- [13] **Sparborth T.H.** (2017), An Outlook for Titanium Metal, *ITA Europe Conference 2017*, Amsterdam, Mayıs 2017
- [14] **Donachie M.J.** (2000), Titanium A Technical Guide Second Edition, ASM International
- [15] **Gehler S.** (2017), World Titanium Sponge Supply Situation, *ITA Europe Conference 2017*, Amsterdam, Mayıs 2017
- [16] **Kosemura S., Fukasawa E., Ampo S., Shiraki T., Sannohe T.** (2002), Technology Trend of Titanium Sponge and Ingot Production, *Nippon Steel Technical Report No. 85*, 31-35

- [17] **Gerdemann S.J.** (2001), Titanium Process Technologies, *Advanced Materials & Processes*, Albany Research Center
- [18] **Gambogi J., Gerdemann S.J.** (1999), Titanium Metal: Extraction to Application, Albany Research Center
- [19] **Crowley G.** (2003), How to Extract Low-Cost Titanium, *Advanced Materials & Processes*, International Titanium Powder LLC
- [20] **Boyer, Rodney Welsch, Gerhard Collings, E.W.** (1994), Materials Properties Handbook - Titanium Alloys. ASM International. 483-487
- [21] **Hayes F.H.** (1995), *The Al-Ti-V (Aluminum-Titanium-Vanadium) System*, Journal of Phase Equilibria Vol. 16 No. 2
- [22] **ASTM B265** (2015), Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet and Plate
- [23] **ASTM B348** (2013), Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets
- [24] **ASTM F136** (2013), Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)
- [25] **ASTM F1108** (2014), Standard Specification for Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy Castings for Surgical Implants (UNS R56406)
- [26] **BS EN 3311** (2009), Aerospace Series. Titanium Alloy TI-P64001 (Ti-6Al-4V). Annealed. Bar for Machining
- [27] **Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M.** (2017), Light Alloys, Butterworth-Heinemann, s. 452
- [28] **Muraca R.F., Whittick J.S.** (1972), Materials Data Handbook Titanium 6Al-4V, Western Applied Research and Development Inc.
- [29] **Sieniawski J., Ziaja W., Kubiak K., Motyka M.** (2013), *Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Two-Phase Titanium Alloys*, Titanium Alloys – Advances in Properties Control pp 69-80, Intech
- [30] **Sahoo R., Jha B.B., Sahoo T.K.** (2018), Effect of Microstructure on the Creep Properties of Ti-6Al-4V Alloys: An Analysis, Springer
- [31] **Moiseyev V.N.** (2006), Titanium Alloys Russian Aircraft and Aerospace Applications, Taylor & Francis Group
- [32] **Leach W.** (2017), Titanium Demand and Trends in The Aero Engine Market, *ITA Europe Conference 2017*, Amsterdam, Mayis 2017
- [33] **Halford J.** (2017), Titanium, Driving Growth Through Innovation World Demand Trends in Airframes, *Titanium Europe 2017*, Amsterdam, Mayis 2017
- [34] **Inagaki I., Takechi T., Shirai Y., Ariyasu N.** (2014), Application and Features for Titanium for the Aerospace Industry, *Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report No.106*

- [35] **Yamashita Y., Takayama I. Fuji H., Yamazaki T.** (2002), Applications and Features of Titanium for Automotive Industry, *Nippon Steel Technical Report No.85*
- [36] **Fujii H., Yamashita Y., Takahashi K.** (2003), Application of Titanium and Its Alloys for Automobile Parts, *Nippon Steel Technical Report No.88*
- [37] **Bruneau A.** (2017), Global Trends in Industrial Markets, *ITA Europe Conference 2017*, Amsterdam, Mayıs 2017
- [38] <http://www.carbing.co.jp/international/latest/nd5sp.html>, Erişim Tarihi: 11.02.2018
- [39] <http://image.superstreetonline.com/f/226101098+w660+h430+q80+re0+cr1/2001-honda-s2000-arc-titanium-shift-knob.jpg>, Erişim Tarihi: 11.02.2018
- [40] <http://www.topcarrating.com/2013-toyota-crown-majesta.php>, Erişim Tarihi: 11.02.2018
- [41] **Wagner L.** (2007), Status of Titanium and Titanium Alloys in Auto Applications, *23rd Annual ITA Conference & Exhibition*, Orlando-ABD, 7-9 Ekim 2007
- [42] **De Viteri V.S., Fuentes E.** (2013), Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials, *Tribology-Fundamentals and Advancements*, Intech
- [43] **Jackson M.J., Ahmed W.** (2016), Surgical Tools and Medical Devices, Springer
- [44] **Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R., Meyers M.A.** (2008), Biomedical Applications of Titanium and Its Alloys, *JOM Mart* 2008
- [45] **Houser R.** (2010), Titanium Use in The Geothermal Industry, *Titanium Conference 2010*, 3-6 Ekim 2010, Orlando
- [46] **Gorynin I.V., Oryshchenko A.S., Leonov V.P., Mikhailov V.I., Schastliwaia I.A.** (2016), Titanium Application in Marine Engineering and Nuclear-Power Engineering, *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*
- [47] **Gorynin I.V.** (1999), Titanium Alloys for Marine Application, *Materials Science and Engineering A263* 112-116, Elsevier
- [48] **Cipollina A., Micale G., Rizzuti L.** (2009), Seawater Desalination – Conventional and Renewable Energy Processes, Springer
- [49] **Chiba M., Tokuno K., Yagi H., Kimura K.** (2002), Applications of Titanium to Consumers' Products and Their Associated Strategy, *Nippon Steel Technical Report No. 85*, 15-17
- [50] **Takahashi Y., Muto I., Hitoshi S., Tadokoro Y., Tagomori N.** (1994), Applications of Titanium to Construction and Civil Engineering, *Nippon Steel Technical Report No. 62*, 9-15
- [51] <http://web-japan.org/atlas/architecture/arc24.html>, Erişim Tarihi: 23.04.2018
- [52] <https://www.guggenheim.org/about-us>, Erişim Tarihi: 23.04.2018
- [53] <http://sciarch.com/projects/fukuoka-yahoo-dome/>, Erişim Tarihi: 23.04.2018

