

**TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA METODU İLE ÜRETİLEN METALİK ESASLI
MALZEMELERİN BİYOKOROZYONU**

Mustafa TÜRKMEN

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metal Eğitimi Anabilim Dalında

Bilim Uzmanlığı Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

KARABÜK

Haziran 2007

KABUL:

Mustafa TÜRKMEN tarafından hazırlanan "TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA METODU İLE ÜRETİLEN METALİK ESASLI MALZEMELERİN BİYOKOROZYONU" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalında, Bilim Uzmanlığı Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 22/06/2007

Başkan: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU (İTÜ)



Üye : Doç. Dr. Şennur CANDAN (ZKÜ)



Üye : Yrd. Doç Dr. Hayrettin AHLATCI (ZKÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. 03./07/2007



Doç. Dr. Mustafa SÖZEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bilim Uzmanlığı Tezi

TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA METODU İLE ÜRETİLEN METALİK ESASLI MALZEMELERİN BİYOKOROZYONU

Mustafa TÜRKMEN

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metal Eğitimi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Harettin AHLATCI

Haziran 2007, 60 sayfa

Bu çalışmada, metal esaslı malzemelerin toz enjeksiyon kalıplama (TEK) yöntemiyle üretimi ve üretim parametrelerinin mikroyapı, sertlik ve yoğunluğa etkileri incelenerek optimum numune tesbiti yapılmıştır. Elde edilen optimum numune ile ticari Cp-Ti numuneler termal oksidasyon işlemine maruz bırakılmış ve oksidasyon işleminin mikroyapı, sertlik ve korozyon dayanımını nasıl etkilediği incelenmiştir.

Araştırmada 45µm ortalama boyutuna sahip Titanyum tozu kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak suda çözünen polietilen glikol (PEG) ile polimetilmetakrilat (PMMA) karışımı kullanılmıştır. Bağlayıcı hacim oranı %46, 48 ve 50 olarak kullanılırken sinterleme sıcaklıkları 1100, 1200, 1250 ve 1250 °C ve sinterleme süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Termal Oksidasyon sıcaklığı olarak, Tek numuneleri ve Cp-Ti numunelerine 8 saat süre ile 750, 800 ve 850 °C uygulanmıştır. Korozyon testleri saline (%0,9 NaCl) solüsyonu içerisinde taramalı potansiyostat cihazı ile yapılmıştır.

ÖZET (devam ediyor)

Deneysel sonuçlar TEK ile numune üretiminde bağlayıcı hacim oranı azaldıkça ve sinter sıcaklığı arttıkça yoğunluk ve sertlik değerlerinin arttığını göstermiştir. Optimum özellik veren TEK numunesi % 46 bağlayıcı hacim oranına sahip 1250 °C de sinterlenen numuneler olduğu belirlenmiştir. Korozyon deneylerinde ise üretilen TEK numunelerinin Cp-Ti numunelerden korozyon dayanımlarının daha iyi olduğu belirlenmiş ve en iyi korozyon direncini 800 °C'de termal oksidasyon işlemi uygulanan TEK numunesinin gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Toz Enjeksiyon Kalıplama, Titanyum, Biyokorozyon

Bilim Kodu : 626.20.01

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

BIOCORROSION OF METALIC BASED MATERIALS PRODUCED BY POWDER INJECTION MOLDING

Mustafa TÜRKMEN

**Zonguldak Karaelmas University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metallurgy**

Thesis Advisor: Assist. Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI

June 2007, 60 pages

In this study, production of metal based materials by powder injection moulding (PIM) and effect of production parameters on microstructure, hardness and density were investigated as well as determination of optimum sample production. The optimised samples, produced in this study, and commercially pure Ti (Cp-Ti) were oxidised in order to investigate how oxidation affects microstructure hardness and corrosion behaviour.

Titanium powders having 45mm mean particle diameters was used in the experiments. Water soluble polyetilen glycol (PEG) and polymetilmacrilate (PMMA) were used as binders. Volume ratio of binder were 46, 48 and 50% were used whereas sintering temperatures were 1100,1200,1250 and 1250 °C for 1 hour. 750, 800 and 850 °C were used as oxidation temperature on both PIM and Cp-Ti samples for 8 hours. Corrosion tests were carried out in saline environment by using scanning potantio galvanostat.

ABSTRACT (continued)

Experimental results showed that both density and hardness of the PIM samples were increased with reducing the binder volume ratio and increasing the sintering temperature. It was observed that optimum PIM samples were produced as the binder ratio was 46% and the sintering temperature was 1250 °C. In the case of corrosion tests, PIM samples showed better resistance than that of Cp-Ti samples and was observed that best corrosion resistance was obtained with 800 °C oxidation temperature on PIM samples.

Key Words : Powder Injection Moulding, Titanium, Biocorrosion

Science Code: 626.20.01

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Hayrettin AHLATCI'ya ve çalışmalarım esnasında bilgileriyle bana yol gösteren değerli hocalarım Prof. Dr. Ercan CANDAN'a, Doç.Dr. Şennur CANDAN'a, Doç.Dr. Mustafa ACARER'e ,Yrd.Doç.Dr. Yunus TÜREN'e ve Araştırma Görevlisi arkadaşım Erkan KOÇ'a sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem , babam ve ağabeyim'e en içten saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Son olarak her türlü destek ve yardımını esirgemeyen değerli eşim Mehtap TÜRKMEN'e teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA.....	3
2.1. TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA (TEK) İŞLEMİ	3
2.1.1 Tozların Özellikleri	5
2.1.2 Bağlayıcının Özellikleri.....	5
2.1.3 Karıştırma	5
2.1.4 Granülleme.....	6
2.1.5 Kalıplama.....	6
2.1.6 Bağlayıcının Giderilmesi (Ayrıştırılması) Esasları	6
2.1.7 Sinterleme	7
2.2 TEK TEKNOLOJİSİNİN UYGULAMA ALANLARI.....	8
2.2.1 Otomotiv	8
2.2.2 Tıp ve Medikal Endüstri	9
2.2.3 Ateşli Silahlar.....	9
2.2.4 Elektronik Endüstrisi	9
2.3 TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA (TEK) VE DİĞER TEKNOLOJİLER	10
BÖLÜM 3 TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ.....	12

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.1 TİCARİ SAF TİTANYUM	14
3.2 TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ SINIFLANDIRILMASI	14
3.2.1 α titanyum Alaşımları.....	15
3.2.2 α - β Titanyum Alaşımları	15
3.2.3 β Titanyum Alaşımları.....	16
BÖLÜM 4 TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ YÜZEY MOD. VE KOROZYONU	18
4.1 KAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	18
4.2 TERMAL OKSİDASYON SÜRECİ	20
4.3 TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ KOROZYON ÖZELLİKLERİ	20
4.3.1 Titanyumda Aralık Korozyonu	24
4.3.2 Titanyumda Oyuk Korozyonu.....	25
4.3.3 Titanyumda Gerilmeli Korozyon	26
BÖLÜM 5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
5.1 TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA İŞLEMLERİ	27
5.1.1 Kullanılan Malzemeler	27
5.1.1.1 Saf Titanyum Tozu	27
5.1.1.2 Bağlayıcı	28
5.1.2 Karıştırma işlemi	28
5.1.3 Kalıplama İşlemi	29
5.1.4 Bağlayıcı Giderme İşlemi	31
5.1.4.1 Suda Çözündürme İşlemi	31
5.1.4.2 Isıl Ayırma İşlemi	32
5.1.5 Sinterleme	33
5.2 KARAKTERİZASYON TESTLERİ	33
5.2.1 Yoğunluk Ölçümü	33
5.2.2 Mikroyapı İncelemesi	34
5.2.3 Sertlik Ölçümü	34
5.3 TERMAL OKSİDASYON İŞLEMİ	34

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.4 KOROZYON TESTİ.....	34
BÖLÜM 6 DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ.....	38
6.1 SUDA ÇÖZÜNDÜRME SÜRESİNİN BAĞLAYICI (PEG) KAYBINA ETKİSİ ..	38
6.2 BAĞLAYICI ORANININ VE SİNERLEME SIC. YOĞUNLUĞA ETKİSİ	40
6.3 BAĞLAYICI ORANININ VE SİNERLEME SIC. MİKROYAPIYA ETKİSİ	40
6.4 BAĞLAYICI ORANININ VE SİNERLEME SIC SERTLİĞE ETKİSİ	43
6.5 TERMAL OKSİDASYON İŞLEMLERİNİN MİKROYAPIYA ETKİSİ	46
6.6 TERMAL OKSİDASYON İŞLEMLERİNİN SERTLİĞE ETKİSİ.....	47
6.6.1 Yüzey Sertliği.....	47
6.6.2 Kesit Sertliği	49
6.7 TERMAL OKSİDASYON İŞLEMLERİNİN KOR. DAVRANIŞINA ETKİSİ	50
6.7.1 Açık Devre Potansiyel-Zaman Ölçümü.....	50
6.7.2 Potansiyodinamik Anodik Polarizasyon Sonuçları	52
BÖLÜM 7 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
7.1 SONUÇLAR.....	55
7.2 ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 TEK işlem sırası	4
2.2 Toz parçacıkları arası bağlanmanın gelişimi ve sinterleme arasındaki yapısal değişiklikler.	7
2.3 Otomotiv endüstrisinde kullanılan TEK parçaları	8
2.4 Medikal uygulamalar için TEK parçalara örnekler	9
2.5 TEK kullanılarak imal edilen bazı ateşli silah parçaları	9
2.6 Elektronik endüstrisinde kullanılan TEK parçalara örnekler	10
2.7 İmalat teknolojilerinin parça karmaşıklığı ve üretim miktarı parametreleri açısından uygulama alanları	10
2.8 Üretim maliyetlerinin parça karmaşıklığına göre karşılaştırılması	11
5.1 Titanyum tozunun SEM görüntüsü	28
5.2 Toz ve bağlayıcı karıştırma düzeneğinin şematik görüntüsü	29
5.3 Toz enjeksiyon kalıplama makinesi ve bölümlerinin şematik görüntüsü	30
5.4 (d) Hazne ve (e) kalıbın şematik görüntüsü.....	31
5.5 Çözündürme işlemi düzeneğinin şematik görüntüsü;	31
5.6 Isıl ayırma işlemi ve sinterleme için kullanılan atmosfer kontrollü fırın ve bölümlerinin şematik görüntüsü	32
5.7 Statik korozyon hücresi.	35
5.8 Deney numunesinin görünümü	36
5.9 Korozyon ölçümü için deneysel setup	36
6.1 Çözündürme süresine bağlı olarak PEG kaybı	39
6.2 Bağlayıcı hacim oranının ve sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak oransal yoğunluk değişimi.....	40
6.3 Bağlayıcı hacim oranına ve sinter sıcaklığının fonksiyonu olarak % Porozite miktarının değişimi	43
6.4 Orjinal Cp-Ti numunesinin optik mikrofotografı	43
6.5 Bağlayıcı hacim oranı ve sinter sıcaklığının fonksiyonu olarak sertlik değişimi	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.6 1250 °C sinterleme sonrası % 46 bağlayıcılı TEK-Ti ve orijinal Cp-Ti numunelerin sertlik değerleri.....	45
6.7 Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş numunelerin sertlik değerlerinin değişimi a. TEK-Ti ve b. Cp-Ti	48
6.8 Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş numunelerin kesitten 5 µm yakın bölgelerinden alınan sertlik değerlerinin değişimi.....	49
6.9 Orjinal Cp-Ti ve TEK numuneleri ile termal oksidasyona maruz bırakılmış numunelerin zamana karşı potansiyel değişimleri a. TEK, b. Cp-Ti.....	51
6.10 Orjinal TEK-Ti ve Cp-Ti numuneleri ile oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin anodik eğrileri.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Bazı titanyum ve alaşımları için mekanik özellikler.....	13
3.2 Ticari saflıktaki titanyum alaşımlarının genel özellikleri.....	14
3.3 α ve β dengeleyici elementler	15
3.4 Bazı β alaşımlarının mekanik özellikleri.....	17
4.1 CP Ti 'nin kükürt içeren gazlara karşı korozyon direnci	23
4.2 Cp-Ti ve 304 L kalite paslanmaz çeliğin karşılaştırılması	23
6.1 TEK-Ti numunelerin sinterleme sonrası dağlanmamış optik mikrofotografaları.....	41
6.2 TEK-Ti numunelerin sinterleme sonrası %2 HF ile dağlanmış optik mikrofotografaları.....	42
6.3 Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş TEK-Ti ve Cp-Ti numunelerin mikrofotografaları...	47
6.4 Oksidasyon sıcaklığına göre pasifleşme akım yoğunluğu (ip) değişimi.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	:	Santigrat derece
Ti	:	Titanyum
i_p	:	Pasifleşme akım yoğunluğu
μm	:	Mikronmetre

KISALTMALAR

ASTM:	:	American Society for Testing and Materials
HSP	:	Hegzogonal sıkı paket
TEK	:	Toz enjeksiyon kalıplama
MPa	:	Mega Paskal
Cp-Ti	:	Commercially pure Titanyum
Cp-Ti-750	:	750 °C'de oksidasyon işlemi uygulanan Commercially pure titanyum
Cp-Ti-800	:	800 °C'de oksidasyon işlemi uygulanan Commercially pure titanyum
Cp-Ti-850	:	850 °C'de oksidasyon işlemi uygulanan Commercially pure titanyum
TEK-Ti	:	Toz enjeksiyon kalıplama ile üretilen titanyum
TEK-Ti-750	:	Toz enjeksiyon kalıplama ile üretilen 750 °C'de oksidasyon işlemi uygulanan titanyum
TEK-Ti-800	:	Toz enjeksiyon kalıplama ile üretilen 800 °C'de oksidasyon işlemi uygulanan titanyum
TEK-Ti-850	:	Toz enjeksiyon kalıplama ile üretilen 850 °C'de oksidasyon işlemi uygulanan titanyum

BÖLÜM 1

GİRİŞ

TEK, çok küçük toz taneciklerinin plastik bağlayıcılarla karıştırılması hariç, plastik enjeksiyon kalıplama yönteminin aynısıdır. TEK yönteminde toz ve bağlayıcıdan oluşan homojen karışım, geleneksel plastik kalıplamaya benzer yollarla, kapalı bir kalıp içerisine enjeksiyon sistemi ile kalıplanmaktadır. Daha sonra bağlayıcı çözündürülür ve numune sinterlenir.

TEK, çeşitli büyüklükteki metal ve seramik parçalarının üretimi için kullanılan eski bir yöntemdir. Son yıllarda, bu yöntem, tozların geleneksel basınçlı kalıplamadaki birçok kalıplama sınırlamalarının üstesinden gelen elverişli bir yöntem olarak dikkat çekmiştir. TEK, seramikler için soğuk izostatik presleme ve şerit döküm, metaller için ise basınçlı ve hassas döküme alternatif bir yöntemdir. Basınçlı döküm ile üretimi mümkün olmayan yada pahalı olabilen yüksek ergime noktasına sahip alaşımlar için, TEK, düzgün parçaların üretimine olanak sağlar (Arslan, 2007; Karataş, 1997).

TEK'in ilk uygulamaları, yüksek performans gerektiren parçaların üretimi için, kompleks şekillere sahip sermet, kompozit ve metalik malzemeler üzerine yapılmıştır. TEK, çelikler dahil, nikel, çoğu seramik, tungsten, ağır alaşımlar, niyobyum, silisyum nitrür, silisyum karbür, süper alaşımlar, intermetallikler, kobalt alaşımları, fiber takviyeli metaller ve seramikler gibi geniş bir materyal dizininde uygulanabilir (Arslan, 2007).

Bu yöntemde; üretim kolaylığı ile ilgili bazı önemli nitelikler, sistem kontrolü, esneklik ve otomasyon yöntemleri vardır. Küçük miktarlarda üretim mümkün iken 5000 ve üzeri parça miktarı geçildiğinde yöntem daha ekonomik olmaktadır. Buna ilaveten, toz kompozisyonu değişirken, sabit donanım özelliklerinin bulunması yöntemi çok çekici yapmaktadır. Diğer bir yandan, uzun bağlayıcı çözündürme zamanı, küçük parça boyutu ve kalınlık sınırlamaları gibi bazı dezavantajları vardır (Dalkılıç, 2001).

Bu çalışmanın amacı, Saf Ti tozları ile Polietilen glikol (PEG) ve Polimetilmetakrilat (PMMA) bağlayıcıdan oluşan karışımı TEK yöntemi ile kalıplamak ve ardından yapılan sinterleme işlemi ile numunelerin üretilmesi, oksidasyon işlemleri ile yüzey özelliklerinin ve korozyon davranışlarının iyileştirilmesidir. Deneysel çalışmalar; yoğunluk, mikroyapı ve sertlik sonuçlarına göre optimum bağlayıcı miktarının, suda çözündürme süresinin, sinterleme sıcaklıklarının belirlenmesini ve optimum üretim koşullarında üretilen numunelerin termal oksidasyonla yüzey özelliklerinin iyileştirilmesini içermektedir. Elde edilen veriler, ticari olarak temin edilen Cp-Ti numuneler üzerinde yapılan testlerle karşılaştırılmıştır.

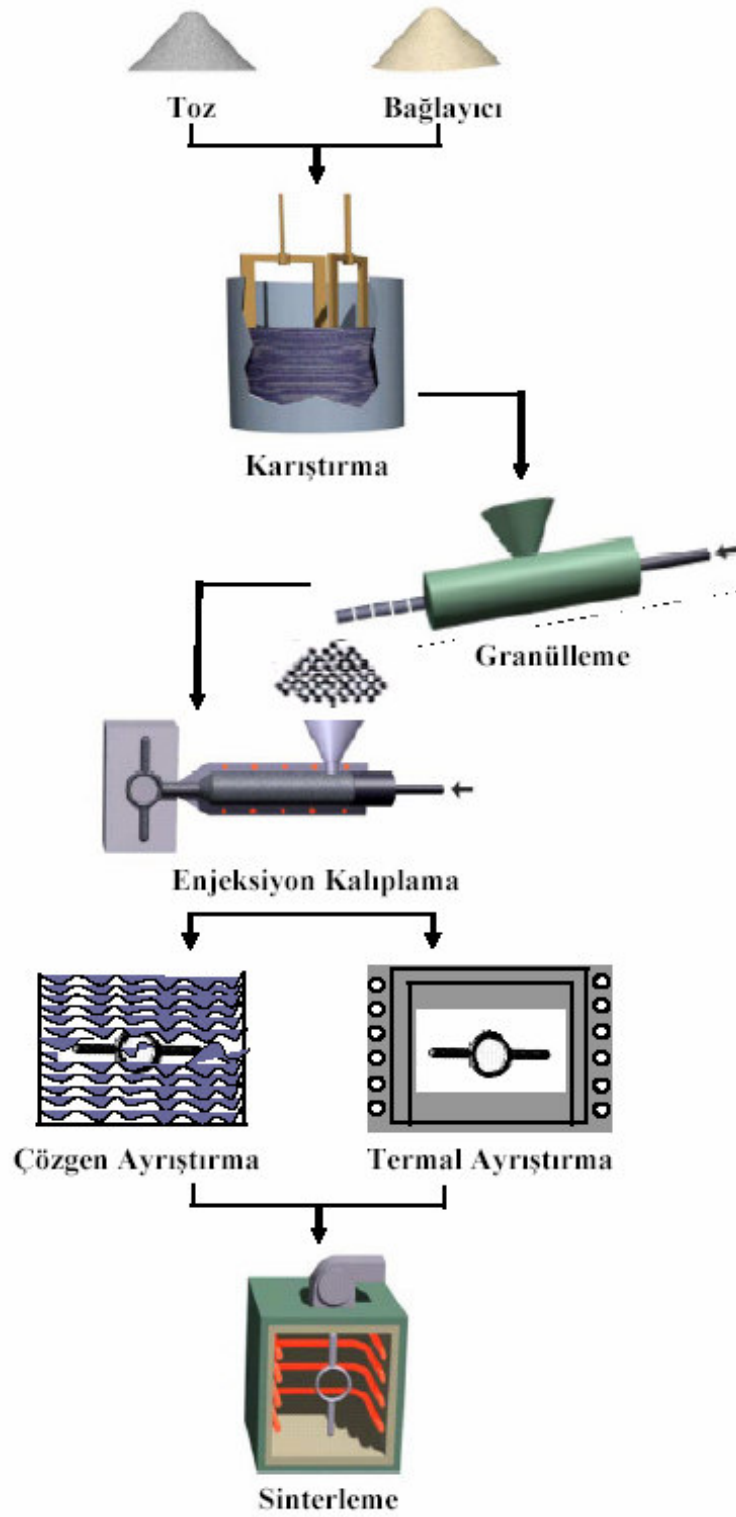
BÖLÜM 2

TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA

2.1 TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA (TEK) İŞLEMİ

Talaşsız parça üretim tekniklerinden olan toz enjeksiyon kalıplama (TEK), çok ince taneli metal veya seramik tozların, termoplastik organik bağlayıcılarla karıştırılması ve bu karışımın toz enjeksiyon kalıplama makinelerinde preslenerek şekil verilmesi teknolojisidir. Bu yöntem ilk defa ticari amaçlı olarak 1975'te ABD'de kullanılmıştır. Bu yöntemin bir avantajı, toz metalürjisinin diğer teknikleriyle üretilmeyen karmaşık şekilli parçaların üretilmesidir (Arslan, 2007; Candan, 1994; Marher, 1990).

TEK için hazırlanan toz ve bağlayıcı karışımlarına besleme stoğu denilmektedir. Besleme stoğu oluşturmak için metal veya seramik tozlar çok hassas oranlarda termoplastik bağlayıcılar ve diğer katkı maddeleri ile karıştırılmaktadır. Besleme stoğundaki bağlayıcı miktarı hacimsel olarak %15'den %50'ye kadar değişmektedir (Karataş, 1996). Besleme stokları uygulamada çok elemanlı sistemler olup, çok sayıda bağlayıcı ve benzer katkı maddeleri içermektedir. Şekil 2.1'de TEK işleminin basamaklarını gösteren bir akış şeması verilmiştir. Uygun toz ve bağlayıcı seçildikten sonra karıştırılmakta daha sonra granül hale getirilmektedir. Granül haldeki karışım enjeksiyon makinesine konulur. Uygun bir sıcaklıkta diş macunu kıvamına gelen karışım uygun bir basınçla, enjeksiyon makinesine bağlanmış kalıbın kalıp boşluğuna gönderilir. Kalıpta karışımın soğumasıyla, kalıbın şeklini almış ham parçalar elde edilir. Bu işlemlerden sonra sıradaki bağlayıcıların ayrıştırılmasıdır. Bağlayıcı ayırma işlemi ısı ve çözgen metotlarıyla yapılabilmektedir. Bağlayıcının parçadan ayrıştırılmasından sonra yapılacak işlem, parçanın sinterlenmesidir. Sinterleme işlemi ile parçadan istenilen yoğunlaşma elde edilmektedir (German, 1990).



Şekil 2.1 TEK işlem sırası (Karataş, 1997).

2.1.1 Tozların Özellikleri

Toz enjeksiyon kalıplamada kontrolü sağlamak için tozların özellikleri bilinmelidir. Sinterlenen parçanın son özelliklerini, tozun başlangıç özellikleri belirler. TEK işlemi için tozların şu özelliklerine bakılmalıdır (Merhar, 1990).

1. Üretim metodu
2. Toz tane büyüklüğü ve dağılımı
3. Toz şekli
4. Yüzey alanı

2.1.2 Bağlayıcının Özellikleri

Bağlayıcı, tozların istenilen şekilde paketlenmesi ve sinterleme işleminin başlangıcına kadar, tozların şeklinin bozulmamasını sağlayan, geçici bir araçtır. TEK'te toz özellikleri yanı sıra bağlayıcının özellikleri de önemlidir. Bağlayıcı, ideal şartlarda hemen hemen su kadar, oldukça düşük viskoziteye ve iyi bir karışım özelliğine sahip olmalıdır. Bu şekilde homojen bir karışım elde edilebilir. Bağlayıcının ve karışımın kalıplama işleminde, düşük viskoziteye sahip olması, basınç altında karışımın enjekte edilmesi için istenen bir özelliktir. Ayrıca bağlayıcı kalıba yapışmamalı ve uçucu olmamalıdır. Kalıp soğuduktan sonra bağlayıcı parçaya iyi ham mukavemet vermelidir. Bağlayıcı kolay ayrışma ile sinterleme işlemine kadar toz yüzeyinde iyi bağlayıcılık görevini yapmalıdır. Ayrıca ayrıştırma işleminde tozu kirletmeme ve geride artık bırakmamalıdır. Bağlayıcı parçadan ayrılırken hep birden değil de kademe kademe ayrılmalıdır. Bu durum gözenek şebekesinin açık kalmasını sağlar. Böylece bağlayıcının sıvı veya gaz haldeyken ayrışmasını kolaylaştırmaktadır. Son bir hususta; bağlayıcının kolay bulunabilir, maliyeti düşük, zehirsiz ve çevreyi kirletici olmaması gerekir (Arslan, 2007; Dalkılıç, 2001).

2.1.3 Karıştırma

Toz ve bağlayıcının karıştırılması ile besleme stoğu oluşturulur. Besleme stoğunun yapısını ve bütünlüğünü karıştırma işlemi belirler. Bu yüzden daha sonraki kalıplama, ayrıştırma, sinterleme işlemlerindeki verimlilik karıştırma işlemine bağlıdır. Karıştırma işleminin

amacı, toz parçacıklarını bağlayıcı ile kaplamak, topaklanmaları dağıtmak, besleme stokunun her yerinde homojen bir dağılım elde etmektir (Arslan, 2007).

2.1.4 Granülleme

Karıştırma sonrası hemen enjekte edilmeyecek besleme stokları karışımın daha homojen bir hale getirilmesi için iri katı parçalar haline getirilir, buna granülleme denir (Hauck, 2000)

TEK’de besleme stoğun malzemenin granül hale getirilmesinin iki amacı vardır. Birincisi, besleme stoğunun kalıplama makinesine kolayca taşıyabilecek kümelerin hazırlanmasıdır. İkincisi de hurda malzemenin tekrar kullanılabilmesidir (Hauck, 2000).

2.1.5 Kalıplama

Kalıplama işlemi, TEK besleme stokunun yeterli bir sıcaklığa kadar ısıtılarak, toz ve bağlayıcı karışımının dış macunu kıvamına getirilmesi ve kalıp boşluğunun içine doldurulmasıdır.

Kalıplama işlemindeki amaç, tozun homojen dağıtıldığı boşluksuz, hatasız bir şekil elde edebilmektedir. Bu nedenle ergimiş madde en az zorlama ile kalıbın içine akacak yeterli derecede viskoziteye sahip olmalıdır (Candan, 1994).

2.1.6 Bağlayıcının Giderilmesi (Ayrıştırılması) Esasları

Bağlayıcıyı giderme, besleme stoğuna istenen şekil verildikten sonra parçadan bağlayıcının çıkarılmasıdır. Bu işlem genellikle fazla zaman alan imalat aşamasıdır. Bağlayıcıların giderilmesinde, kimyasal çözündürme ve termal ayrıştırma olmak üzere iki yöntem kullanılır.

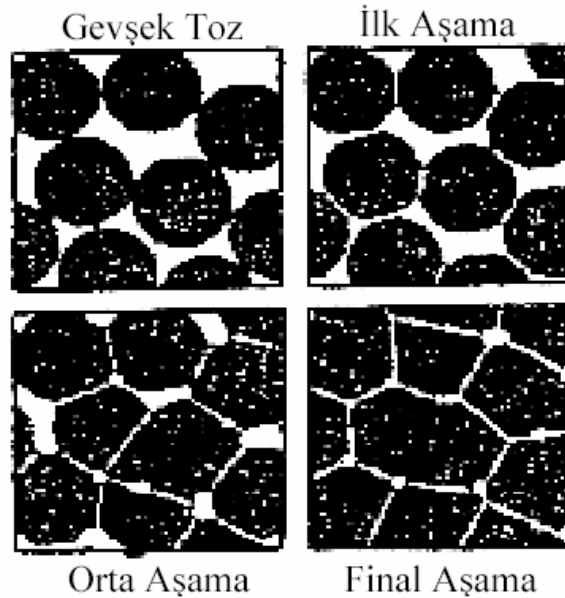
Kimyasal çözündürme: Enjekte edilmiş ham parçaların içerisindeki bağlayıcıların su, trikloroetan vb. çözüldürücülerle çözüldürülmesini içerir (Dalkılıç, 2001).

Termal ayrıştırma: Termal ayrıştırmada yüksek sıcaklıkların etkisiyle yapıda bulunan bağlayıcılar erimeye, ayrışmaya ve buharlaşmaya başlarlar. Buradaki önemli nokta,

bağlayıcı sistemi ergime sıcaklıkları farklı bağlayıcı maddeler içerdiğinden termal ayrıştırma işleminin önceden belirlenmiş sıcaklık aralıklarında yapılması gerekir (Cornwall at al, 2000).

2.1.7 Sinterleme

Sinterleme işlemi, toz parçacıkların bir araya gelip yüksek sıcaklıklarda bağ kurmasıdır. Bu bağ kurma işlemi, toz parçacıklar arasındaki temas noktalarında kaynak bağları ile boyunlaşmanın oluşmasıdır. Boyunlaşmanın artmasıyla parça küçülür, yoğunlaşır ve dayanımı artar. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi sinterleme işlemi üç aşamada gerçekleştirilir. İlk aşamada boyunlaşma meydana gelir. Gözenek şeklinin düzgün olmamasına rağmen, gözenek yapısı açık ve tamamen birbirine bağlanmış durumdadır. Bağlanma ilerlerken, gözenek hacmi küçülür. Değen bölgelerde tanecik sınırı oluşur ve gözenekler düzgünleşir (Karataş, 1997).



Şekil 2.2 Toz parçacıkları arası bağlanmanın gelişimi ve sinterleme arasındaki yapısal değişiklikler (Karataş, 1997).

Orta aşamada gözenek yapısı birbirine bağlanmış silindirik durumda ve çok daha düzgündür. Sinterlemenin son aşamasında, izole gözeneklerin görülmesi yoğunlaşmanın başladığını ve sinterleme işleminin bitme aşamasına geldiğini gösterir. Bu aşamada

tanecikler büyür, gözenekler küresel ve kapalı olur. Sinterleme sonucu parçanın yoğunluğu teorik yoğunluğa hemen hemen eşdeğerdedir (Arslan, 2007).

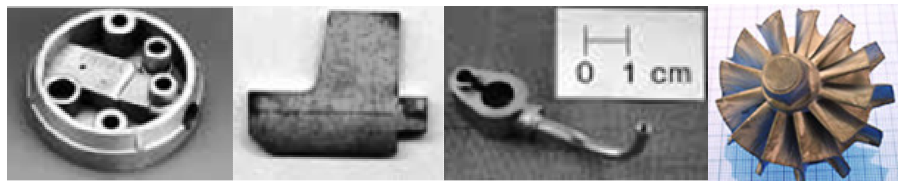
Sinterleme sıcaklıkları yüksek sıcaklıklar olduğu için oksitlenme riskinden dolayı redükleyici atmosfer kullanmak gerekir. Kullanılan sinterleme sıcaklıkları ve süreleri toz malzeme özelliklerine göre değişir. Sinterleme işlemi sonunda teorik yoğunluğun %95 ve daha fazlasına ulaşılırken parçalarda meydana gelen büzülme %10-20 arasında değişir (Dalkılıç, 2001).

2.2 TEK TEKNOLOJİSİNİN UYGULAMA ALANLARI

TEK teknolojisinin henüz gelişme safhasında bir imalat tekniği olduğu belirtilmektedir. Ancak her geçen gün yeni bir TEK parçasının devreye girmesi ile ateşli silahlar, otomotiv, tıp, el aletleri, elektronik, optik, havacılık, beyaz eşya, tüketim malları gibi bir çok endüstri kolunda uygulama alanı bulduğu görülmektedir (Arslan, 2007; Karataş, 1997). Kuşkusuz TEK teknolojisinin sınırları genişledikçe, kısa bir süreç içerisinde ve tıpkı plastik malzemelerin hayatımıza girdiği gibi yaygınlaşarak geniş bir pazar yaratacağı öngörülmektedir. Aşağıda çeşitli endüstri kollarına göre bu zamana kadar yapılmış TEK uygulamalarından örnekler verilmektedir.

2.2.1 Otomotiv

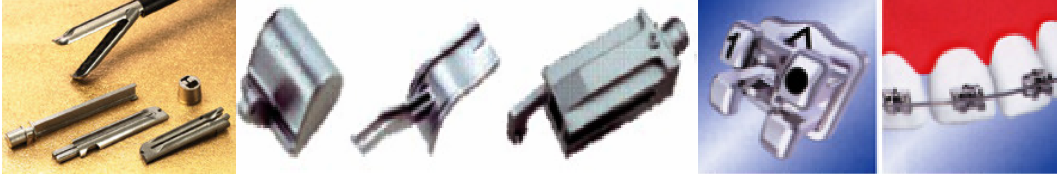
Otomotiv sektöründe, emniyet mekanizmaları özellikle air bag sistemi parçaları, sinyal üniteleri, yakıt enjeksiyon sistemleri, fren (abs) sistemleri, turbo doldurucular, kapı ve kilit mekanizmaları, direksiyon ve aksesuarlar için kol, pim, levye vs. gibi yapı elemanları üretilmektedir. Şekil 2.3’de TEK’le üretilen bazı otomotiv parçaları gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Otomotiv endüstrisinde kullanılan TEK parçaları (Arslan, 2007).

2.2.2 Tıp ve Medikal Endüstri

Medikal amaçla kullanılan parçalar genellikle paslanmaz çelik veya titanyum alaşımlarından yapılır. Bu parçalar endoskop parçaları, makas ve forsepsler, protezler ve ortopedik bağlantı parçaları, tıbbi matkap uçları, türbin vb. Şekil 2.4’de TEK’le üretilen bazı tıbbi cihaz parçaları gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Medikal uygulamalar için TEK parçalara örnekler (Arslan, 2007).

2.2.3 Ateşli Silahlar

Günümüzde tabanca, tüfek, av tüfeği mekanizmalarına ait bir çok parçanın TEK teknolojisi ile üretilmesi oldukça yaygındır. Gez ve arpacık, sürgü, tetik, tırnak, horoz, emniyet pimi, ejektör, mekanizma, çıkarıcı, şarjör kilidi bunlardan bazılarıdır. Bu parçalar göreceli olarak küçük, karmaşık ve hassas özelliklere sahiptir. Şekil 2.5’de TEK ile üretilen bazı ateşli silah parçaları gösterilmektedir.



Şekil 2.5 TEK kullanılarak imal edilen bazı ateşli silah parçaları (Arslan, 2007).

2.2.4 Elektronik Endüstrisi

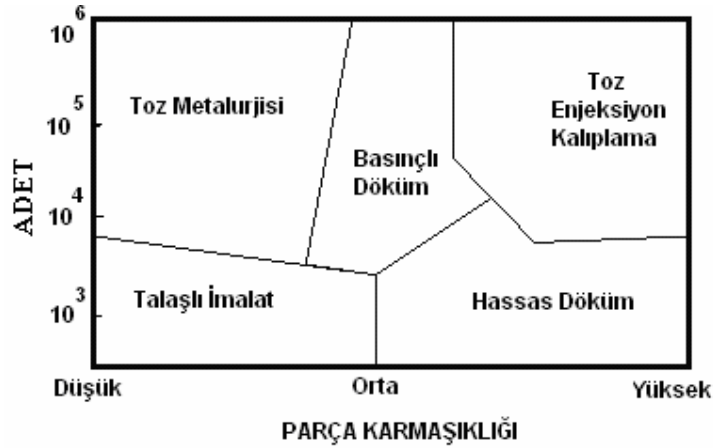
Çeşitli elektronik gereçler için metal parçalar (hard disk göbekleri, dizüstü bilgisayarlar için menteşe ve kilitler), telekomünikasyon cihazları (cep telefonları, telsiz kol saatleri vs.), ofis ekipmanları, yazıcılar, fotokopi makineleri, fotoğraf makinesi ve kamera parçaları TEK yöntemi ile üretilmektedirler. Şekil 2.6’da TEK’le üretilen elektronik parçaları gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Elektronik endüstrisinde kullanılan TEK parçalara örnekler (Arslan, 2007).

2.3 TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA VE DİĞER TEKNOLOJİLER

TEK teknolojisi karmaşık ve zor parçaların kaliteli bir biçimde ve yüksek miktarlarda üretilmesini gerektiren durumlarda diğer imalat teknolojilerine göre avantajlar taşımaktadır. Yüksek yüzey kalitesi, dar ölçü toleranslarını karşılayabilme kabiliyeti, yüksek yoğunluk nedeniyle üstün mekanik özellikleri, seri imalata yatkın işlemleri, malzeme tasarrufu sağlayan tasarım ve imalat seçenekleri, çevresel faktörler ve geri dönüşüm açısından gelişmiş uygulamaları ve hepsinden önemlisi maliyet avantajı TEK teknolojisinin diğer üretim metotlarına göre başlıca üstünlükleridir. Şekil 2.7’de parça karmaşıklığı ve üretim miktarları açısından imalat teknolojilerinin optimum çalışma alanlarını göstermektedir (Karataş, 1997).

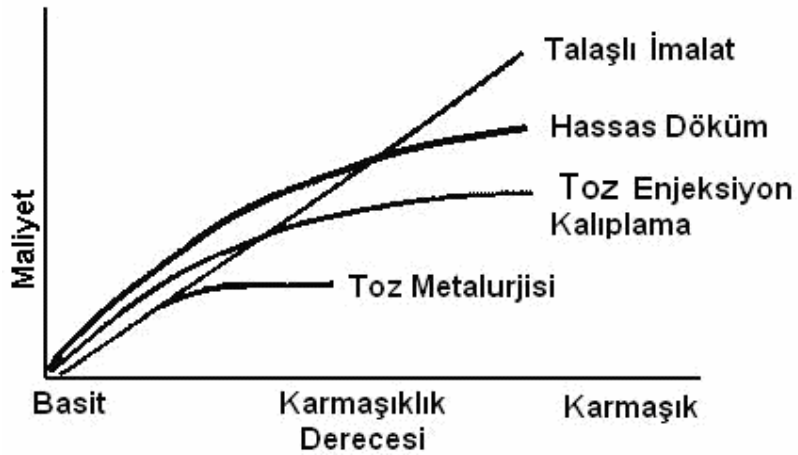


Şekil 2.7 İmalat teknolojilerinin parça karmaşıklığı ve üretim miktarı parametreleri açısından uygulama alanları (Karataş, 1997).

Şekil 2.7’de düşük ve orta karmaşıklık derecesine sahip parçaların 10.000 adet civarına kadar üretimlerinde talaşlı imalat metodu avantajlı görünürken, bu tip parçalarda adedin yükselmesi durumunda ve malzeme mekanik özelliklerinin yeterli olması halinde toz metalurjisi üstünlük taşımaktadır.

Orta karmaşıklık derecelerinde ve yüksek miktarlarda basınçlı döküm yöntemi bir seçenek oluşturmaktadır. Parça karmaşıklığının artması ve karmaşık şekillerin söz konusu olmasıyla birlikte pratikte hassas döküm teknolojisi kendini göstermeye başlamaktadır. Ancak burada da üretim miktarı açısından hassas döküm metodu 10.000 adet civarına kadar üstünlüğünü koruyabilmekte, yüksek üretim hacimlerinde maliyet avantajını koruyamamaktadır.

Bu bölge için sadece TEK teknolojisi ihtiyaçlara cevap verebilen tek seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Maliyet açısından bir değerlendirme yapıldığında da orta karmaşıklık derecelerine kadar sadece toz metalurjisi parçaların TEK'den ucuz kalabildiği diğer teknolojilerin TEK'den pahalı olduğu görülmektedir. Ancak toz metalurjisi de kompleks parçalara doğru geçtikçe parça formunu oluşturmada yetersiz kalması nedeniyle devre dışı kalmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Üretim maliyetlerinin parça karmaşıklığına göre karşılaştırılması (Karataş, 1997).

BÖLÜM 3

TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ

1791 yılında İngiliz malzeme bilimcisi Wilhelm Gregor Madakaskar'da çalışırken esasını belirleyemediği bir metal olan titanyumu bulmuş ve Menachon şehriden esinlenerek Menakirit adını vermiştir. Bundan dört yıl sonra Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth yaptığı çalışma sonucunda, bu metalin yeni bir element olduğunu keşfetmiş ve Yunan mitolojisinde toprağın ilk oğulları anlamına gelen "Titan" isminden esinlenerek bu yeni elemente "Titanyum" ismini vermiştir.

Yer kabuğunun % 6'sı titanyumdan oluşmasına rağmen, saflaştırılmasının zorluğu ve ileri teknoloji gerektirmesi nedeni ile 1940'lı yıllara kadar endüstriyel bir malzeme olarak kullanılmamıştır. Bu yıllarda Wilhelm Kroll'un geliştirdiği kroll adı verilen bir yöntemle teknik üretime geçilmiştir (Doğan, 2002).

Titanyum ve alaşımları sadece 1952 yılından beri yapısal malzemeler olarak kullanımda olduğu için nispeten yeni mühendislik malzemeleridir. Titanyum alaşımları, yüksek bir dayanımın ağırlığa oranına, yaklaşık 550 °C'ye kadar yüksek sıcaklık özelliklerine ve özellikle oksitleyici asitlerde ve klorit maddelerinde ve de çoğu tabii ortamlarda mükemmel korozyon dirençlerine sahiptirler (Smith, 1993).

Titanyum 4,5 g/cm³ özgül ağırlığı, 126 kg/mm²'ye varan yüksek akma dayanımı, 253 °C'den yaklaşık 500 °C'ye kadar bir ısı aralığında yüklenebilme kabiliyeti, bakır ve kromnikelli çeliklerden daha fazla korozyon direnci titanyumu diğer metallerden ayıran en belirgin özelliklerdendir. Titanyum ve alaşımları uzay araçları, kimyasal endüstri ve bazı spor aletleri yapımında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bununla birlikte titanyum ve alaşımları genelde oksijeni kolayca emerler ve 500 °C'dan yüksek sıcaklıklarda açık havada kullanıldıklarında oksidasyona maruz kalırlar. Aynı zamanda titanyum ve alaşımları yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında yüzeylerinde titanyum oksit oluşumu etkin olduğu bilinmektedir (Gökdemir, 2005).

Saf titanyum mükemmel biyolojik uyumluluğu ve uygun mekanik özelliklerinden dolayı medikal alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca fiziksel ortamlarda mükemmel korozyon direnci göstermesi, düşük yoğunluğu, kimyasal durgunluğu, kimyasal tepkimeye girmemesi, zehirli olmaması ve mekanik dayanımının iyi olması bu metali daha cazip hale getirmektedir (Gurrappa, 2001). Titanyum, yüksek yorulma ömrü, tokluğunun iyi olması, kaynak yapılabilme imkanının olması ve yoğunluğunun düşük olması nedeniyle askeri alanda, deniz ile temas eden yapılarda ve kimyasal etkilerin olduğu ortamlarda kullanılan en iyi mühendislik malzemesidir. Titanyum ve alaşımları için mevcut pek çok sınıf ve alaşımların bazıları Çizelge 3.1’de verilmiştir (Gökdemir, 2005).

Çizelge 3.1 Bazı titanyum ve alaşımları için mekanik özellikler (Gökdemir, 2005).

Malzeme	Çekme Dayanımı (Mpa)	Akma Dayanımı (Mpa)	Uzama (%)
Ticari saflıkta Ti			
% 99,5 Ti	241	172	24
% 99 Ti	552	483	15
α Ti alaşımları			
% 5 Al-% 2,5 Sn	862	779	15
β Ti alaşımları			
% 13V-% 11Cr- % 3Al	1290	1214	5

Titanyum düşük sıcaklıklarda HSP (Hegzogonal sıkı paket) yapılı (α) ve 882 °C’ın üzerinde HMK (Hacim merkezli kübik) (β) allotropik bir metaldir. Alaşım elementleri katı eriyik mukavemetlenmesi sağlar ve allotropik dönüşüm sıcaklığını düşürür. Kalay gibi ilaveler, dönüşüm sıcaklığını etkilemeksizin katı eriyik mukavemetlenmesi sağlar. Alüminyum, oksijen, hidrojen ve diğer alfa dengeleyicileri (kararlaştırıcı) elementler (α)’dan (β)’ya dönüştüğü sıcaklığı yükseltir. Vanadyum, tantalyum, molibden ve niyobyum gibi β dengeleyici elementler dönüşüm sıcaklığını düşürür, hatta (β)’nın oda sıcaklığında dengeli kalmasına neden olur. Son olarak mangan, krom ve demir ötektoid reaksiyon sağlar, α - β dönüşüm sıcaklığını düşürür ve oda sıcaklığında iki faz oluşturur.

3.1 TİCARİ SAF TİTANYUM

Ticari saf titanyum; titanyumun oksijen, azot, hidrojen, karbon ve demir ile birlikteki çok seyreltik alaşımı olarak görülür. Oksijen, azot ve karbon sünekliği azaltırken aynı zamanda malzemeyi kuvvetlendirir. Bu malzemenin mikroyapısı tamamen alfa fazından ibarettir. Saf titanyumun 650-700 °C'de tavlansak kullanılması çok yaygındır. Böyle bir ısıl işlemden sonra mikroyapı ince eşeksenli alfa taneciklerinden oluşmaktadır. Şayet saf titanyum beta alanı içinde ısıtılırsa (900-950 °C) hızlı bir tane büyümesi meydana gelir ve soğumayla birlikte kaba tırtıllı alfa şekillendirilir (Doğan, 2002).

Ticari saf titanyum pek çok kimyasal ortamlara karşı mükemmel dirence sahiptir. Nitrik asit, nemli klor, klor çözeltileri, klorlanmış organize bileşikler ve inorganik klor çözeltileri ve de özellikle sıcak klor çözeltilerine karşı dirençlidirler. Titanyum kullanımında artışın görüldüğü yer petrol proses endüstrisi ve ısı değiştiricileridir. Titanyum rafinerilerde kullanılır çünkü sülfidler, kloritler ve petrol rafine etmede karşılaşılan pek çok diğer kimyasallara karşı dirençlidirler. Çizelge 3.2'de ticari saflıktaki titanyum alaşımlarının genel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 Ticari saflıktaki titanyum alaşımlarının genel özellikleri (Doğan, 2002).

ASTM Standardı	Akma Dayanımı	Çekme Dayanımı	Dönüşüm sıcaklıkları		Alaşım elementleri				
			Alfa	Beta	N	C	H	Fe	O
Grade 1	170 MPa	240 MPa	888	880	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18
Grade 2	280 MPa	340 MPa	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25
Grade 3	380 MPa	450 MPa	920	900	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35
Grade 4	480 MPa	550 MPa	950	905	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40

3.2 TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ SINIFLANDIRILMASI

Titanyum alaşımları, α , $\alpha+\beta$ alaşımları ve β alaşımları olmak üzere başlıca 3 gruba ayrılmaktadır, α alaşımlarının tüm mikroyapısını α fazı oluştururken, β alaşımlarının mikroyapısında büyük ölçüde β fazı bulunmaktadır. $\alpha+\beta$ alaşımları ise oda sıcaklığında hem α hem de β fazını içermektedir. Yapısında β fazından daha fazla α fazı içeren alaşımlara α 'ya yakın (near alpha) alaşımlar denilmektedir (Gökdemir, 2005).

3.2.1 α titanyum Alaşımları

Alüminyum, kalay veya zirkonyum içeren α alaşımları daha çok yüksek sıcaklık ya da çok soğuk ortamlarda tercih edilmektedir, α fazı zengin olan alaşımlar, β alaşımlarına göre yüksek sıcaklıklarda sürünmeye karşı genellikle daha dayanıklıdır. Çok düşük miktarda ara yer atomu içeren α alaşımları, sünekliliğini ve tokluğunu çok düşük sıcaklıklarda dahi sürdürmektedir.

3.2.2 α - β Titanyum Alaşımları

α ve β dengeleyicilerinin uygun dengesi ile oda sıcaklığında α ve β 'nin bir karışımı üretilir. Çizelge 3.3'de α ve β dengeleyici elementler görülmektedir.

Çizelge 3.3 α ve β dengeleyici elementler (Gökdemir, 2005).

Alaşım elementi	Alaşım elementi miktarı (Ağırlıkça %)	Yapı hatası
Alüminyum	2-7	Alfa dengeleyici
Kalay	2-6	Alfa dengeleyici
Vanadyum	2-15	Alfa dengeleyici
Molibden	2-13	Alfa dengeleyici
Krom	2-12	Alfa dengeleyici
Bakır	1-3	Alfa dengeleyici
Zirkonyum	2-8	Sürünme dayanımını artırır
Silikon	0,05-1	Sürünme dayanımını artırır

Bu alaşımı tavlama, yüksek süneklilik üniform özellikler ve iyi dayanım kombinasyonunu oluşturur. β dönüşüm sıcaklığının hemen altına alaşımı ısıtma, küçük bir miktar α 'nın kalmasını ve tane büyümesini önlemeyi sağlar. Yavaş soğutma, küçük β faz adalarını kuşatan eş eksenli α taneleri, hızlı soğutma ise iğne şeklinde bir α fazı oluşturur.

α ve β titanyum alaşımlarına çözündürme ısıl işlemi uygulanabilir, su verilebilir ve dayanımı arttırmak için yaşlandırma yapılabilir. Bu alaşımların mikroyapıları öncelikle (a)

kimyasal kompozisyona, (b) işlemin geçmişine ve (c) ısı uygulamalara bağlıdır. Alaşımların mikroyapıları genelde çifttir. Farklı mikroyapısal oluşumlardan meydana gelmektedir (Gökdemir, 2005).

Uygulamada kullanılan titanyum alaşımlarının % 70'i α ve β alaşımlarından oluşmaktadır. α ve β alaşımlarının en yaygın olarak kullanılan türü Ti-6Al-4V alaşımıdır ve bu alaşım sahip olduğu üstün özellikler sebebi ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Ti-6Al-4V alaşımı mükemmel çekme, yorulma dayanımı ve korozyon direncine sahiptir. Alaşım genellikle uçak sanayi, makine parçaları, petrokimyasal fabrikalar için ve tıbbi implant endüstrisinde kullanılmaktadır. Ekstrüze edilmiş veya haddelenmiş işlem ürünleri geniş çapta uçak parçalarında kullanılırken hassas döküm daha düşük maliyet ve yüksek hasar toleransı özelliğinden dolayı karmaşık parçaların üretimi için mükemmel bir teknolojidir. Bu alaşımdaki birçok döküm hataları sıcak izostatik presleme işlemi ile giderilebilir. Bu malzemenin birleştirilmesi için kaynak teknolojisine ihtiyaç vardır.

Ti-6Al-4V alaşımı kolaylıkla kaynaklanabilir ve işlenebilir. Levha, ekstrüzyon, tel ve çubuk şeklinde çok çeşitli fabrika ürünleri bulunur. Bu alaşıma 165 ksi'lik bir çekme dayanımı için ısı işlem uygulanabilir ve 482 °C'ye kadar iyi bir metalurjik kırılma dayanımına sahiptir. Bunun dezavantajlarından birisi düşük sertleşebilirliğe sahip olması ve bu nedenle 1 inç'e kadar olan kısmının sertleşebilir olmasıdır (Threadgil, 1998)

α - β titanyum alaşımları içerisinde çok iyi şekil verilebilme özelliğine sahip Ti-6Al-4V alaşımının çok iyi mekanik özellikler verdiği bilinmektedir. Bunun sebebi alüminyum güçlü bir katı çökelme sertleşme etkisi gösterirken, vanadyum oda sıcaklığında β fazını stabilize ederek yüksek sıcaklıklarda sünekliği iyileştirmesindedir (Boyer, 1985).

3.2.3 β Titanyum Alaşımları

Bu alaşımlar önemli miktarda β fazı kararlaştırıcı elementler olan vanadyum ve molibden içerirler. Sertleştirilebilme, dövülebilirlik, soğuk şekil verebilme ve de yüksek yoğunluk gibi özelliklere sahiptirler. Beta alaşımları β dengeleyicilerle zenginleştirilmişlerdir. Bu nedenle hızlı soğuma ile hepsi β 'dan oluşan dengesiz bir faz oluşur. Tavlanmış şartlarda mikroyapıda sadece β fazı vardır. β matrisi içinde α fazının çökmesi ile

sertleştirilebilirler. Asıl dayanım katı eriyik mukavemetlenmesi ile sağlanır (Gökdemir, 2005).

β titanyum alaşımları yüksek kırılma tokluğuna sahiptirler ve molibden içeren β alaşımlarının korozyona karşı dirençleri yüksektir. Şartlı olarak kaynak edilebilen β alaşımları α - β alaşımlarına göre ısı işleme yatkın olup, iyi işlenebilmektedirler. Şu anda büyük miktarlarda üretilen sadece bir tane β titanyum alaşımı, Ti-%13V-%11Cr-%3Al vardır. Bu alaşımlar genellikle en yüksek dayanımlarını elde etmek için çözündürme ısı işleme uygulanmış ve yaşlandırılmış şartlarda kullanılırlar. Bu alaşımlar 210 ksi'ye kadar ulaşan bütün titanyum alaşımlarının en yüksek dayanımlarına sahiptirler. Bazı β titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Bazı β alaşımlarının mekanik özellikleri (Kahraman, 2003).

Kompozisyon (%)	Şartlar	Oda sıcaklığı			Fazla sıcaklıklar			
		Çekme Dayanımı (psi)	Akma Dayanımı (psi)	Uzama (%)	Deney Sıcaklığı ($^{\circ}$ F)	Çekme Dayanımı (psi)	Akma Dayanımı (psi)	Uzama (%)
13V-11Cr-3Al	Çözündürme + yaşlandırma	177.000	170.000	8	600	128.000	115.000	19
8 Mo-8V-	Çözündürme + yaşlandırma	185.000	175.000	8	800	160.000	120.000	12
2Fe-1Al	Çözündürme + yaşlandırma	190.000	180.000	8	600	164.000	142.000	15
3Al-8V-6Cr	Çözündürme + yaşlandırma	210.000	200.000	7	600	150.000	130.000	20
					800	136.000	110.000	17
11,5Mo-6Zr-4,5Sn	Tavllanmış	128.000	121.000	15	600	105.000	95.000	22
	Çöz + yaşlan.	201.000	191.000	11	600	131.000	123.000	16

BÖLÜM 4

TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ YÜZEY MODİFİKASYONU VE KOROZYONU

Günümüzde malzemelerin tribolojik özelliklerini geliştirmek için, o malzemenin kütleli ve/veya yüzey özelliklerini değiştirmek gerektiği çok iyi bilinmektedir. Titanyumun ve alaşımlarının tribolojik performansını artırmak için yüzey özelliklerinin geliştirilmesi gerekir. Bunun için en temel yöntem yüzey sertliğini artırmaktır.

4.1 KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Malzemenin yüzey sertliğini artırmak, abrasif ve adhezif aşınma direncinde artışa sebep olmaktadır. Bu amaçla sert kaplama yapma, yüzeye iyon aşılama, termokimyasal ve termal oksidasyon gibi yüzey modifikasyon teknikleri titanyum ve alaşımlarına uygulanmaktadır (Aparicio, 2003).

Titanyumun yüzey özelliklerini geliştirmek için uygulanabilen yöntemlerden bir tanesi PVD ve CVD gibi yüzey kaplama yöntemleridir. Bu yöntemlerle, titanyum yüzeyi üzerinde 3-5 pm kalınlığında sert kaplama ile kaplanabilmektedir. Fakat pratikte PVD ve CVD gibi kaplamaların kullanımı için bazı sınırlayıcı faktörler bulunmaktadır (Dearnly, 1999, Imam, 1996).

1. Kaplama içerisinde ve kaplama ile altlık malzeme arasında gözle görülmeyen mikro boşluklar oluşur. Bu boşluklar korozyona neden olmaktadır.
2. Kaplamanın herhangi bir şekilde zarar görmesi ve parçalanması sonucunda kaplamaya göre oldukça yumuşak olan titanyumda şiddetli aşınmaya neden olmaktadır.

Diğer bir yüzey sertleştirme metodu da yüzeye iyon aşılama yöntemidir. Bu yöntemle yüksek enerjili iyonlar, titanyum yüzeye sokulur ve yüzeyin özellikleri ve kompozisyonu değişir. Azot ve oksijen bu yöntem için çok uygundur. Yüzeye sokulmaya çalışılan

elementlerin konsantrasyonu çok düşük olmasına rağmen, yüzey bölgesinde önemli bir sertlik artışı olmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı ise, bu yöntemle maksimum yüzeyden içeri girme derinliğinin diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında çok düşük olmasıdır (Long et al., 1998).

Diğer bilinen yüzey sertleştirme metotlarından bir tanesi de termokimyasal yüzey işlemleridir. Termokimyasal yüzey işlemleri azot, karbon ve bor gibi elementlerin ısı yardımı ile altlık malzemeye difüzyonundan meydana gelir. Bu yöntemle sertleştirilen yüzey tabakası derinliğinin diğer yöntemlere göre daha fazla olması sağlanabilir. Bu yöntemin bu avantajının yanında, bu yöntemin kullanılmasını sınırlayan ve göz ardı edilemeyen bir dezavantajı vardır. Bu dezavantaj ise, bu işlem yüksek sıcaklık işlemi olduğundan tane büyümesine engel olunamamaktadır. Tane büyümesi sonucunda ise, düşük mekanik özellikler elde edilmektedir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta ise termokimyasal işlem sırasındaki atmosferin hidrojen içeriğidir. Çünkü bu yöntem çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, ısı işlem sırasında atmosfer yüksek hidrojen içeriğine sahip ise, bu atmosferdeki yüksek hidrojen yapıya girerek malzemenin mekanik özelliklerini düşürmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle termokimyasal işlem koşullarına dikkat edilmesi gerekmektedir (Komotori et al., 2001).

Yüzey sertleştirme yöntemlerinden bir diğeri ise, termal oksidasyondur. Termal oksidasyon, titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oksijence zengin katı eriyik bölgesi ve nispeten kalın oksit tabakasını oluşturan yüksek sıcaklık oksidasyon işlemidir. Bu işleme oksijen difüzyon sertleştirilmesi de denilmektedir. Oksijen atomlarının yüksek sıcaklıkta difüzyonundan dolayı oksit tabakasının altında arayer katı eriyik sertleşmesi oluşmakta ve yüzey sertliğinin artmasına neden olmaktadır. Oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak, sertlik yüzeyden metalin daha iç bölgelerine kadar kademeli olarak azalır. Basitlik, aşınma ve korozyon gibi yüzey özelliklerini termal oksidasyonla artırmak, titanyum alaşımları için diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine göre daha ucuz, kolay, işçilik gerektirmeyen ve daha umut verici yüzey işlemidir (Dearnly, 1999; Imam, 1996; Aparicio, 2003).

4.2 TERMAL OKSİDASYON SÜRECİ

Titanyum reaktif bir metal olması nedeniyle, normal atmosferik koşullarda da oda sıcaklığında yüzey ince bir oksit filmi oluşur. Genellikle birkaç nanometre kalınlığında olan bu oksit filmi, yüzeyde gelişecek reaksiyonlara karşı titanyum metalini korur. 200 °C'nin üstündeki oksidasyon sıcaklıklarında oluşan oksit filminin kalınlığı birkaç nanometreden onlarca nanometreye kadar çıkar ve oksit filmi amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda, yüzeyde kalın oksit tabakası oluşumuna ara yüzey bölgesinde oksijenin çözünmesi eşlik eder. Titanyumun oksidasyonu sırasında oksijen, yoğun oksit içinden geçerek içeriye doğru yayılır ve oksijen, metal-oksit ara yüzeyinde çözünme ve oksidin büyümesi ile tüketilir. Oksijen, oksit-metal ara yüzeyinden metal içine doğru yayılır (Dong, 2003).

4.3 TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARININ KOROZYON ÖZELLİKLERİ

Titanyum metali doğal olarak çok reaktif bir metaldir. Yüzeyi temiz ve parlak titanyum ve titanyum alaşımları havaya, nemli bir ortama veya redükleyici bir ortama bırakıldıklarında, malzeme yüzeyinde çok kararlı, sürekli ve malzeme yüzeyi ile çok iyi yapışan bir koruyucu film oluşur. Bu filmden dolayı titanyum ve alaşımlarının korozyona karşı yüksek direnç gösterirler. Titanyum ve alaşımları, uzay, denizcilik, tıp ve kimyasal uygulamalarda çok geniş ölçüde kullanılmaktadır ve çoğu çevre şartlarında korozyonun neden olduğu hasarlara karşı dayanıklı malzemelerdir. Cp-Ti ise deniz suyu, vücut sıvıları ve sebze meyve suları gibi doğal çevreye karşı yüksek direnç gösterir. Titanyumun 18 yıl sürekli deniz suyunda tutulduğunda sadece yüzey renginde bir değişiklik olduğu saptanmıştır. Bu metal üzerine; sıvı klor, erimiş kükürt ve çoğu organik bileşiklerle birçok asidin etki etmediği bilinmektedir. Titanyum büyük ölçüde klorürler, hipokloritler, sülfatlar, ve sülfidler gibi tuz çözeltilerinin ve klor gazının depolanmasında kullanılmaktadır (Boetcher, 2002).

Halojen Bileşiklerinin Etkisi: Titanyum alaşımları sıvı klor, brom, iyot ve diğer klor bileşiklerine karşı yüksek korozyon direnci gösterir. Titanyum birçok klorür ve bromür içeren çevre şartlarında, çeşitli bölgesel ve gerilmeli korozyona karşı denenmiş ve günümüzde paslanmaz çelik, bakır alaşımları ve diğer metallerin yerini almıştır (Dong, 2003).

Titanyum, klorit, hipoklorit, klorat, perklorat ve klor-di-oksit çözeltilerine karşı çok dayanıklıdır. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde bu tip kimyasal maddelerin tutulması için kullanılan titanyum malzemelerinde hiçbir korozyon belirtisine rastlanmamıştır. Atık suların dönüştürülmesi işlemlerinde uzun ömürlü olması nedeniyle tercih edilen titanyum, bu alanda yıkama makinelerinin, beyazlatma makinelerindeki pompa, borulama sistemleri ve ısı değiştiricilerinin standart malzemesi haline gelmiştir. Titanyumun klor ve bileşiklerine gösterdiği korozif dayanım için benzer örnekler diğer halojen bileşikler için de geçerli olmakta fakat titanyum alaşımlarını olumsuz yönde etkileyen ve asit özelliği taşıyan sıvı flor bileşikleri ve flor gazı içeren ortamlara çok dikkat edilmelidir (Dong, 2003).

Yüksek sıcaklıklarda klorür tuz çözeltileri ve diğer yüksek konsantrasyonlardaki tuzlu sular içinde de titanyum kullanılmaktadır. 3-11 arasında değişen pH ortamlarındaki tuzlu su düşük korozyon hızına sebep olmaktadır. Hatta oksitleyici özelliği olan $FeCl_2$, $CuCl_2$ veya $NiCl_2$ gibi metalik klorürlerin kullanıldığı alanlarda titanyumun korozyona karşı pasif özelliği çok daha düşük pH değerlerinde dahi devam etmektedir (Dong, 2003).

Düşük pH değerine sahip sıcak klorür çözeltileri (kaynayan % 70 $CaCl_2$ ve kaynayan % 30 $AlCl_3$ gibi) titanyumu korozyona uğratabilmektedir. HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ve oksalik asit gibi asitlerin sıcak olması veya çok derişik çözelti şeklinde olması da titanyum üzerinde korozyon açısından hasar verici etki göstermektedir. Ayrıca iyon hale geçen NaF ve HF gibi flor bileşikleri titanyum yüzeyini aktif hale getirerek hızlı bir korozyona sebep olmaktadır (Bloyce, 1998).

Tuz Çözeltilerinin Etkisi, titanyum geniş bir pH ve sıcaklık aralığında pratik olarak tüm tuz çözeltilerine karşı dirençlidir. Sülfatlar, sülfidler, boratlar, fosfatlar, siyanitler, karbonatlar ve bikarbonatlara karşı da titanyum, iyi bir korozyon direncine sahiptir. Titanyumun benzer korozyon direnci, kromat, permanganat, molibdat, nitrat ve vanadat gibi oksitleyici özelliğe sahip anyon cinsi tuzlar ile bakır, demir, nikel içerikli oksitleyici özelliğe sahip kation cinsi tuzlara da gösterdiği bilinmektedir (Dong, 2003).

Gazların Etkisi, titanyum 370 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda oksijen ve havanın korozif etkisine karşı kusursuz bir direnç göstermektedir. Bu sıcaklığın üstünde ve 450 °C altındaki sıcaklıklarda titanyumun yüzeyinde, zaman içinde yavaş bir hızla kalınlaşan renkli bir oksit tabakası oluşur.

Sıvı oksijenle titanyumun reaksiyona girmesinden kaçınılmalıdır aksi takdirde patlama olması yüksek bir ihtimaldir (Lopez et al., 2003).

Ayrıca azot gazı titanyum ile oksijenden daha yavaş reaksiyona girmektedir. Ancak 800 °C'nin üzerinde azot bileşiklerinin aşırı difuzyonu, malzemede metal gevrekliğine yol açmaktadır. Bunun yanı sıra dış çevre şartlarında kuru amonyağın, titanyuma karşı korozif etkisi bulunmamaktadır. Nemli veya kuru amonyak gazı ya da sulu amonyak çözeltilerinin kaynama noktaları ve üzerindeki sıcaklıklarda titanyumu korozif olarak etkilemediği de bilinmektedir (Dong, 2003).

Suyun Etkisi, titanyum alaşımları 300 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda su ve su buharına karşı yüksek dayanım göstermektedir. Yüksek saflıktaki su ve vücut sıvılarına karşı korozyon direnci mükemmeldir. Titanyumun bu özelliğinin doğal su buharı içinde bulunan demir ve mangan oksit, sülfid, sülfat, karbonat ve klorür gibi kirletici maddeler etkilemez. Ayrıca suların biyolojik kirlenmesini önlemek için uygulanan klorlama işlemi sırasında titanyumun ortamdaki etkilenmediği de bilinmektedir. Ayrıca titanyum tüpler, kimyasal madde, yağ rafinesi ve deniz suyunu yumuşatma endüstrisindeki deniz suyu soğutmalı ısı değiştiricilerinde 20 yılı aşkın süredir çok büyük bir başarı ile kullanılmaktadır (Dong, 2003).

Titanyumun üzerindeki oksit tabakası, hidrojene karşı oldukça etkili koruma sağlar. Bu gazın metale nüfuz etmesi, ancak oksit tabakasının mekanik, kimyasal ya da elektro-kimyasal bir yolla kaldırılması sonucunda gerçekleşmektedir. Ortamda bulunan çok düşük orandaki nem dahi, malzeme yüzeyinde oksit tabakasının oluşmasını sağlayarak yüksek sıcaklık ve basınçlarda bile hidrojen nüfuziyetini önler. Ancak, diğer yandan artan basınç ve sıcaklıklarda saf ve kuru hidrojenin titanyuma olumsuz yönde etki ettiği bilinmektedir. Hidrojenin titanyum alaşımları içine aşırı miktarda nüfuz etmesi ve malzeme içinde önemli miktarda kırılğan titanyum hidrit fazının çökmesi, titanyumu gevrekletmektedir. Titanyumda bu gevrekliğin gözlenmesi için malzemedeki hidrojenin en az birkaç yüz ppm değerine ulaşması dahi yeterli olmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda, titanyumun hidrojen gevrekleşmesi olayına yüksek sıcaklıklar ve yüksek alkali ortamlarda rastlanmaktadır. Sıcak ve sıvı sülfür buharı içinde titanyumun aktif haldeki çeliğe tutturulması ve deniz altında uzun süreli katodik olarak yüklenmesi buna örnek olarak gösterilebilir. Hidrojenin titanyum içine nüfuziyeti 80 °C' nin altında çok düşük hızlarda gerçekleşmektedir. Eğer titanyumun

hidrojeni çözebilme limiti aşılrırsa (ki bu değer ticari saflıkta Grade 2 titanyum için 100-150 ppm'dir) oldukça gevrek bir yapı olan titanyum hidrit malzeme içinde çökelmeye başlamaktadır. Titanyum, kükürtlü gazlara karşı da korozif açıdan dayanıklıdır ve kükürt ortamında gerilmeli korozyon çatlakları ile tipik işletme sıcaklıklarında sülfürleşme oluşumuna direnç gösterir. Kükürt-di-oksit ve hidrojen sülfürün ister kuru ister nemli halde olsun titanyuma etki etmediği Çizelge 4.1'de görölmektedir (Dong, 2003).

Çizelge 4.1 Cp-Ti 'nin kükürt içeren gazlara karşı korozyon direnci (Dong, 2003).

Gaz	Sıcaklık	Korozyon Hızı (mm/yıl)
SO ₂ (Kuru)	21-100	0,00
SO ₂ (Doymuş)	21-100	< 0,003
H ₂ S (Doymuş)	21-100	<0,12

Asitlerin Etkisi, titanyum geniş bir sıcaklık aralığında ve farklı konsantrasyonlardaki nitrik ve kromik asit gibi oksitleyici asitlere karşı kusursuz bir korozyon direnci gösterir. Ticari uygulamalarda titanyum, nitrik asidin tutulmasında büyük ölçüde kullanılır. Çizelge 4.2 titanyumun nitrik asit ortamında ve çeşitli şartlarda düşük korozyon hızları sergilediğini göstermektedir (Dong, 2003).

Çizelge 4.2 Yüzeyleri ısıtılmış Grade 2 Cp-Ti ve 304 L kalite paslanmaz çeliğin kaynayan ve % 90 HNO₃ içeren çözeltiye karşı korozyon dayanımlarının karşılaştırılması (Dong, 2003).

Meta] Sıcaklığı (°C)	Gr.2 Titanyum (mm/yıl)	304 L SS (mm/yıl)
116	0,03-0,17	3,8-13,2
135	0,04-0,15	17,2-73,7
154	0,03-,006	18,3-73,7

Çözeltinin kaynama notasında ve daha yüksek sıcaklıklarda titanyumun korozyona direnci, nitrik asidin saflığına bağlıdır. Çözeltinin daha fazla metal iyonu içermesi titanyumun daha iyi direnç göstermesine neden olmaktadır. Yapılan bir araştırmaya göre; titanyumdan yapılan bir ısı değiştiricisi ; % 60 HNO₃ içeren, 193 °C ve 2.1 MPa (yaklaşık 20 bar) basınçtaki ortamda 2 yıldan fazla kullanılmış ve parçada korozyona rastlanmamıştır. Titanyumdan yapılan reaktörler, ısıtıcılar, kondenserler ve borular; % 10-70 arasında HNO₃ içeren çözeltilerde kaynama noktasından 600 °C 'ye kadar sıcaklık aralığında

kullanılabilmektedir. Titanyumun daha önce anlatıldığı gibi nitrik asidin korozif etkisine karşı farklı sıcaklık aralığında ve konsantrasyonlarda kusursuz direnci vardır. Ancak malzeme dumanlı nitrik asit ile kullanılmamalıdır. Çünkü böyle bir kullanım, tehlikeli sonuçlar veren çabuk yanıcı reaksiyonlar sebep olur (Dong, 2003).

Titanyum ve alaşımları sülfürik asidin korozif etkisine karşı kaynama noktasında dahi oldukça iyi performans göstermektedir. Kömür yakıtlı güç santrallerinin baca gazı desülfürizasyon işlemleri için kullanılan alaşımlar da aynı performansı sergilemektedir. Nemli kükürt-tri-oksit (SO_3) bulunan bu ortamlarda güçlü ve önlenemeyen sülfürik asit çözeltileri oluşabilmekte ve bu da titanyumu etkilemektedir. Bu gibi durumlarda işlem çevresinin temel kimyasının bilinmesi, titanyumun başarılı bir şekilde kullanılması için çok önemlidir (Dong, 2003).

Organik Asitlerin Etkisi, titanyum alaşımları organik asit ortamında mükemmel korozyon direnci gösterirler. Bu ortamlara başta hidrokarbonlar, kloro hidrokarbonlar, florakarbonlar, ketonlar, aldehytler, eterler, esterler, aminler ve alkoller olmak üzere çoğu organik asitler örnek verilebilir. Titanyumun yaygın olarak kullanıldığı bir alan da teraftalik asit, adipin asiti ve asetaldehit üretimidir. Bunun yanı sıra asetik asit, tartarik asit, stearik asit, laktik asit, tannik asit ve diğer birçok organik asitler titanyum için oldukça tehlikesiz olarak bilinmektedirler. Ancak oksalik asit, formik asit, sülfürik asit ve trikloroasetik asit gibi güçlü organik asitlerin korozif etkisine karşı uygun bir titanyum alaşımı seçilmelidir. Organik asit ortamında bulunan titanyumun korozyon direnci; asit konsantrasyonu, sıcaklık, havalandırma ve ortamdaki korozyon önleyici madde bulunmasına da bağlıdır (Dong, 2003).

4.3.1 Titanyumda Aralık Korozyonu

Titanyum, oksijen içeren tuzlu çözeltilerde aralık korozyonuna maruz kalmaktadır. Çünkü tuzlu çözeltide aralık içindeki oksijen, çözeltidekinden daha hızlı tüketilmekte ve sonuçta aralık bölgesindeki metalin korozyon potansiyeli çözeltiye göre daha fazla elektronegatif olmaktadır. Aralık bölgesindeki metal, anot gibi davranmakta ve galvanik pil oluşumu sonucunda çözünmektedir. Anotta aşırı pozitif iyonların oluşumuna yol açan bu durum klorür iyonlarının aralık bölgesine ulaşması ile dengelenmektedir. Aralık bölgesinde oluşan titanyum-klorür kararsızdır ve küçük miktarlarda HCl oluşturacak kadar reaksiyona

girmeye hazırdır. Başlangıçta oluşan bu reaksiyonlar çok yavaştır. Ancak çatlakın sınırlı hacmi içinde pH değerini 1 gibi çok düşük seviyeye çekebilmektedir. Bu durum, yeni oluşan korozyon potansiyelini şiddetli hale getirinceye kadar hızlandırmaktadır. Titanyumda aralık korozyonuna daha çok sıcak klorür çözeltilerinde rastlanmakta ise de bu durum iyodür, bromür ve sülfat çözeltilerinde de görülmektedir. Ortam sıcaklığının artması ile klorür iyonlarının konsantrasyonunun artması, çözülmüş oksijen konsantrasyonunun azalması ve artan pH değerleri aralık korozyonu hassasiyetini de artırmaktadır. Yüksek pH değerindeki çözeltilerde sıcaklık 120 °C 'nin üzerine çıkmadığı sürece titanyumda aralık korozyonuna rastlanmamaktadır. Düşük pH değerlerinde ise aralık korozyonu 120 °C'nin altında oluşabilmektedir (Bloyce, 1998).

4.3.2 Titanyumda Oyuk Korozyonu

Oyuk oluşumu, aralık korozyonu ilişkili bölgesel bir korozyon tipidir. Bu her iki tip korozyon alüminyum, paslanmaz çelik ve titanyum gibi pasif metallerde görülebilmektedir. Oyuklar genellikle titanyum üzerindeki oksit tabakasının süresiz olduğu yerlerde başlamaktadır. Klor gibi aktif iyonlar bu bölgede yoğunlaşmakta ve pasif film tabakasındaki oksijenle yer değiştirinceye dek burada kalmaktadır. Daha sonra da çözünmeyen TiO₂ oksit tabakasında küçük çatlaklar meydana getirmekte ve oyuk içini doldurmaktadır. Böylece büyüyen oyuk içine difüzyon engellenmekte ve asit çözeltilerinin oluşumuna izin verilmektedir. Gerek işlenmesi gerekse montajı sırasında titanyum demir parçacıklarının içinde bırakılmamasına özen gösterilmelidir. Titanyum boru yapımında oluşan oyuk izlerine özellikle demirin bulunduğu yerlerde rastlanması açıkça göstermektedir ki, bu olaya pasif TiO₂ tabakasına bir şekilde ulaşarak malzeme içine nüfuz eden demir parçacıkları neden olmaktadır. Düşük karbonlu çelik ile Cp-Ti arasındaki korozyon potansiyeli farkı, kaynama noktasına gelmiş doymuş tuzlu çözeltiler içinde yaklaşık 0.5 V kadardır. Bu fark anotta demirin tüketildiği elektrokimyasal pilin oluşması için yeterli bir değerdir. Ancak demir tamamen tüketilmeden titanyumda bir oyuk oluşarak büyümeye başlamaktadır. Bir oyuk oluştuktan sonra da çukur içinde asit ortamı gelişmektedir. Bu asit ortamı TiO₂ tabakasının bölgede yeniden oluşmasını önlemekte ve malzeme delininceye dek korozyon ilerlemektedir. Sonuç olarak titanyumun gerek işlenmesi sırasında gerekse montaj aşamasında parçayı anot olarak yükleme ya da pasif oksit tabakası üzerindeki demir parçacıklarını ortadan kaldırılması ile oyuk oluşumu engellenmektedir (Bloyce, 1998).

4.3.3 Titanyumda Gerilmeli Korozyon

İçerisinde % 0.3 ve daha fazla oksijen bulunmadıkça genellikle Cp-Ti'de gerilmeli korozyonun neden olduğu çatlaklara rastlanmamaktadır. Bu nedenle çoğunlukla Cp-Ti 'nin kimyasal işlem endüstrisi gibi alanlarda gerilmeli korozyon çok az önem arz eder. Ancak özellikle uzay araçlarında kullanılan belli titanyum alaşımları gerilmeli korozyondan etkilenebilmektedir. Konu üzerinde yapılan ilk araştırmalarda görülmüştür ki, kaynayan ve % 42 konsantrasyonda $MgCl_2$ çözeltisi içinde titanyum alaşımlarında korozyon oluşturulamamıştır. Titanyum üzerinde gerilmeli korozyon çatlağı oluşturabilen çözeltinin dumanlı nitrik asit olduğu bilinmektedir. Ayrıca yapılan araştırmalarda bu aside maruz kalan titanyum yüzeyinde çabuk yanıcı özelliğe sahip kalıntılar oluşabilmektedir. Bahsedilen bu iki olayın birbiri ile ilgisi olup olmadığı kanıtlanmamıştır. Ancak aside % 1.5-2 civarında su ilavesi her iki olayı da önleyebilmektedir. Titanyumda gerilmeli korozyon çatlağı; sıcak-kuru NaCl, metanol, HCl çözeltileri, deniz suyu, klorlu solventler, civa ve kadmiyumda görülebilmektedir (Bloyce, 1998).

Bunlardan metanol, titanyum ve alaşımlarında gerilmeli korozyona neden olacak eşsiz bir örnektir. Bu özelliği nedeniyle bazı uygulamalarda ticari metanole gerekli miktarda su ilavesi yapılarak titanyumu etkilemesi önlenmektedir. Önceleri çoğu uygulamalardaki CP-Ti 'yi, metanolün bu etkisinden korumak için içine en az % 2 su ilavesi yapılmaktadır. Ancak bazı uygulamalarda özellikle de sıcaklık ve basıncın yüksek olduğu ortamlarda, metanol içine daha fazla su ilavesi gerekmektedir (Dong, 2003).

Gerilmeli korozyona karşı bir diğer önemli ve hassas değişken ise malzemenin alaşım içeriğidir. Örneğin % 6 ve daha fazla alüminyum içerikli titanyum alaşımları malzemeyi gerilmeli korozyona karşı hassas hale getirmektedir. Kalay, manganez ve kobalt katkısı zararlı iken zirkonyumun bir etkisi görülmemiştir. Molibden, vanadyum ve niyobyum gibi elementler gerilmeli korozyonu önleyici elementlerdir. Titanyum alaşımlarına uygulanan ısıt işlemlerin gerilmeli korozyon davranışını değiştirebildiği bilinmektedir (Bloyce, 1998).

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada toz enjeksiyon kalıplama (TEK) ile üretilen 7 mm çapında 9 mm yüksekliğinde saf titanyum numunelerin termal oksidasyonun mekanik özelliklerine ve korozyon dirençlerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmalar;

- 1) TEK ile numune üretimi,
- 2) Termal oksidasyon işlemleri,
- 3) Karakterizasyon testleri ve
- 4) Korozyon testlerini içermektedir.

Elde edilen sonuçlar, ticari olarak temin edilen 6 mm çapında ekstrüze edilmiş Cp-Ti (Grade 2) çubuk numuneler üzerinde yapılan testler ile karşılaştırılmıştır.

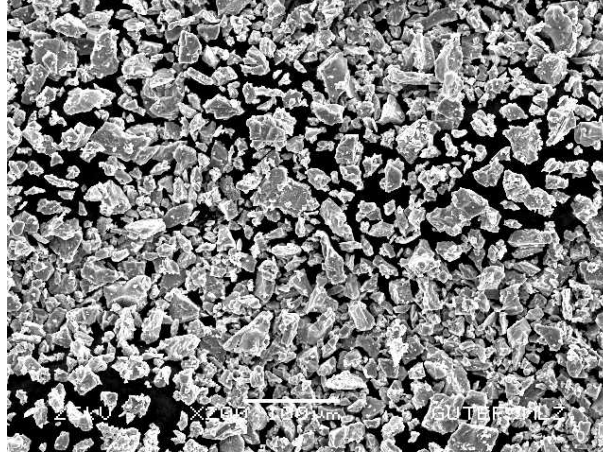
5.1 TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA İŞLEMLERİ

5.1.1 Kullanılan Malzemeler

TEK ile numune üretimi sırasında başlangıç malzemesi olarak saf Ti tozları ve bağlayıcı kullanılmıştır. TEK işlemlerinde toz ve bağlayıcı; karıştırma, kalıplama, bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemlerinden geçirilmiştir.

5.1.1.1 Saf Titanyum Tozu

Deneysel çalışmalarda Alfa-Aesar firmasından temin edilen ortalama 45 µm toz boyutuna sahip saf titanyum tozu kullanılmıştır. JOEL 3600 SEM cihazı ile elde edilmiş saf titanyum tozlarının görünümü Şekil 5.1’de verilmektedir. Şekil 5.1’den görüldüğü gibi saf Ti tozları köşeli şekle sahiptir.



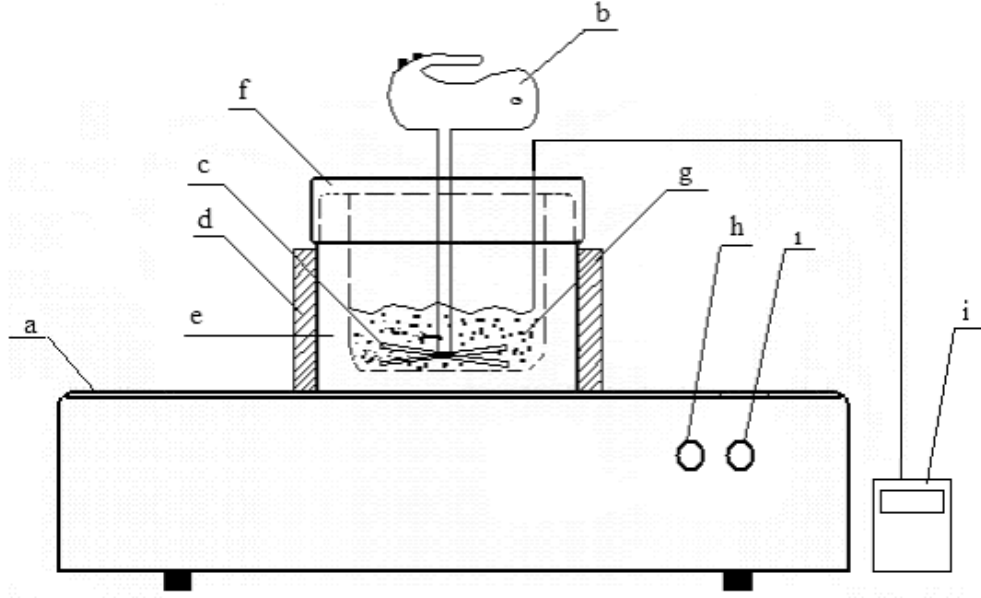
Şekil 5.1 Titanyum tozunun SEM görüntüsü.

5.1.1.2 Bağlayıcı

TEK ile numune üretiminde bağlayıcı olarak toplam bağlayıcı miktarının % 80 oranında polietilen glikol (PEG) ve % 20 oranında polimetilmetakrilat (PMMA) karışımı kullanılmıştır. Bağlayıcılar Alfa-Aesar firmasından sağlanmıştır. Üretim çalışmalarında %42, % 44, % 46, % 48 ve % 50 bağlayıcı hacim oranlarında kalıplama işlemi denenmiş ve % 42 ve % 44 kalıplanamamıştır. Bu nedenle çalışmalarda % 46, % 48 ve % 50 hacim oranlarında bağlayıcı karışımı ve geri kalanı da sırasıyla % 54, % 52 ve % 50 katı hacim oranlarında saf titanyum tozu kullanılmıştır.

5.1.2 Karıştırma işlemi

Belirli oranda Ti tozu ve bağlayıcı içeren karışıma uygulanan karıştırma işlemi, 130 °C'de premier marka mikser ile 300 dev/dk.hızda 30 dakika süreyle yapılmıştır. Şekil 5.2'de ısıtma ve karıştırma sistemi gösterilmektedir.



Şekil 5.2 Toz ve bağlayıcı karıştırma düzeneğinin şematik görüntüsü.

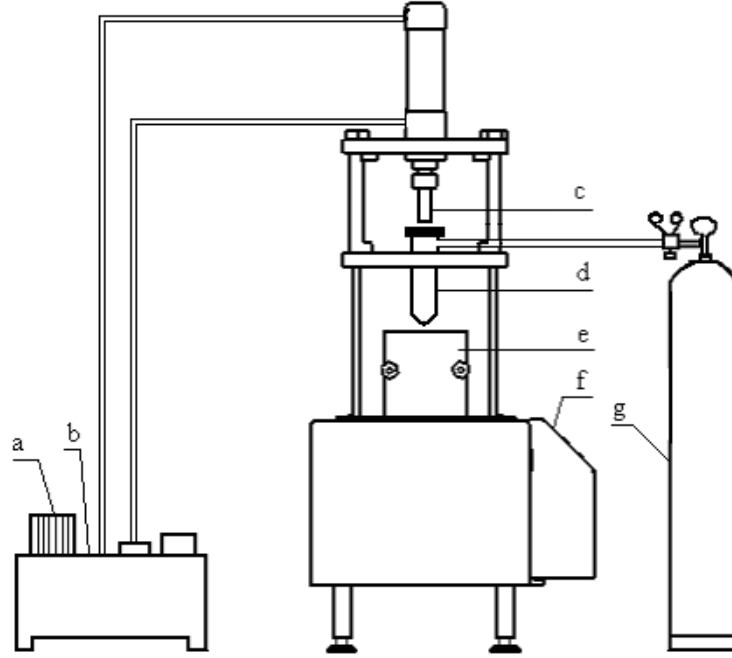
Şekil 5.2’de gösterilen ısıtma ve karıştırma sisteminin bölümleri:

- a. Isıtıcı tabla,
- b. Mikser,
- c. Karıştırıcı bıçakları,
- d. Cam elyafı, e. Seramik kap,
- f. Kapak,
- g. Bağlayıcı toz karışımı,
- h. Otomatik titreşim düğmesi,
- 1. Isı kontrol düğmesi,
- i. Termometredir.

5.1.3 Kalıplama İşlemi

Bu çalışmada, şematik görünümü Şekil 5.3 ’ de verilen ve çalışma için özel olarak dizaynı ve imalatı yapılan toz enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılmıştır. Toz enjeksiyon kalıplama makinesinin bölümlerinden piston (c), hazne (d) ve kalıp (e) hidrolik sistemle hareket ettirilmektedir (Şekil 5.3). Deneyleerde hazne sıcaklığı $180 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ve kalıp sıcaklığı

60 \pm 2°C olarak seçilmiştir. Hazne sıcaklığının kontrolü için kelepçe ısıtıcı, kalıp sıcaklığının kontrolü için ise fişek ısıtıcılar kullanılmıştır (Arslan, 2007).

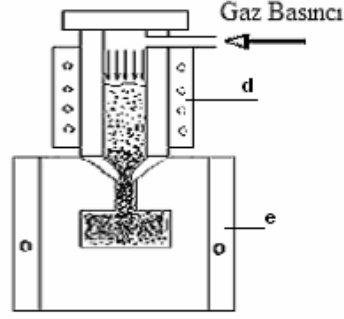


Şekil 5.3 Toz enjeksiyon kalıplama makinesi ve bölümlerinin şematik görüntüsü.

Şekil 5.3’de gösterilen toz enjeksiyon kalıplama makinesi ve bölümleri;

- a. Motor,
- b. Hidrolik pompa,
- c. Hidrolik piston,
- d. Hazne,
- e. Kalıp,
- f. Kumanda sistemi,
- g. Gaz tüpüdür.

TEK makinesi haznesine beslenen toz ve bağlayıcı karışımı, belirlenen sıcaklığa çıkıldıktan sonra, sıkıştırılmış argon gazı yardımı ile kalıba enjekte edilmiştir. Kalıplama işlemleri 15 bar basınçta yapılmıştır. Kalıplama işlemi sonrasında silindirik şekilli 8 mm çapında 10 mm yüksekliğinde numuneler elde edilmiştir. Şekil 5.3’deki (d) ve (e) harfleri ile işaretli kalıplama sisteminin detaylı görünümü Şekil 5.4’de verilmektedir.



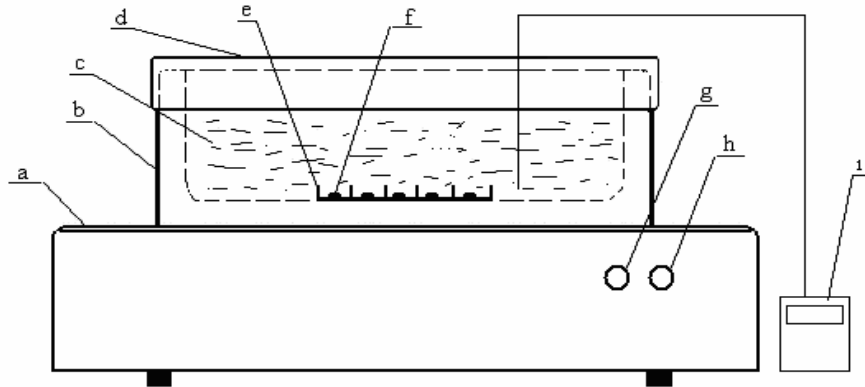
Şekil 5.4 (d) Hazne ve (e) kalıbın şematik görüntüsü.

5.1.4 Bağlayıcı Giderme İşlemi

Tek ile kalıplanan numunelerdeki PEG ve PMMA'yı gidermek için sırasıyla, suda çözündürme ve ısı ayırma işlemleri yapılmıştır.

5.1.4.1 Suda Çözündürme İşlemi

Kalıplanan numunelere uygulanan çözündürme ile bağlayıcı giderme işlemi, 60 °C sıcaklığa sahip cam bir kap içerisindeki saf suda numuneleri 2, 4, 6 ve 8 saat sürelerde bekleterek gerçekleştirilmiştir. Suda çözündürme işleminin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 5.5 'de gösterilmektedir. Suda çözündürme işleminden sonra numuneler 60 °C de 3 saat süre ile fırın içerisinde kurutulmuştur. Çözündürme işlemi öncesinde ve sonrasında numunelerin ağırlık kaybı ölçülmüş ve maksimum PEG kaybını veren süreye ait numuneler, ısı ayırma ile bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur.



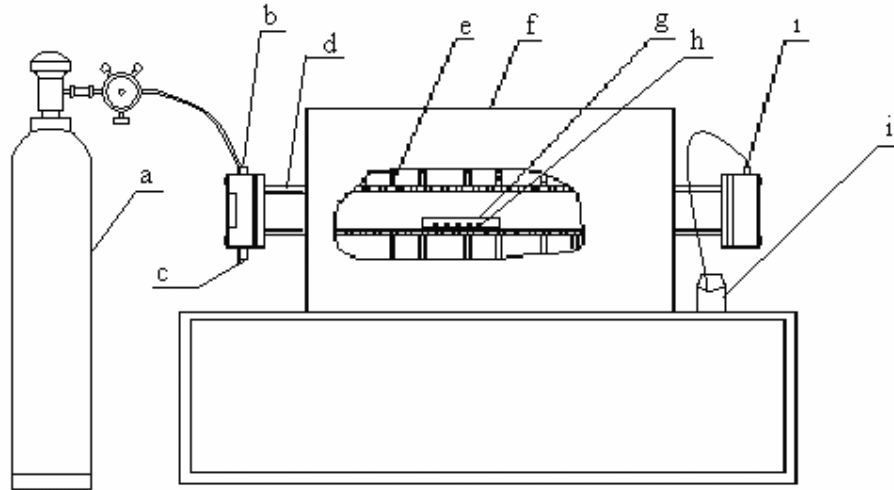
Şekil 5.5 Çözündürme işlemi düzeneğinin şematik görüntüsü.

Şekil 5.5’de gösterilen çözündürme düzeneğinin bölümleri;

- a. Isıtıcı tabla
- b. İzole edilmiş su kabı
- c. Su
- d. Kapak
- e. Numune konulan kap
- f. Numune
- g. Otomatik titreşim düğmesi
- h. Isı kontrol düğmesi
- i. Termometredir.

5.1.4.2 Isıl Ayırma İşlemi

Isıl ayırma ile bağlayıcı giderme işleminin yapıldığı atmosfer kontrollü fırın ve bölümleri Şekil 5.6 da gösterilmektedir. Isıl ayırma işlemi için numuneler, 6 °C /dk. ısıtma hızı ile 360 °C’ye kadar ısıtılmış, vakum (10^{-3} Pa) ortamında 1,5 saat tutulmuştur.



Şekil 5.6 Isıl ayırma işlemi ve sinterleme için kullanılan atmosfer kontrollü fırın ve bölümlerinin şematik görüntüsü.

Şekil 5.6 Isıl ayırma işlemi ve sinterleme için kullanılan atmosfer kontrollü fırın ve bölümleri;

- a. Argon tüpü
- b. Gaz girişi
- c. Vakum
- d. Seramik boru
- e. Isıtma elementi
- f. Fırın gövdesi
- g. Seramik boru
- h. Numune
- ı. Gaz çıkışı
- i. Cam kavanozduur.

5.1.5 Sinterleme

Numuneler, ısıl ayırma işleminin hemen ardından sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi, ısıl ayırma işlemindeki atmosfer kontrollü fırın sisteminde (Şekil 5.6) aynı vakum ortamında (10^{-3} Pa) ve 6 °C /dk. ısıtma hızında dört farklı sıcaklıkta (1100, 1150, 1200 ve 1250 °C) 1 saat uygulanmıştır. Numuneleri oda sıcaklığına soğutma hızı 6 °C/dk'dır.

5.2 KARAKTERİZAYON TESTLERİ

Sinterleme işleminden sonra numunelerin yoğunluk, sertlik ölçümü ve mikroyapı incelemesi gerçekleştirilmiştir. İncelenen bu karakteristik özelliklerde optimum iyileşme veren bağlayıcı hacim oranı ve sinterleme sıcaklığı belirlenmiş ve bu üretim koşullarında elde edilen numunelere oksidasyon işlemi ve ardından korozyon testi uygulanmıştır. TEK yöntemi ile üretilmiş Ti numunelerle karşılaştırmalı olarak, karakterizasyon ve korozyon deneyleri Cp-Ti numunelerine de uygulanmıştır.

5.2.1 Yoğunluk Ölçümü

İncelenen numunelerin yoğunluklarının ölçümü AD-1653 marka cihazda daldırma yöntemi ile yapılmıştır. Ölçülen yoğunluktan, % oransal yoğunluk değerleri = Sinter sonrası yoğunluk / Teorik Yoğunluk formülü ile hesaplanmıştır.

5.2.2 Mikroyapı İncelemesi

Standart metalografik prosedüre uygun olarak hazırlanan numunelerin yüzeylerinin ve kesitlerinin mikroyapı çalışmaları, Nikon Epiphot 200 Model optik mikroskopta gerçekleştirilmiştir. Metalografik olarak numune hazırlama işlemi, reçineye alma, ardından 240-1200 mesh arasındaki SiC abrazyon kağıtları üzerinde zımparalama, elmas solüsyon ile parlatma ve son olarak % 2 HF çözeltisi ile dağlamayı içermektedir.

5.2.3 Sertlik Ölçümü

Metalografik olarak hazırlanan numune yüzeylerinden ve kesitlerinden yapılan sertlik ölçümleri, Shimadzu marka HMV-2 model mikrosertlik cihazında Vickers ucu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Orjinal numunelerin yüzeylerinden yapılan sertlik ölçümlerinde 25, 50 ve 1000 gr yük kullanılmıştır. Termal oksidasyona maruz bırakılmış numunelerin yüzeylerinden sertlik ölçümleri 50 gr, 100 gr ve 200 gr yük altında yapılırken, kesitlerinden 25 gr yük kullanılarak yapılmıştır. Her bir yük için ortalama 10 sertlik ölçümünün ortalaması alınmıştır.

5.3 TERMAL OKSİDASYON İŞLEMİ

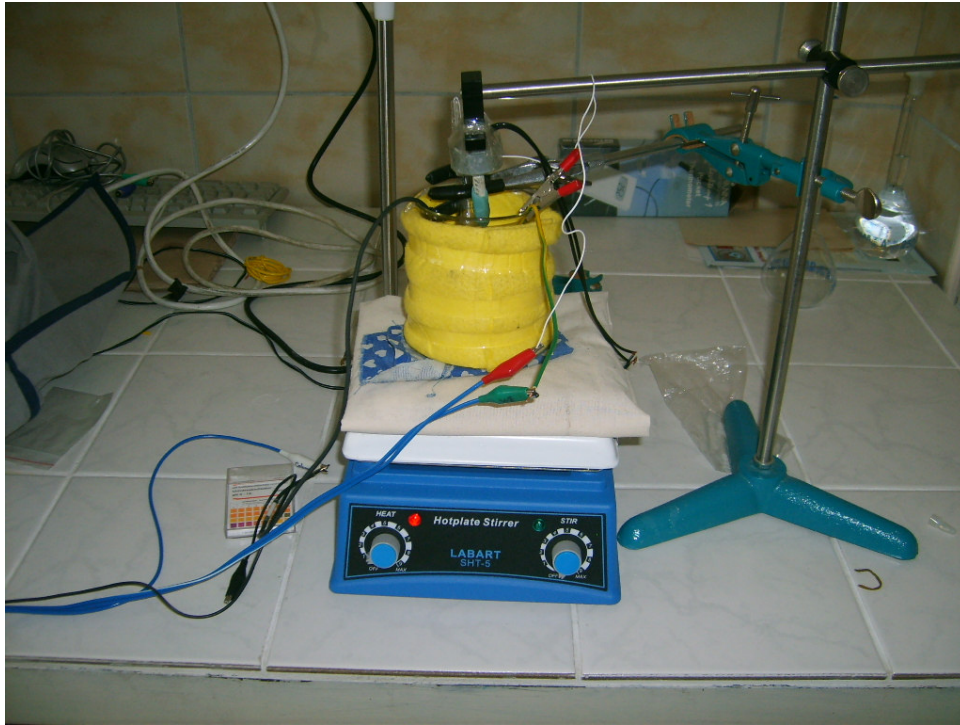
Termal oksidasyon işlemi öncesinde incelenen TEK Ti ve Cp-Ti numunelerin yüzeyleri, 240-1200 mesh arasındaki SiC abrazyon kağıt üzerinde zımparalandıktan sonra elmas solüsyon ile parlatılarak oksidasyon işlemine hazır hale getirilmiştir. Termal oksidasyon işlemleri hava ortamında 750, 800, 850 °C' lerde 8 saat sürede Protherm marka kül fırınında yapılmıştır. Termal oksidasyon işleminden sonra numunelerin yüzeyinden ve kesitinden optik mikroyapı incelemesi ve sertlik ölçümü gerçekleştirilmiştir.

5.4 KOROZYON TESTİ

İncelenen TEK-Ti ve Cp-Ti numunelerin korozyon davranışı, $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de saline (%0,9 NaCl solüsyonu) elektroliti kullanılarak değerlendirilmiştir. Her bir test için elektrolitin hacmi 250 ml ve deney süresince elektrolitin pH değeri 7'dir. Elektrolitin sıcaklığını kontrol altında tutabilmek için beher, yalıtkan bir malzeme ile kaplanmış ve sıcaklık kontrollü bir ısıtıcı üzerine yerleştirilmiştir. Elektrolitin homojenliğini sağlamak için beher içerisine 200

devir/dk dönme hızına sahip mini mikser yerleştirilmiştir. Deneyle başlamadan önce elektrolit içerisine bir saat süre ile O_2 verilerek elektrolitin O_2 doygunluğu sağlanmıştır.

Korozyon deneyleri sırasında çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla deney numunesi, platin levha elektrot ve doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Deney numunesi ile platin elektrot yüzeyleri karşılıklı gelecek şekilde belirli uzaklıkta, standart kalomel elektrot ise deney numunesine olabildiğince yakın yerleştirilmiştir. Şekil 5.7’de elektrokimyasal korozyon ölçümü için kullanılan statik korozyon hücresi görülmektedir.



Şekil 5.7 Statik korozyon hücresi.

Görünümü Şekil 5.8’de verilen deney numunelerinde iletkenliği sağlayabilmek için arka yüzeyine 1,5 mm çapında 300 mm uzunluğunda bakır tel lehimleme ile kaynatılmış ve yalnızca elektrolit ile temasta olan yüzeyleri açıkta kalacak şekilde polyester ile kaplanmıştır. Orijinal numunelerin yüzeyleri standart metalografik yöntemle parlatılmıştır. Korozyon deneyine başlamadan önce incelenen numuneler saf suda 5 dakika ultrasonik olarak temizlenmiş, ardından alkol ile durulanmış ve son olarak kurutulmuştur. Her bir koşul için 2 adet numune test edilmiş ve ortalaması alınmıştır.



Şekil 5.8. Deney numunesinin görünümü.

Korozyon incelemelerinde Potentio-Glavano-Scan markalı PGS 2001D modellen taramalı potansiyostat kullanılmış olup, deney seti (Şekil 5.9) üç kısımdan oluşmaktadır; (a) Pentium 4, 2.00 işlemcili, 80 Gb HD, 256 Mb Ram özelliklerine sahip bilgisayar ve yazıcı, (b) Termometre ve pH ölçer olarak HANNA-HI 8314 model pH metre ve (c) Korozyon Potansiyeli ölçümü için DT-832 dijital multimetre.



Şekil 5.9 Korozyon ölçümü için deneysel setup görünümü.

İncelenen numunelerin korozyon davranışı, zamanla ölçülen numunelerin açık devre potansiyelinin değişimi ve açık devre potansiyeline karşılık anodik polarizasyon eğrisi çıkarılarak değerlendirilmiştir.

a) Açık Devre Potansiyeli

Sistemden akım geçirilmeksizin, saline elektroliti içerisine deney numunesinin ve doymuş kalomel elektrodun daldırılmasından itibaren ikisi arasındaki korozyon potansiyelleri mV cinsinden, 3 dakika da bir toplam 45 dakika ölçülmüştür.

b) Potansiyodinamik Polarizasyon Deneyi

Anodik polarizasyon eğrisi, açık devre potansiyeline karşılık -100mV'dan +3000 mV'a kadar taranan potansiyelde ve 1mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Polarizasyon eğrisinden pasifleşme akım yoğunluğu (i_p) belirlenmiştir.

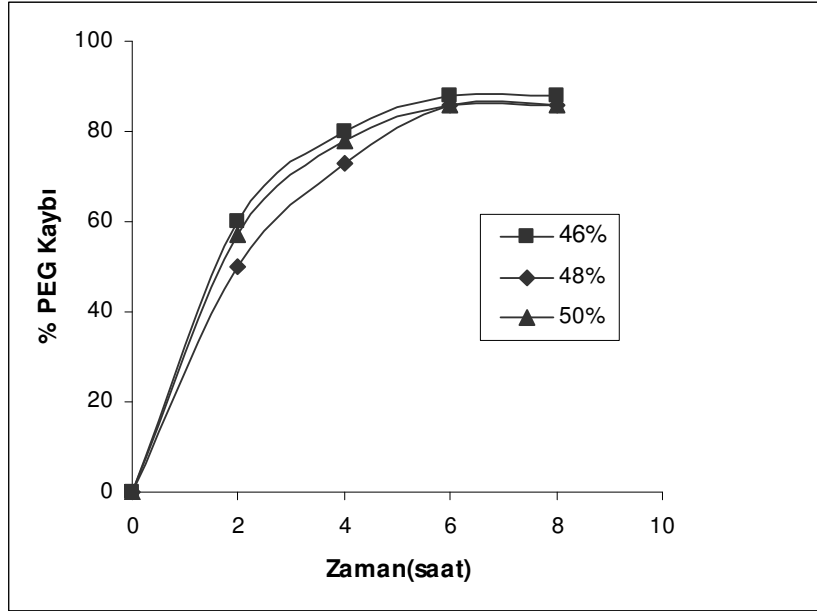
BÖLÜM 6

DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

TEK yöntemi ile üretilen saf Ti numunelerin (TEK-Ti), biyomalzeme olarak korozyon davranışına, üretim parametrelerinin ve yüzey modifikasyon işleminin etkisinin kritik olacağı düşünülmektedir. Bu amaç için öncelikle TEK-Ti numune özelliklerine, üretim sürecinde bağlayıcı oranı, bağlayıcı giderme süresi ve sinterleme sıcaklığının etkisi incelenmiş ve ardından özelliklerde maksimum iyileşme veren numuneye uygulanan termal oksidasyon işleminin korozyon davranışına etkisi irdelenmiştir. Ayrıca karşılaştırma için Cp-Ti numunelerine de aynı parametrelerde paralel çalışmalar yapılmıştır.

6.1 SUDA ÇÖZÜNDÜRME SÜRESİNİN BAĞLAYICI (PEG) KAYBINA ETKİSİ

Saf Ti tozu ile %46, %48 ve %50 hacim oranlarında bağlayıcı içeren her bir karışım için suda çözündürme işlemi öncesi ve sonrası ölçülen ağırlık kaybının çözündürme süresine bağlı olarak değişimi Şekil 6.1'de verilmiştir. Ağırlıkça % bağlayıcı kaybı, suda çözündürme öncesi her bir numunede var olan "suda çözünebilir bağlayıcı" ağırlığı ile suda çözündürme sonrası kaybolan ağırlık arasındaki farkın "suda çözünebilir bağlayıcı" ağırlığına oranının %' si olarak hesaplanmıştır. Karışımda kullanılan PEG suda çözünebilir özelliindedir ve çözündürme işlemi sırasında kalıplanmış numuneden kaybolan ağırlık bu bağlayıcıya aittir (Arslan, 2007; Candan, 1994).



Şekil 6.1 Çözündürme (Leaching) süresine bağlı olarak PEG kaybı.

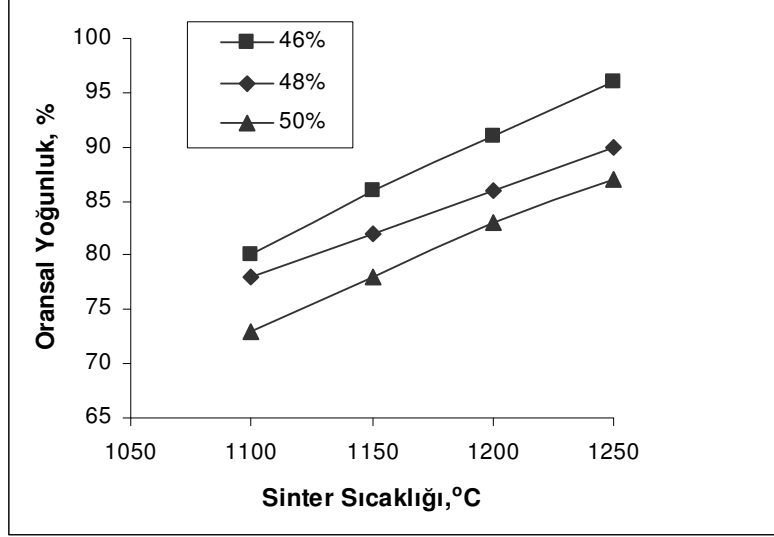
Şekil 6.1'den suda çözündürülen numunelerde PEG kaybının ilk 2 saatte lineer bir şekilde arttığı, 2 ile 6 saat arasında PEG kaybı hızında kısmen azalma ve 6 saatten sonra çözünmenin dengeye ulaştığı gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen sonuçlardan bağlayıcı kaybının bağlayıcı hacim oranından önemli bir şekilde etkilenmediği ortaya çıkmıştır. Şekil 6.1, malzeme içerisindeki PEG'in büyük bir kısmının 6 saatte çözündüğünü ve dengeye ulaştığını göstermektedir. Çözünme süresince malzeme içerisindeki PEG yapıdan uzaklaştırılırken tozlar PMMA tarafından bir arada tutulmaktadır.

Çözündürme süresinin 6 saati geçmesinden sonra dengeye ulaşan % PEG kaybının % 100'e ulaşmamasının sebebi; yüksek gaz basıncı (15 bar) ile besleme stoğunun haznedeki kalıba itilmesi sırasında sıvılaştıran PEG'in kalıplanmış tozların dışına fıskırması veya buharlaşması gösterilebilir. Literatür (Arslan, 2007) de buna benzer durumlar rapor edilmiştir.

Çözünmenin dengeye ulaştığı maksimum PEG kaybı sınırını veren 6 saat'lik çözündürme süresi, optimum süre olarak seçilmiş ve bu süreye karşılık gelen numuneler ısı ayırma ve ardından sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

6.2 BAĞLAYICI ORANININ VE SİNERLEME SICAKLIĞININ YOĞUNLUĞA ETKİSİ

Farklı bağlayıcı hacim oranlarında kalıplanan titanyum tozu karışımının sinterleme öncesi ve sonrası ölçülen yoğunluklarından hesaplanan % yoğunluk değişimi bağlayıcı hacim oranlarına ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2 Bağlayıcı hacim oranının ve sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak oransal yoğunluk değişimi.

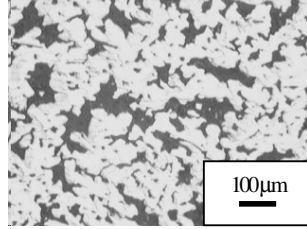
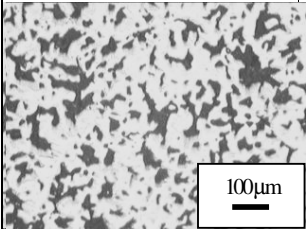
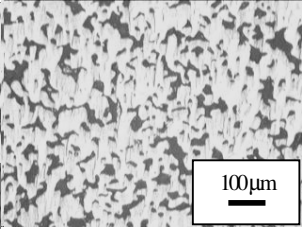
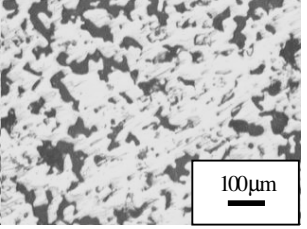
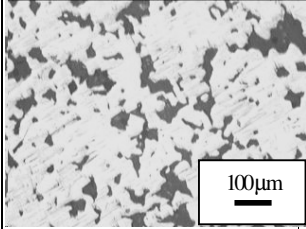
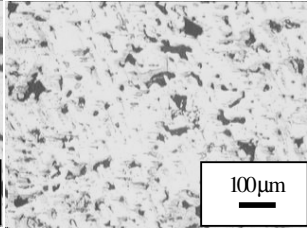
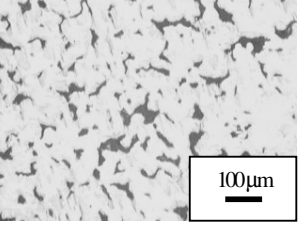
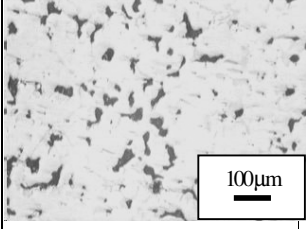
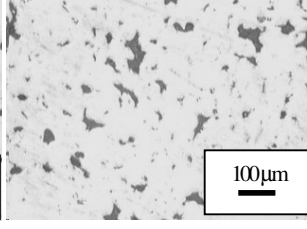
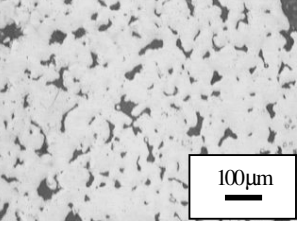
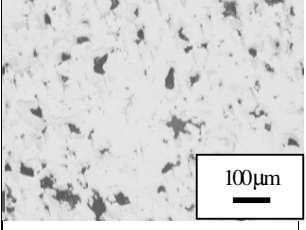
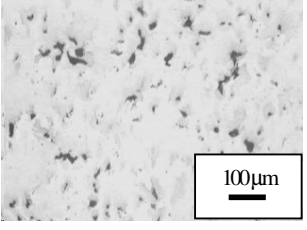
Şekil 6.2’den görüldüğü gibi % bağlayıcı hacim oranının azalması ve sinterleme sıcaklığının artmasıyla teorik yoğunluk artmıştır. Bağlayıcı hacim oranı %46 ve sinterleme sıcaklığı 1250 °C ye sahip numunede en yüksek teorik yoğunluk (%96) değeri elde edilmiştir. Bu durum şöyle açıklanabilir; yüksek hacim oranlarında bağlayıcı ile kalıplanan tozlar arasındaki mesafenin uzak olması ve çekim kuvvetlerinin yetersiz olması sinterlemede düşük yoğunluğun elde edilmesine yol açmıştır (Arslan, 2007).

6.3 BAĞLAYICI ORANININ VE SİNERLEME SICAKLIĞININ MİKROYAPIYA ETKİSİ

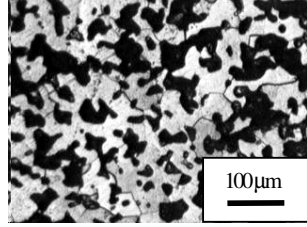
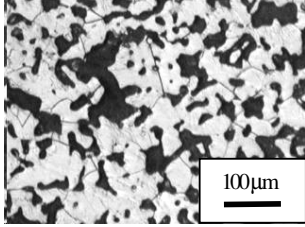
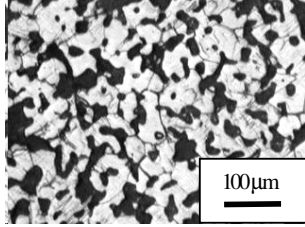
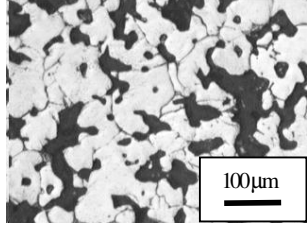
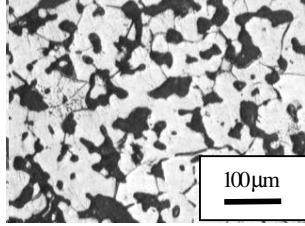
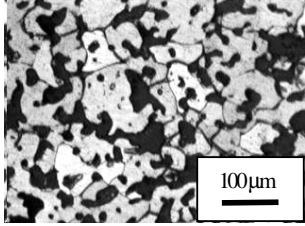
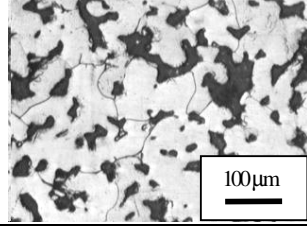
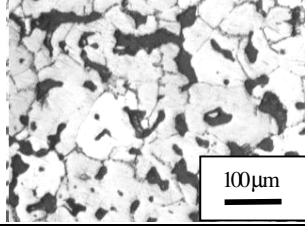
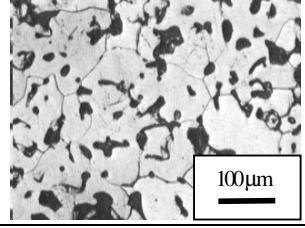
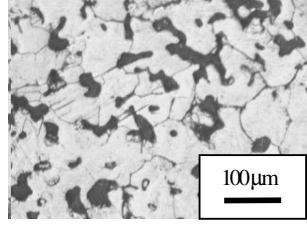
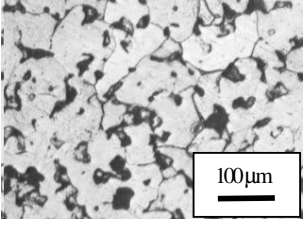
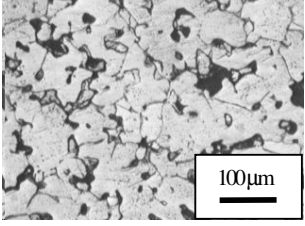
Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilen Ti (TEK-Ti) numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrasında elde edilen dağlanmamış ve dağlanmış mikroyapıları sırasıyla Çizelge 6.1 ve 6.2 de verilmiştir. İncelenen TEK-Ti numunelerin optik mikroyapı resimleri, koyu siyah ve gri bölgeleri içermektedir. Koyu siyah bölgeler poroziteyi, gri

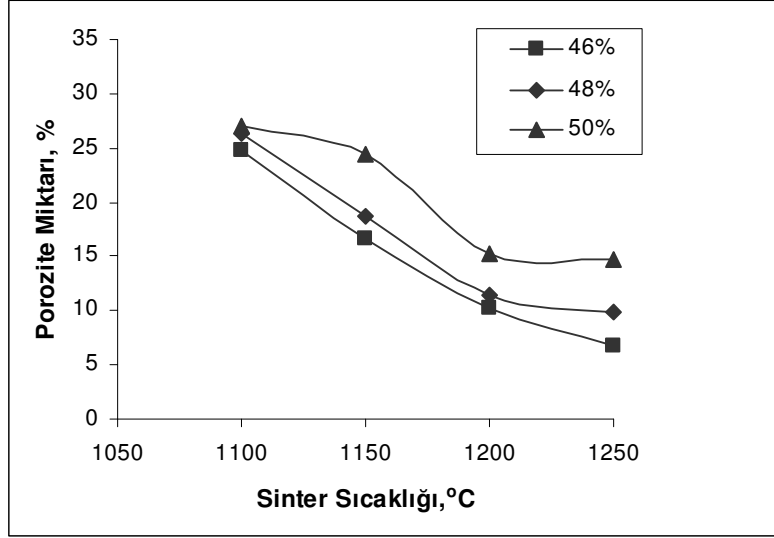
renkli bölgeler matrisi göstermektedir. Gerek Çizelge 6.1 ve gerekse Çizelge 6.2 bağlayıcı hacim oranının azalması ve sinterleme sıcaklığının artması ile porozite miktarının azaldığını göstermektedir. Dağlanmamış mikroyapılar üzerinden ölçülen porozite hacim oranlarının, % bağlayıcı hacim oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi Şekil 6.3 'de verilmiştir. % Bağlayıcı hacim oranının azalması ve sinterleme sıcaklığının artması ile porozite miktarının azalması yoğunluk değişimi ile orantılıdır. Dolayısı ile porozitedeki azalma teorik yoğunlukta artışa yol açmıştır. Ayrıca ilave olarak Çizelge 6.2, TEK-Ti numunelerin yaklaşık olarak eşeksizli ince tanelerden oluştuğunu göstermektedir.

Çizelge 6.1 TEK-Ti numunelerin sinterleme sonrası dağlanmamış optik mikrofotografaları.

Sinter Sıcaklığı (°C)	% Bağlayıcı Hacim Oranı		
	% 50	% 48	% 46
1100			
1150			
1200			
1250			

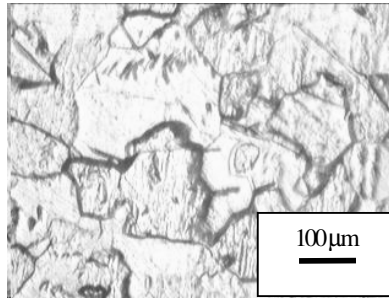
Çizelge 6.2 TEK-Ti numunelerin sinterleme sonrası %2 HF ile dağlanmış optik mikrofotografaları.

Sinter Sıcaklığı (°C)	% Bağlayıcı Hacim Oranı		
	% 50	% 48	% 46
1100			
1150			
1200			
1250			



Şekil 6.3 Bağlayıcı hacim oranına ve sinter sıcaklığının fonksiyonu olarak % Porozite miktarının değişimi.

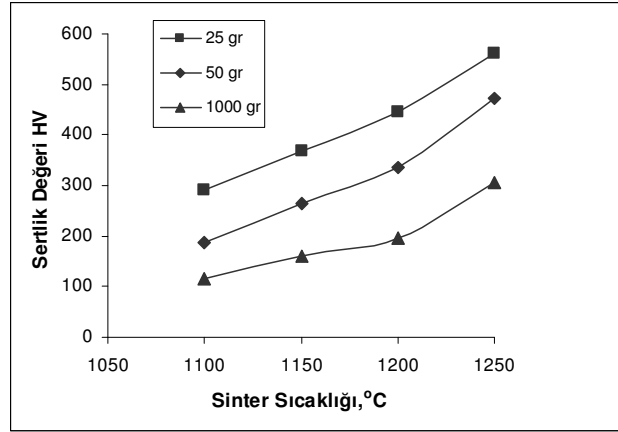
Bu çalışmada TEK-Ti ile karşılaştırmalı olarak incelenen Cp-Ti numunenin %2 HF ile dağlanmış optik mikroyapısı Şekil 6.4'de verilmiştir. Orjinal Cp-Ti numunenin mikroyapısı, Çizelge 6.2'de verilen % 46 bağlayıcı içeren TEK-Ti numunenin 1250 °C sinterleme sonrası elde edilen mikroyapısı ile karşılaştırıldığında, eşeksenli fakat daha iri tanelerden oluştuğu görülmektedir.



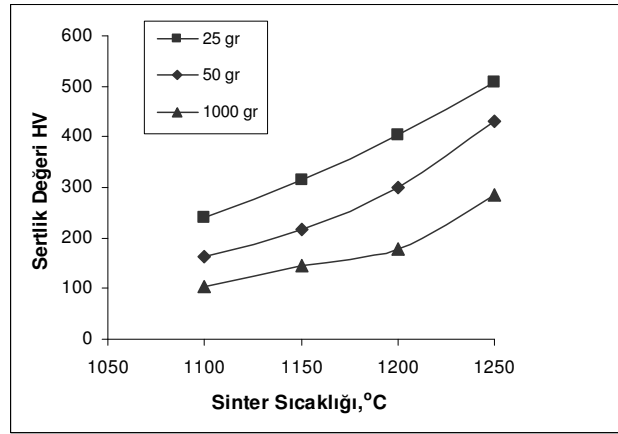
Şekil 6.4 Orjinal Cp-Ti numunesinin optik mikrofotografı.

6.4 BAĞLAYICI ORANININ VE SİNERLEME SICAKLIĞININ SERTLİĞE ETKİSİ

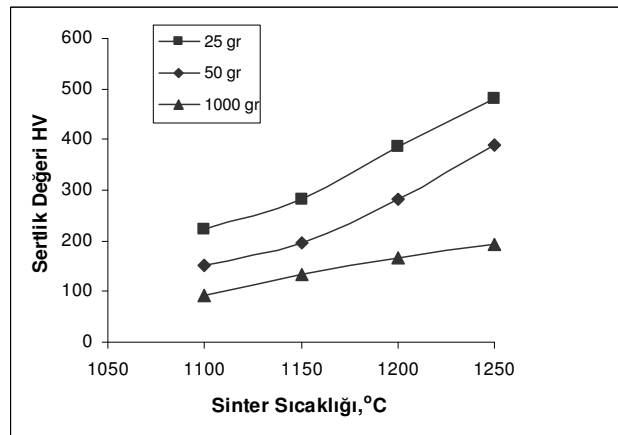
Karışımında % 46, % 48 ve % 50 hacim oranlarında bağlayıcı içeren TEK-Ti numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sertlik değişimleri Şekil 6.5'de gösterilmektedir.



a. % 46



b. % 48

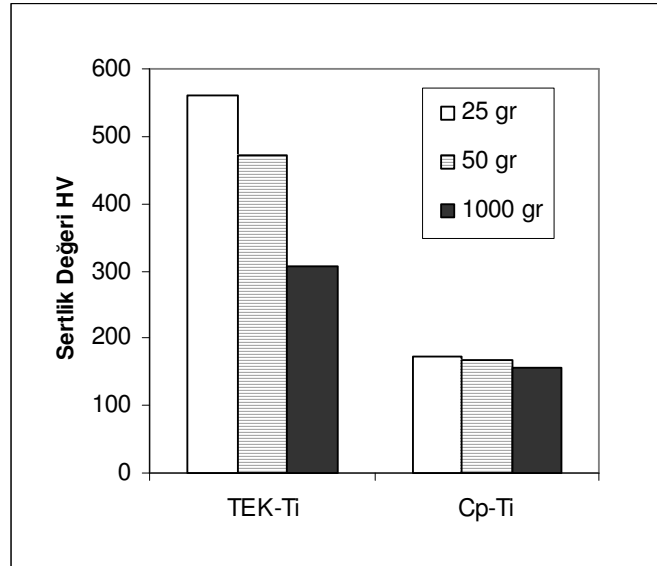


c. % 50

Şekil 6.5 Bağlayıcı hacim oranı ve sinter sıcaklığının fonksiyonu olarak sertlik değişimi.

Ölçülen sertlik değerleri; bağlayıcı hacim oranının azalması, dolayısıyla katı hacim oranının artması ve sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile artmıştır. Ayrıca sertlik ölçümü sırasında uygulanan yükün artması ile sertlikte azalma bulunmuştur. Bu durum, uygulanan yükün artması ile elde edilen sertlik izinin daha fazla yüzey altı gözenekli bölgeye temas etmesine dayandırılabilir. Şekil 6.5’de bağlayıcı hacim oranı % 46 ve sinterleme sıcaklığı 1250 °C olan numunelerde en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir.

Yüksek bağlayıcı oranları yetersiz katı hacim oranına sebep olmaktadır. Dolayısıyla kalıplanma esnasında fazla bağlayıcı, toz tanecikleri arasındaki uzaklığın artmasına, sinterleme sonrasında gözenekli yapının oluşmasına ve buna bağlı olarak teorik yoğunluğun ve sertlik değerlerinin düşmesine yol açmaktadır. Bağlayıcı oranının belirli bir değere kadar azalması daha iyi yoğunlaşmadan dolayı sinterlenen numunelerin sertliğinin artmasını sağlamaktadır (Arslan, 2007).



Şekil 6.6 1250 °C sinterleme sonrası % 46 bağlayıcı TEK-Ti ve orijinal Cp-Ti numunelerin sertlik değerleri.

Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilen % 46 bağlayıcı TEK-Ti numunelerin 1250 °C sinterleme sonrası sertlikleri ile karşılaştırmalı olarak orijinal Cp-Ti numunelerin 25 gr, 50 gr ve 1000 gr yük altındaki sertlik değerleri Şekil 6.6’ da verilmiştir. Şekil 6.6’ ya göre TEK-Ti numunelerin sertlik değerleri ile kıyaslandığında Cp-Ti numunelerin sertlik değerleri daha düşüktür. Bu sonuç, Cp-Ti numunelerin tane yapısının TEK-Ti

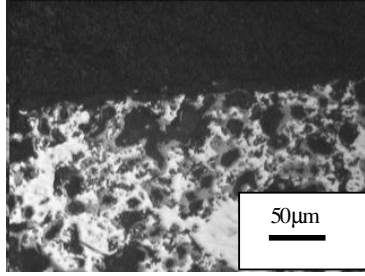
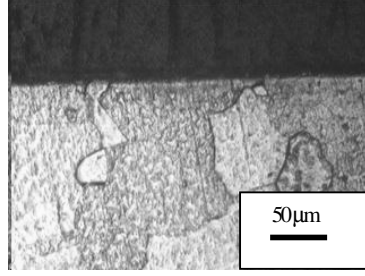
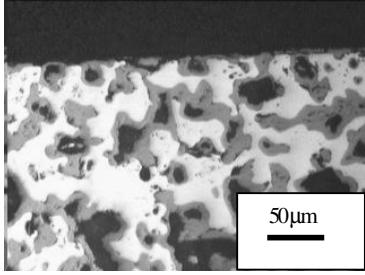
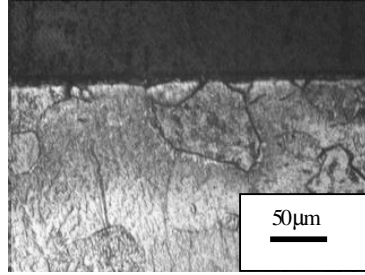
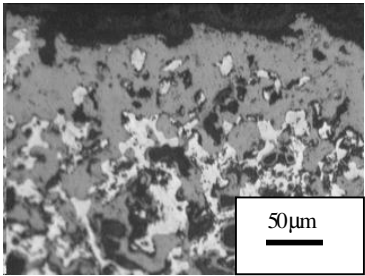
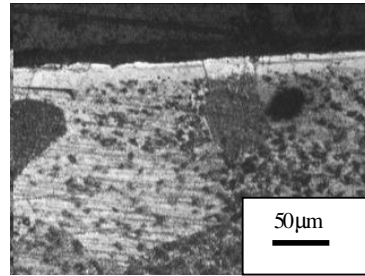
numunelerinkinden daha iri olmasına dayandırılabilir. Ayrıca Cp-Ti numunelerin sertlik değerleri uygulanan yükten bağımsızdır.

6.5 TERMAL OKSİDASYON İŞLEMLERİNİN MİKROYAPIYA ETKİSİ

Optimum özellikleri veren koşullarda (%46 bağlayıcı hacim oranında ve 1250 °C sinterleme sıcaklığında) üretilen TEK-Ti numunelerin farklı sıcaklıklarda termal oksidasyon sonrası çekilen optik mikrofotografaları Çizelge 6.3’de verilmektedir. TEK-Ti numuneler ile karşılaştırmalı olarak, aynı koşullarda termal oksidasyona tabi tutulan Cp-Ti numunelerin optik mikrofotografaları da Çizelge 6.3’de gösterilmektedir. Bir çok termal işlem görmüş malzemelerde olduğu gibi oksitlenmiş tabaka, yüzey üzerinde oksit tabakası ve en dışta difüzyon bölgesinden ibarettir. TEK-Ti numunelerde oksidasyon işleminden sonra mikroyapı, koyu renkli porozite, açık renkli matris ve koyu yeşil renkli oksit tabakasını içermektedir. Oksit tabakası, yüzey altındaki porozitelerin çevresinde de gözlenmiştir. Literatürde, saf titanyum numunelerde gözlenen bu oksit tabakasının TiO_2 olduğu, XRD analizleri sonucu belirtilmiştir. Oksit tabakasının koyu yeşil renkli olması, numunenin yüzeyi üzerindeki oksijen doygunluğunun artmasına bağlanmıştır (Alvarado, 2005; Popa, 2004; Dong, 2003).

Her iki malzemedede de artan sıcaklık ile oksijen difüzyon derinliği artmaktadır. Aynı termal oksidasyon koşullarında TEK-Ti numuneleri Cp-Ti’den daha yüksek difüzyon derinliği sergilemiştir. Buna göre, TEK-Ti numunelerinde Cp-Ti numunelerine nazaran oksijenin daha kolay ve hızlı yayıldığını söylemek mümkündür. Ayrıca difüzyon tabakası, optik mikroskop ile yapılan incelemelerde gözlenmemiştir. Karşılaştırma amacıyla incelenen Cp-Ti numunelerin oksidasyon işlemi sonrası, düşük sıcaklıklarda (750 °C ve 800 °C) numune yüzeyinde sadece açık beyaz renkli difüzyon tabakası gözlenirken yüksek sıcaklıkta (850 °C) ise birbiri ardı sıra difüzyon ve oksit tabakası gözlenmiştir (Çizelge 6.3).

Çizelge 6.3 Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş TEK-Ti ve Cp-Ti numunelerin mikroyapı görüntüleri.

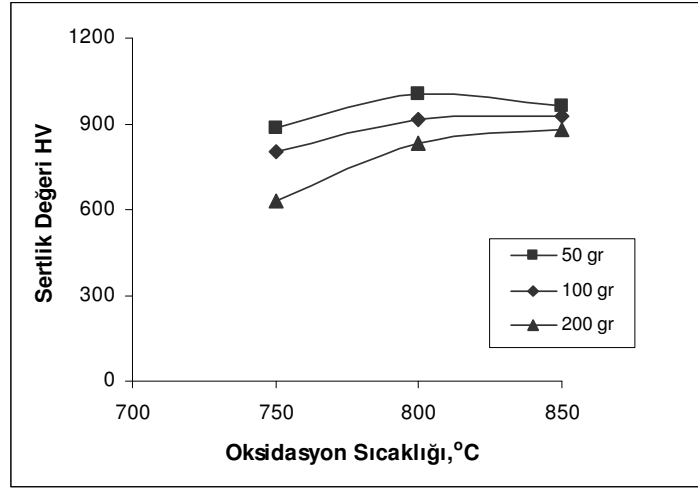
Sıcaklık (°C)	TEK-Ti	Cp-Ti
750		
800		
850		

6.6 TERMAL OKSİDASYON İŞLEMLERİNİN SERTLİĞE ETKİSİ

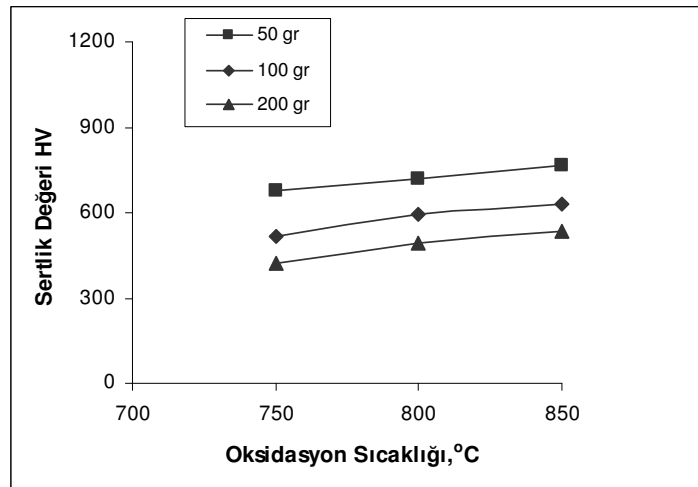
6.6.1 Yüzey Sertliği

TEK-Ti ve Cp-Ti numunelerin 750, 800 ve 850 °C 'de termal oksidasyona maruz bırakılmış yüzeylerinden yapılan sertlik ölçümlerinin değişimi Şekil 6.5'de sırasıyla verilmiştir. Belirli bir oksidasyon sıcaklığı için her iki malzemedeki de yüzeyden uygulanan sertlik yükü arttıkça sertlikte düşme olmaktadır. Bunun nedeni olarak, düşük yüklerde Vickers ucunun oksijen difüzyon bölgesi içinde kalmasıdır. Ancak uygulanan yük arttığında batıcı uç oksijen difüzyon bölgesini aşarak metal içinde daha yumuşak bölgelere ulaşmaktadır. Bundan dolayı sertlik izi büyümekte ve sertlik değeri düşük çıkmaktadır. Ayrıca Şekil 6.5'e bakıldığında yüzey sertlik değerlerinin artan oksidasyon sıcaklığı ile

birlikte yükseldiği gözlemlenmiştir. Çünkü oksidasyon sıcaklığı arttıkça yüzeyden içeri giren oksijen miktarı da artmakta ve buna bağlı olarak daha derin bir oksijen difüzyon bölgesi oluşmaktadır. Fakat Cp-Ti numunelere zıt olarak, oksidasyon sıcaklığı 850 °C olan TEK-Ti numunelerin yüzeyinden yapılan ölçümlerde sertlik değerinde düşme gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, Çizelge 6.3 'de gözlemlendiği gibi 850 °C' de oksitlenen TEK-Ti numunelerin sahip olduğu kalın oksit tabakasının sertlik ölçümleri esnasında çatlamasıdır.



a. TEK-Ti

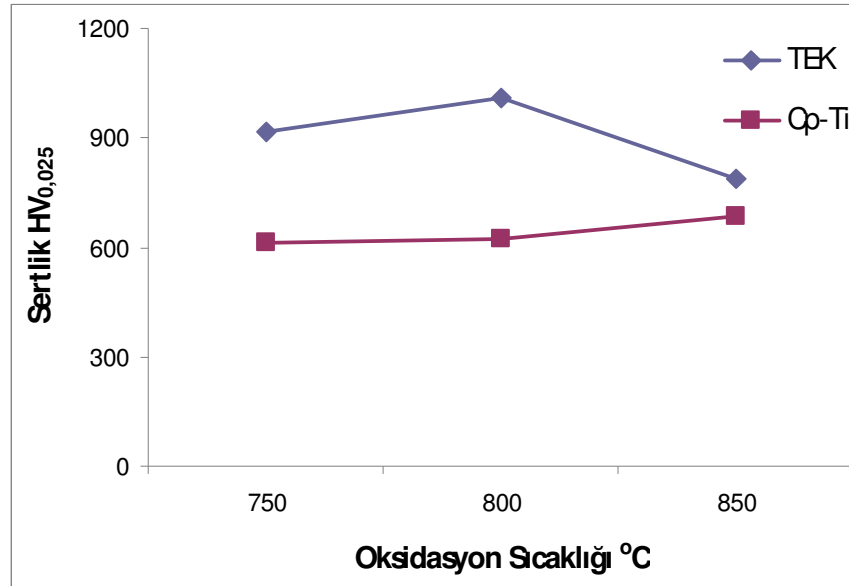


b Cp-Ti

Şekil 6.7 Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş numunelerin sertlik değerlerinin değişimi.

6.6.2 Kesit Sertliği

Farklı sıcaklıklarda termal oksitlenmiş TEK-Ti ve Cp-Ti numunelerin kesitlerinden, yüzeyden 5 µm içeriden yapılan sertlik ölçümlerinin sonuçları oksidasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak Şekil 6.6' da verilmiştir. Oksidasyon sıcaklığının artması ile incelenen numunelerin yüzeye yakın kesit sertliğide artmıştır. Yüksek termal oksidasyon sıcaklığında (850 °C) TEK-Ti numunesindeki yüzeye yakın kesit sertliğini değerlerinde bir düşme gözlemlenmiştir. Daha önce belirtildiği gibi bunun nedeni ise meydana gelen kalın ve gevrek oksijen difüzyon tabakasının sertlik deneyi esnasında çatlamasıdır.



Şekil 6.8 Farklı sıcaklıklarda oksitlenmiş numunelerin kesitten 5 µm yakın bölgelerinden alınan sertlik değerlerinin değişimi.

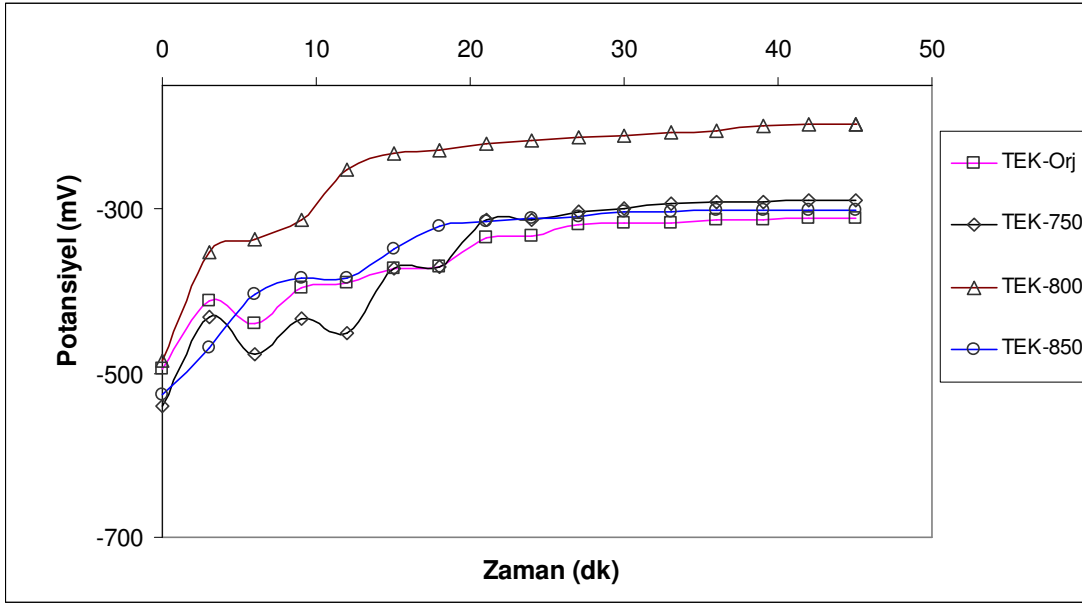
Gerek yüzeyden gerekse kesitten yüzeye yakın bölgelerden yapılan sertlik ölçümlerinde TEK-Ti numunelerinin oksijen difüzyon tabakasının sertliği, Cp-Ti numunelerinkinden daha yüksektir. Bu sonuç daha önce belirtildiği gibi, koyu yeşil renkli oksit tabakasının oksit içeriğinin daha yüksek olma olasılığına dayandırılabilir (Alvarado, 2005; Popa, 2004).

6.7 TERMAL OKSİDASYON İŞLEMLERİNİN KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİSİ

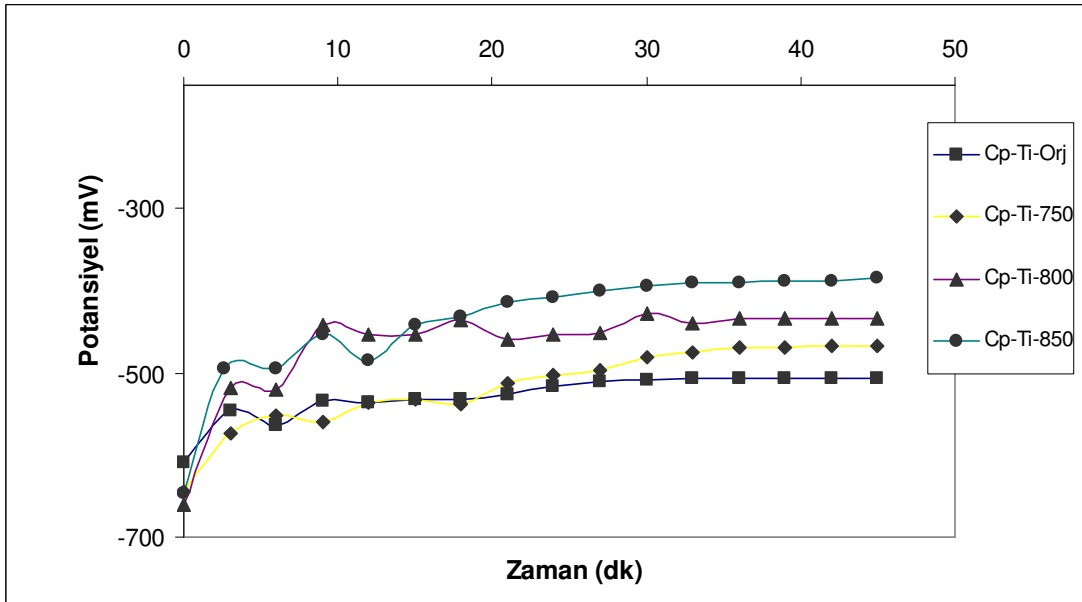
Birçok çalışmada (Akdoğan, 2003; Bloyce, 1998), Ti esaslı alaşımların elektrokimyasal olarak korozyon direncini değerlendirmek için yapılmıştır; bununla birlikte TEK ile üretilen Ti için literatürde korozyon direnci üzerine doğrudan bir çalışma rapor edilmemiştir. Bu çalışmada TEK-Ti ve Cp-Ti numunelerin korozyon davranışını değerlendirmek için zamana karşılık açık devre potansiyelinin belirlenmesi ve potansiyodinamik anodik polarizasyon incelemesi yapılmıştır.

6.7.1 Açık Devre Potansiyel-Zaman Ölçümü

İncelenen TEK-Ti ve Cp-Ti numunelerin zamana bağlı olarak açık devre potansiyelinin değişimi Şekil 6.7’de verilmiştir. Potansiyel değerlerinin düşmesi malzemelerin korozyona uğrama eğilimlerinin bir göstergesi olarak kabul edildiğinden deney numuneleri içerisinde en iyi korozyon direncini (denge potansiyeli açısından) 800 °C’de oksidasyon işlemine uğratılan TEK-Ti numunesi göstermiştir. Şekil 6.7’de görüldüğü üzere 750 ve 850 °C’lerde oksidasyon işlemine uğratılan ve orijinal haldeki TEK-Ti numuneler yakın potansiyelerde (~-350 mV) sabitlenirken 800 °C’de oksidasyon işlemine uğratılan TEK-Ti numunesi daha pozitif değerlerde (~-175 mV) sabitlenmiştir. Bu durum oksit tabakasının 800 °C’de yeterli kalınlığa ulaştığının bir göstergesidir. 850°C’deki oksit kalınlığının fazlalığı gevrekliğinin artmasına (Şekil 6.5 ve Şekil 6.6) ve dolayısıyla koruyuculuk özelliğini kısmen yitirmiş olmasına dayandırılabilir. Diğer taraftan Cp-Ti dikkate alındığında oksidasyon sıcaklığı arttıkça potansiyel pozitif kaymaktadır. Burada 850 °C’deki oksitlenmenin daha pozitif olması, oksit tabakasının nispeten çatlamamasına dayandırılabilir. Bemzer durum sertlik değerleri ile de paralellik göstermektedir.



a. TEK

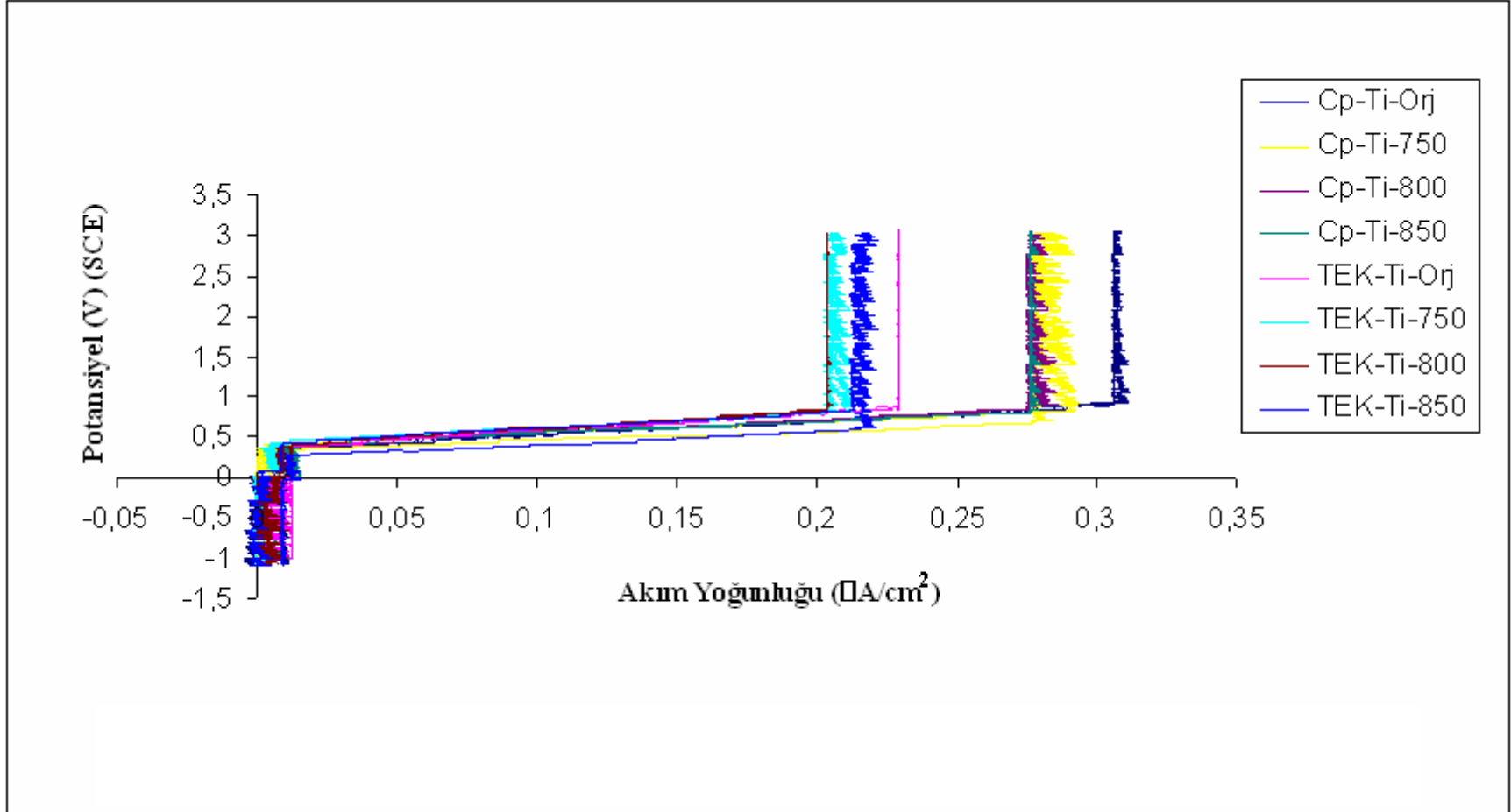


b. Cp-Ti.

Şekil 6.9 Orjinal Cp-Ti ve TEK numuneleri ile termal oksidasyona maruz bırakılmış numunelerin zamana karşı potansiyel değişimleri.

6.7.2 Potansiyodinamik Anodik Polarizasyon Sonuçları

Şekil 6.8 akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak potansiyelleri incelenen numunelerin değişimini göstermektedir. Şekil 6.8’de gözlendiği gibi Cp-Ti numuneler, TEK-Ti numunelerden daha yüksek pasifleşme akım yoğunluğuna sahiptir. Pasifleşme akım yoğunluğu ne kadar düşükse korozyon direnci o kadar yüksektir. TEK-Ti numunelerin korozyon direncinin yüksek olması, Cp-Ti numunelere kıyasla daha çabuk O₂ doygunluğuna ulaşmasına dayandırılabilir. Daha önce belirtildiği gibi, TEK-Ti numunelerin termal oksidasyonla oluşturulan yüzey oksidinin daha koyu yeşil renkli olması yüzeyin oksijence doymuş olmasına dayandırılmıştır. Literatürde de (Alvarado, 2005, Popa, 2004) oksit filminin yeşile dönüşmesi O₂ doygunluğunun bir ifadesi olarak rapor edilmiştir.



Şekil 6.10 Orijinal TEK-Ti ve Cp-Ti numuneleri ile oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin anodik polarizasyon eğrileri.

İncelenen numunelerin oksidasyon sıcaklığına göre, Şekil 6.7'den elde edilen pasifleşme akım yoğunluğundaki değişim Çizelge 6.4'de verilmektedir. Buna göre oksidasyon sıcaklığı artarken korozyon direnci artmaktadır.

Çizelge 6.4 Oksidasyon sıcaklığına göre pasifleşme akım yoğunluğu (i_p) değişimi.

Malzeme	Pasifleşme Akım yoğunluğu (i_p) ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
	TEK	Cp-Ti
Orjinal	0,229	0,311
750	0,212	0,293
800	0,203	0,285
850	0,221	0,279

Maksimum korozyon direnci Cp-Ti numenede 850 °C'de ve TEK-Ti numunelerde ise 800 °C'de gözlenmiştir. Cp-Ti numunelerde oksidasyon sıcaklığının artması ile oksit tabakasının kalınlığındaki artış ile korozyon direncindeki artış orantılıdır. Oysa, TEK-Ti numunelerde ise en yüksek oksidasyon sıcaklığında, oksit tabakasının kırılmasından ve sertlik düşüşünden dolayı korozyon direncinde düşme gözlenmiştir. Sonuç olarak oksit tabakasının kalınlığının çok yüksek olması gevrekleşmeye neden olmakta ve korozyon davranışını kötüleştirmektedir.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1 SONUÇLAR

Toz Enjeksiyon Kalıplama yöntemi ile kalıplanan numunelerdeki bağlayıcının çözündürülmesi aşamasında optimum bağlayıcı çözündürme süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.

Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilen numunelerdeki bağlayıcı hacim oranı azaldıkça ve sinterleme sıcaklığı arttıkça teorik yoğunluk ve sertlik değerlerinin arttığı bulunmuştur. Gerek yoğunluk gerekse sertlik değeri açısından en iyi özellik (sırasıyla % 96 ve 306 HV₁) veren üretim parametresi olarak % 46 bağlayıcı hacim oranı ve 1250 °C sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir.

Termal oksidasyon işlemleri sonucunda Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilen Ti numunelerin ve karşılaştırma amacıyla incelenen Cp-Ti numunelerin, artan oksidasyon sıcaklığı ile, gerek oksit tabakasının kalınlığı ve gerekse oksit tabakasının sertliği artmıştır. Yalnız yüksek sıcaklıklarda (850 °C) oksitlenen Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilen Ti numunelerin sertliğinde bir miktar düşme olmuştur. Bu da oksit tabakasının çatlamasına dayandırılmıştır.

Cp-Ti numuneler ile karşılaştırıldığında Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilen Ti numunelerin hem oksit tabakasının kalınlığı hem de hem de sertliği daha yüksektir

Korozyon testleri sonucunda Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilen Ti numunelerin ve CP-Ti numunelerin korozyon direncinin oksidasyon sıcaklığı ile artmıştır. Yüksek sıcaklıklarda (850 °C) oksitlenen Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilen Ti numunelerin korozyon direncinde bir miktar düşme olmuştur.

Toz Enjeksiyon Kalıplama ile üretilen Ti numunelerin korozyon direnci Cp-Ti numunelerinkinden daha yüksek olarak bulunmuştur.

7.2 ÖNERİLER

Deneilerde elde edilen optimum parametrelerde farklı toz boyutları kullanılarak, üretime etkileri araştırılabilir.

Farklı sinterleme atmosferleri (Argon, Helyum ve Azot) kullanılarak etkileri araştırılabilir.

Farklı bağlayıcılar, bağlayıcı hacim oranları, çözündürme süreleri ve sinterleme sıcaklıkları kullanılarak TEK ile üretime etkileri incelenebilir.

Farklı oksidasyon ortamları (Vakum) kullanılarak korozyon dayanımına etkileri araştırılabilir.

Deneiler Saline solüsyonda (% 0.9 NaCl) ortamında yapılmış olup, farklı solüsyonlar kullanılabilir (Ringer, Hanks, Tükürük ortamı gibi).

Bu çalışmadaki numuneleri patologlarla ortak çalışarak, in vivo ortamlara implante edip belirli bir süre sonra çıkarılarak numunelerin korozyon potansiyelleri ölçülebilir ve patologlar tarafından da dokudaki reaksiyonlar araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Alvarado, C. D.** (2005) A Study of The Corrosion Gamma Titanium Aluminide in Ringer's Solution, 3.5 Wt% NaCl and Seawater, Yüksek Lisans Tezi, Mechanical Engineering, University of Puerto Rico
- Aparicio, C. F., Gil, J., Fonseca, C., Barbosa, M., and Planell, J. A.** (2003) Corrosion Behaviour of Commercially Pure Titanium Shot Blasted with Different Materials and Sizes of Shot Particles for Dental Implant Applications, *Biomaterials*, 24:263-273.
- Arslan, M.** (2007) Tek Yöntemi İle Metal Esaslı (316L) Malzemenin Üretim Parametrelerinin Mikroyapı ve Mekanik Davranışı Üzerine Etkileri Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 76 s.
- Bloyce, A., Qi, P. Y., Dong, H. and Bell, T.** (1998) Surface modification of Titanium Alloys For Combined Improvement in Corrosion and Wear resistance, *Surface and Coatings Technology*, 107:125-132.
- Boettcher, C., Bell, T. and Dong, H.** (2002) Surface Engineering of Timet 550 With Oxygen to Form A Rutile-Based, Wear Resistant Coating, *Surface and Coatings Technology*, 156:112-124.
- Boyer, R. R.** (1985) Titanium and Titanium Alloys, *ASM Metall Handbook*, 9:458-462
- Boyer, R., Welsch, G. and Collings, E.W.** (1994) *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, Materials Park, Ohio.
- Candan, E.** (1994) Injection Moulding of Co-Cr-Mo Powder with a Novel Binder System, Yüksek Lisans Tezi, Engineering Materials Faculty of Engineering The University of Sheffield, 46 s.
- Cornwall, R. G. and German, R. M.** (2000) An analysis of the powder injection molding industry global market Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, *Proceeding of International Conference (PM2TEC 2000)*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 2000, Part 4, 4-55/4-60
- Dalkılıç, M.** (2001) Toz Enjeksiyon Kalıplama ile Üretilmiş 17-4 Çökeltiliyle Sertleştirilmiş Paslanmaz Çelik Su Atomize Toz Parçalarının Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 86 s.
- Dearnly, P. A.** (1999) A Review Of Metallic, Ceramic, and Surface-Treated Metals Used for Bearing Surfaces in Human Joint Replacement, Institution of Mechanical Engineers Proceeding, Part H, *Journal of Engineering in Medicine*, 213:107-135

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Doğan, İ.** (2002) Titanyum Malzemelerin (Kalite 265.2) TIG Kaynak Yöntemi ile Kaynaklanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, s.4-32
- Dong, H. and Bell, T.** (2002) Enhanced Wear Resistance of Titanium Surfaces by A New Thermal Oksidation Treatment, *Wear*, 238:131-137.
- Dong, H., Bloyce, A., Morton, P. H. and Bell, T.** (2001). Surface Oxidation of A Titanium or Titanium Alloys Article, United States Patent, No:6,210,807, Date April 3, 2001.
- Erdoğan, M.** (2001) *Mühendislik Malzemelerinin Yapı ve Özellikleri*, Cilt 2, Nobel Yayın dağıtım, Ankara, s.447-492
- German, R. M.** (1990) *Powder injection moulding*, Metal Powder Industries Federation, NewYork, ABD, 3-19,353,453
- German, R. M. and Hens, K. F.** (1991) *Key issues in powder injection molding*, Ceram Bull., 70/8: 1294-1302
- Gökdemir, Y.** (2006) Saf Ti ve Ti6Al4V Alaşımının Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon Davranışı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Gurrappa, I. And Gogia, A. K.** (2001)Development of Oxidation Resistant Coatings for Titanium Alloys, *Materials Science and Technology*, 17:581-586.
- Hauck, P. A.** (2000) Powder injection molding: Current and long term outlook, *Int J. Powder Metallurgy*, 36 (3): 29-30
- Imam, M. A., and Fraker, A. C.** (1996) Titanium Alloys as İmplant Materials, in Medical Applications of Titanium And İts Alloys, *ASM Metals Handbook*, s.3-15
- Kahraman, N.** (2003) Titanyum Malzemelerin Patlamalı Kaynak Yöntemi ile Kaynaklanabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, s.4-32
- Karataş Ç, Özbilen S ve Sarıtaş S** (1996) “Toz Enjeksiyon Kalıplamada Bağlayıcıların Giderilmesi ” *I. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı*, Gazi Üniversitesi, Ankara, s. 567-579
- Karataş, Ç.** (1997) Toz Enjeksiyon Kalıplamada Karışımın Reolojisi , Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 239 s.
- Komotori, J., Lee, B.J., Dong, H. and Dearnley, P.A.,** (2001) Corrosion Response of Surface Engineered Titanium Alloys Damaged by Prior Abrasion, *Wear*, pp.88-98.
- Long, M. and Rack, H. J.** (1998) Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective, *Biomaterials*, 19:1621-1639.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Long, M. and Rack, H. J.** (2001) Friction and Surface Behavior of Selected Titanium Alloys During Reciprocating-Sliding Motion, *Wear*, 249:158-168
- Lopez, M. F., Jimenez, J. A. and Gutierrez, A.** (2003) Corrosion study of Surface-Modified Vanadium-Free Titanium Alloys, *Electrochimica Acta*, 48:1395-1401.
- Merhar, J. R.** (1990) Overview of injection molding, *Metal Powder Report*, 45: 339
Materials Transactions A., 33:1201-1211.
- Oğulcu, F.** (2006) Toz Enjeksiyon Kalıplamada Besleme Stoğunun Akıcılığına İşlem Parametrelerinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, C.710, s.4-58.
- Popa, M., Demetrescu, I., Valisescu, E., Drob P., Lopez A. and Mirza J.** (2004) Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-5V-4Fe in Artificial Extra-cellular fluids. *Electrochimica Acta*, 49:2113-2121
- Qi, P. Y., Li, X. Y., Dong, H. and Bell, T.** (2002) Characterization of The Palladium-Modified Thermal Oxidation-Treated Titanium, *Materials Science and Engineering A*, 326:330-342.
- Smith, W. F.** (1993) *Structure And Properties of Engineering Alloys*, Second Edition, McGraw-Hill, Inc., pp.433-439.
- Threadgil, P. L.** (1998) Non-Aerospace Applications of Titanium, *TMS Annual Meeting*, s.71-80
- Yue, T. M., Yu, J. K., Mei, Z. and Man, H. C.** (J 2002) Excimer Laser Surface Treatment of Ti-6Al-4V Alloy for Corrosion Resistance Enhancement, *Materials Letters*, Vol. 52 (3), pp.206-212.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa TÜRKMEN, 1981'de İstanbul'da doğdu; ilköğrenimini Güzeltepe ilkokulu'nda, ortaokul ve lise öğrenimini Gebze Lisesi'nde tamamladı.

1999 yılında Kocaeli Üniversitesi Kocaeli Meslek Yüksek Okulu Makine Programını kazandı ve 2001 yılında buradan mezun oldu. 2001 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Karabük Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü Metal Öğretmenliği Programına girdi; 2004'te bu öğretmenlik programından iyi derece ile mezun oldu.

2004 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans Programına devam etmektedir.

Adres Bilgileri

Üniversite mahallesi UyduKent sitesi
C blok No:4
KARABÜK

Tel: 0505 6551141
E_mail: mturkmen57@hotmail.com.tr