- [54] **Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierring G., Rathel J., Herrmann M.** (2014), Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments, *Advanced Engineering Materials* DOI: 10.1002, Wiley-VCH
- [55] **Zhang F., Quan Y., Reich M., Kessler O., Burkel E.** (2013), Sintering and Heat Treatment of Titanium Alloys by Pulsed Electric Current Sintering, *Sintering Applications*, Intech
- [56] **Suarez M., Fernandez A., Menendez J.L., Torrecillas R., Kessel H.U., Hennicke J., Kirchner R., Kessel T.** (2013), Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, *Sintering Applications*, Intech
- [57] **Grasso S., Sakka Y., Maizza G.** (2009), Electric Current Activated/Assisted Sintering (ECAS): A Review of Patents 1906-2008, *Science and Technology of Advanced Materials*, 10:5, 053001
- [58] **Chunping Z., Kaifeng Z.** (2013), Pulse Current Auxiliary Sintering, *Sintering Applications*, Intech
- [59] **Chu J., Li G., Guo H.** (2017), Application of Streaming Effect and Joule Heating Effect of Pulse Current in Crack Healing of Metal Materials, *Kem. Ind.* 66(5-6)
- [60] **Guillet A., Delamarre F.** (2015), Adiabatic Joule Heating of Copper from 4 K to the Melting Temperature
- [61] **Taylor G. F.** (1933), Apparatus for Making Hard Metal Compositions, *US Patent No:1,896,854*
- [62] **Cremer G.D.** (1944), Powder Metallurgy, *US Patent No: 2,355,954*
- [63] **Inoue K.** (1966), Electric-Discharge Sintering, *US Patent No: 3,241,956*
- [64] **Tokita M.** (2015), Recent and Future Progress on Advanced Ceramics Sintering by Spark Plasma Sintering, *Nanotechnologies in Russia Vol.10 Nos.3-4*
- [65] **Mahamood R.M., Akinlabi E.T.** (2017), Functionally Graded Materials, Springer International Publishing, pp 9-21
- [66] **Anselmi-Tamburini U., Spinolo G., Maglia F., Tredici I., Holland T.B., Mukherjee A.K.** (2013), Field Assisted Sintering Mechanisms, *Sintering Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [67] **Munir Z.A., Quach D.V., Ohyanagi M.** (2013), Electric Field and Current Effects on Sintering, *Sintering Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [68] **Lu K.** (2013), Nanoparticulate Materials: Synthesis, Characterization, and Processing-First Edition, John Wiley&Sons, pp.329-393
- [69] **Tokita M.** (2013), Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications, *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier, pp 1149-1177

- [70] **Zhang Z.H., Liu Z.F., Lu J.F., Shen X.B., Wang F.C., Wang Y.D.** (2014), The Sintering Mechanism in Spark Plasma Sintering – Proof of The Occurrence of Spark Discharge, *Scripta Materialia* 81 (2014) 56-59, Elsevier
- [71] **Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Lavernia E.J., Mukherjee A.K.** (2009), A Discussion on The Absence of Plasma in Spark Plasma Sintering, *Scripta Materialia* 60 (2009) 835-838, Elsevier
- [72] **Piel A.** (2010), Plasma Physics An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas, Springer
- [73] **Smirnov B.M.** (2015), Theory of Gas Discharge Plasma, Springer
- [74] **Kaiser K.L.** (2005), Electromagnetic Compatibility Handbook, CRC Press
- [75] **Mesyats G.A.** (2005), Pulsed Power, Springer
- [76] **Anders A.** (2008), Cathodic Arcs From Fractal Spots to Energetic Condensation, Springer
- [77] **Zhang F.** (2013), *Spark Plasma Sintering of Nanomaterials and Biomaterials* (Doktora Tezi), University of Rostock, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology and Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Rostock
- [78] **Coşkun M.K.** (2011), *Biyomalzeme Amaçlı Ti-6Al-4V Alaşım Tozlarının SPS ile Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [79] **BS EN 3114-001** (2006), Aerospace Series - Test Method – Microstructure of (α + β) Titanium Alloy Wrought Products – General Requirements
- [80] **ASTM E8** (2016), Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Özkan Bahar
Doğum Tarihi ve Yeri : 18.02.1987 / Bulgaristan
E-posta : baharo@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2009, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji
Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği