

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER EMDİRME YÖNTEMİ İLE TİTANYUM ESASLI
AÇIK HÜCRELİ KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökçe ÇALIŞAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER EMDİRME YÖNTEMİ İLE TİTANYUM ESASLI
AÇIK HÜCRELİ KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gökçe ÇALIŞAN
(506151410)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özgül KELEŞ

ARALIK 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151410 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Gökçe ÇALIŞAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “POLİMER EMDİRME YÖNTEMİ İLE TİTANYUM ESASLI AÇIK HÜCRELİ KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Özgül KELEŞ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Muhammet Kürşat Kazmanlı**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Metin Usta**
Gebze Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 14 Kasım 2017
Savunma Tarihi : 13 Aralık 2017





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca yol gösteren, bu tezin oluşmasını sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Özgül KELEŞ'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Tez çalışmalarım boyunca bana her zaman yardımcı olan, moralimi yükselten, bir çok şey paylaştığım ve desteğini hep hissettiğim laboratuvar arkadaşlarım Ceren YAĞŞI'ye, Dila SİVLİN'e, Burçin BİLİCİ'ye, ayrıca Ar. Gör. Faruk KAYA'ya teşekkür ederim.

Cihazlarını tez çalışmam için kullanımına açan Sayın Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Prof. Dr. Ayşen ÖNEN'e ve diğer hocalarıma, yardımlarından dolayı Hüseyin SEZEN'e, Ahmet BUDAK'a ve bu cihazlardan sorumlu olup yardımcı olan tüm arkadaşlara da teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, 40774 proje koduyla yüksek lisans tezimi destekleyen İTÜ-BAP birimine de teşekkür ederim.

Fedakarlıkları, maddi ve manevi destekleri sayesinde bugünlere geldiğim, hep yanımda olan aileme de bir kez daha teşekkür ederim.

Aralık 2017

Gökçe ÇALIŞAN
Metalurji ve Malzeme Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	3
2.1 Gözenekli Malzemeler ve Metal Köpükler	3
2.1.1 Metal köpüklerin gelişim süreci	4
2.1.2 Metal köpüklerin özellikleri	5
2.1.3 Metal köpüklerin uygulama alanları	6
2.1.4 Metal köpüklerin üretim yöntemleri	7
2.2 Titanyum ve Titanyum Alaşımları	8
2.2.1 Titanyum alaşımlarının özellikleri	9
2.2.2 Alaşım elementi olarak hidrojenin özelliklere etkisi	12
2.2.3 Alaşım elementi olarak karbonun özelliklere etkisi	14
2.2.4 Arayer atomlarının titanyum ve alaşımlarının mekanik özelliklere etkisi	15
2.3 Titanyum Köpüklerin Uygulama Alanları ve Üretim Yöntemleri	19
2.3.1 Titanyum köpüklerin üretim yöntemleri	19
2.3.1.1 Yer tutucu yöntemi	21
2.3.1.2 Köpürtme yöntemi	22
2.3.1.3 Döküm dondurma / hızlı katılaştırma yöntemi	22
2.3.1.4 Hızlı prototipleme	22
2.3.1.5 Gözenekli seramik öncülerin titanyuma indirgenmesi	23
2.3.1.6 Diğer yöntemler	24
2.3.1.7 Polimer emdirme yöntemi	24
2.3.2 Titanyum köpüklerin uygulama alanları	36
2.4 İndüksiyon Isıtma	38
2.4.1 İndüksiyon ısıtmanın tarihçesi	40
2.4.2 İndüksiyon ısıtma uygulama alanları	41
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
3.1 Deneylerin Yürütülmesi	43
3.1.1 Kullanılan malzemeler	44
3.1.2 Çamur karışımının hazırlanması	46
3.1.3 Model malzeme kaplama ve kurutma	48
3.1.4 Model malzeme giderme ve sinterleme	49
3.2 Titanyum esaslı köpüklerin karakterizasyonu	49

3.2.1 Makro ve mikro yapı incelemeleri	49
3.2.2 XRD analizi.....	50
3.2.3 Sertlik testleri	50
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	51
4.1 Makro Yapı İncelemele Sonuçları.....	51
4.2 Yapısal analiz sonuçları.....	52
4.3 Mikro Yapı İncelemeleri	55
4.4 Sertlik Testleri	64
5. GENEL SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	77



KISALTMALAR

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
PVAL	: Polivinil Alkol
PU	: Poliüretan
ppi	: İnç Başına Düşen Gözenek Sayısı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
PEG	: Polietilen Glikol
MC	: Metil Selüloz
CMC	: Karboksil Metil Selüloz
TEP	: Trietil Fosfat



SEMBOLLER

C	: Karbon
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
TiC	: Titanyum karbür
TiH₂	: Titanyum hidrür





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metal köpüklerin potansiyel uygulama alanları	7
Çizelge 2.2 : Titanyum bazlı alaşımların bazı önemli karakteristik özelliklerinin demir, nikel ve alüminyum bazlı alaşımlar ile karşılaştırılması.....	9
Çizelge 2.3 : Titanyum alaşım tellerin empürite konsantrasyonları	16
Çizelge 2.4 : Köpürtme yöntemi ile üretilen titanyum köpük içinde oksijen, azot ve karbon konsantrasyonları	19
Çizelge 2.5 : Titanyum köpük üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	21
Çizelge 2.6 : Polimer emdirme yönteminin avantaj ve dezavantajları	31
Çizelge 2.7 : Titanyum köpük üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar	32
Çizelge 2.8 : Farklı sinterleme tekniklerinde kullanılan 181,437kg/sa (400lb/sa) kapasite fırınlar baz alınarak hazırlanan enerji sarfiyatı ve genel masraf çizelgesi.....	39
Çizelge 3.1 : Denenen çamur kompozisyonları	47
Çizelge 3.2 : İndüksiyon sinterleme parametreleri	49
Çizelge 4.1 : Ara kesitteki fazların EDS analizi	60
Çizelge 4.2 : Sertlik testi sonuçları	64



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : a) Açık hücreli metal köpüğün SEM görüntüsü b) Açık hücreli köpüğün yapısal gösterimi	4
Şekil 2.2 : a) Kapalı hücreli metal köpüğün SEM görüntüsü b) Kapalı hücreli köpüğün yapısal gösterimi	4
Şekil 2.3 : Köpük metallerin kullanım alanları.....	6
Şekil 2.4 : Metal köpüklerin üretim yöntemleri	8
Şekil 2.5 : Titanyumun kristal yapıları, a) hegzagonal sıkı paket - fazı b) hacim merkezli kübik β fazı.....	10
Şekil 2.6 : Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramı üzerindeki etkisi	11
Şekil 2.7 : Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması için şematik üç boyutlu faz diyagramı.....	11
Şekil 2.8 : Ti-H faz diyagramı	13
Şekil 2.9 : YMK tetragonal kristal yapılı TiH_2 δ fazı.....	14
Şekil 2.10 : Ti - C faz diyagramı	15
Şekil 2.11 : Hegzagonal sıkı paket yapıdaki arayer atom boşlukları.....	15
Şekil 2.12 : Arayer elementlerinin α titanyumun mekanik özelliklerine etkisi	17
Şekil 2.13 : Farklı üretim yöntemleri ile elde edilebilir gözenek büyüklükleri ve özkütle aralıkları.....	20
Şekil 2.14 : Titanyum köpük üretme yöntemlerinin tipik gözeneklilik miktarı ve gözenek boyutu	200
Şekil 2.15 : Polimer emdirme yönteminin şematik gösterimi.	255
Şekil 2.16 : Polimer emdirme yöntemi ile titanyum esaslı açık hücreli köpük üretiminin balık kılçığı modeli	266
Şekil 2.17 : Çamur karışımındaki dağıtıcı miktarının viskozite üzerine etkisi	288
Şekil 2.18 : Sedimentasyonun pH ile değişimi.....	29
Şekil 2.19 : Sinterleme prosesinin aşamaları.....	30
Şekil 2.20 : Ti-6Al-4V köpük implant prototip geliştirilmesi ve uygulanması.....	37
Şekil 3.1 : Deney akış şeması	43
Şekil 3.2 : Kullanılan TiH_2 tozuna ait SEM görüntüsü	44
Şekil 3.3 : TiH_2 tozun partikül boyut dağılımı	45
Şekil 3.4 : TiH_2 tozun XRD analizi	45
Şekil 3.5 : Poliüretan köpüğün $800^{\circ}C$ 'ye kadar olan TGA ve DTA analizi.....	46
Şekil 3.6 : Hazırlanan çamur karışımı	48
Şekil 3.7 : İndüksiyon sinterleme fırını	49
Şekil 4.1 : Üretilen titanyum köpükler: a) A b) B c) C ve d) D numunesi	51
Şekil 4.2 : Numunelerin XRD analizleri.....	52
Şekil 4.3 : Titanyum esaslı köpük hücre yapısı	55
Şekil 4.4 : Üretilen Titanyum esaslı köpüklerin sırasıyla A (a), B (b), C (c) ve D (d) numunelerine ait x20 yakınlaşma ile görüntüleri	56
Şekil 4.5 : Üretilen Titanyum Köpüklerin sırasıyla A (a), B (b), C (c) ve D (d) numunelerinin hücre görüntüleri.....	57

Şekil 4.6 : PU köpüğün sistemi terketmesiyle oluşan boşluklar sırasıyla A (a), B (b), ve D (c) numuneleri.....	58
Şekil 4.7 : PU boşluklarının metalografik karakterizasyonu	58
Şekil 4.8 : A numunesinin ara kesit SEM görüntüsü.	58
Şekil 4.9 : A numunesinin a) hücre köşesi b) hücre duvarı morfolojik yapısı.	59
Şekil 4.10 : A numunesinin ara kesitinden alınan görüntü.	60
Şekil 4.11 : B numunesine ait a) ve b) hücre duvarı c) hücre köşesi morfolojileri ...	62
Şekil 4.12 : C numunesinin a) hücre köşesi b) hücre duvarının hücre köşesi arası c) hücre duvarı morfolojik yapısı	63
Şekil 4.13 : D numunesine ait a) hücre köşesi b) x2000 hücre duvarı morfolojileri .	64



POLİMER EMDİRME YÖNTEMİ İLE TİTANYUM ESASLI AÇIK HÜCRELİ KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Metal köpükler, yüksek mukavemet/ağırlık oranı, yük taşıma kapasiteleri, yüksek sıvı ve gaz geçirgenliği, yüksek sıcaklıklarda özelliklerini koruyabilme, darbe ve ses sönmülemeyebilme gibi üstün özellik kombinasyonlarına sahip olmaları sebebiyle, mühendislik ve teknoloji uygulamalarında günden güne daha çok kullanım alanı bulmaktadırlar. Titanyum ve alaşımı malzemeler ise köpüklendirilebilir malzemeler arasında yüksek ergime sıcaklıkları, üstün mekanik özellikleri, hafiflikleri ve biyouyumlulukları ile dikkat çekmektedirler. Ancak çok reaktif bir metal olması sebebiyle atmosfer gazlarıyla reaksiyona girmesini önlemenin zorluğu ve yüksek ergime sıcaklığı, diğer köpük malzemelerin üretiminde kullanılan bir çok yöntemin, titanyum ve alaşımı köpüklerin üretiminde kullanılmasını engellemektedir. Bu sebeple titanyum esaslı metal köpüklerin üretimi için toz metalurjisi yöntemleri tercih edilmektedir.

Bu araştırmada, açık hücreli titanyum esaslı köpük üretimi için toz metalurjisi yöntemlerinden biri olan polimer emdirme yöntemi uygulanarak, proses parametrelerinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Polimer emdirme yöntemi; çamur karışımı hazırlama, model malzemeyi çamur ile kaplama, kurutma, model malzeme giderme ve sinterleme basamaklarından meydana gelmektedir. Çamurun reolojik özellikleri, kaplamanın homojenliği açısından kritik önem taşımaktadır. Çalışmada $8,77 \pm 1,6$ μm partikül boyutuna sahip TiH_2 tozu, çözücü olarak saf su ve reolojik özelliklerin optimizasyonu için bağlayıcı özelliğe sahip PVA (polivinil alkol), metal tozlarının askıda kalarak çökmesini engellemek için ise dağıtıcı etkisi olan Dolapix (polikarboksilik asit) kullanılmıştır. Çamur karışımının model malzeme olarak kullanılan poliüretan köpüğü homojen olarak kaplayabilmesi adına viskozitesi kritik önem taşımaktadır. Uygun viskozitede hazırlanan çamur karışımı ile poliüretan köpük kaplanmış, oda sıcaklığı ve etüvde yapılan kurutma işlemleri ile su sistemden giderildikten sonra, poliüretan köpüğün buharlaştırılması ve malzemenin sinterlenmesi için vakumlu ortamda iki aşamalı ısıl işlem prosesi uygulanmıştır. Isıl işlem için, literatürden farklı olarak induksiyon sinterleme işlemi kullanılmıştır. İndüksiyon sinterleme yönteminin seçilmesi; yöntemin geleneksel sinterleme tekniklerinden çok daha hızlı ve verimli olmasıdır. Titanyum esaslı köpük üretiminde induksiyon sinterleme işlemi kullanılarak oldukça uzun süren sinterleme prosesinin süresini azaltmak ve yöntemi endüstriyel kullanıma daha uygun bir hale getirmek amaçlanmış ve bu da çalışmanın özgünlüğünü oluşturmuştur. Sinterleme süresi ve sıcaklığın üretilen köpüğün morfolojisine ve mekanik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

Çalışma sonucu üretilen titanyum esaslı köpüklerin morfolojik yapılarında ve mekanik özelliklerinde sinterleme süresi ve sıcaklığın etkili olduğu gözlenmiştir. Yapılan incelemelerde numunelerin farklı bölgelerinde farklı morfolojik yapılar gözlenmiştir.

Bu durumun sebebi, kullanılan indüksiyon sinterleme fırınında numunenin doğrudan ısıtılmayıp, grafit potadan ısıtım ve iletim ile ısı transferinin sağlanması sonucu numune üzerinde çok homojen olmayan bir sıcaklık dağılımı oluşturmuş olması olabilir. Bu durumun önüne, üretilecek titanyum köpüğün ebatlarına uygun pota ve fırın tasarımı ile geçilebilir.

XRD analizleri sonucunda, üretilen köpüklerin yapısında titanyum ve titanyum karbür bileşiğine rastlanmıştır. Polimer emdirme yönteminin doğası gereği model malzeme olarak kullanılan poliüretan köpük, sinterleme esnasında parçalanarak karbon oluşumuna sebep olmaktadır. Titanyumun karbona olan aktivitesi gereği de titanyum köpük yapısında titanyum karbür fazı da görülmektedir. Bu çalışmada, literatürdeki diğer çalışmalarda gözlemlendiği gibi polimer emdirme yöntemi doğasında mevcut ve olası azot, hidrojen ve oksijen esaslı diğer fazlar gözlenmemiştir. Bunun sebebi ise bu çalışmanın orijinal yönü olan indüksiyon sinterleme tekniğinin kullanımı ile hızlı ve etkin sinterlemenin sağlanmış olmasıdır. Ayrıca, oksitlenmeyi engelleyen bir durum da, Elingham diyagramından da bilindiği üzere, karbon ve hidrojenin oksijene afinitesinin, titanyumun oksijen afinitesinden oldukça yüksek olmasıdır. Kullanılan TiH_2 tozunun, $495^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda titanyum ve hidrojene bozunması, hidrojenin fırın içerisindeki oksijen ile reaksiyon vererek, koruyucu bir atmosfer oluşturmasına sebep olmuştur. Poliüretan köpüğün bozunması sonucu oluşan karbonun bir kısmı da, ortamdaki oksijen ile reaksiyona girmiş olabilir. Bu iki elementin etkisi sayesinde, fırın içinde titanyumun oksitlenmesini önleyici bir atmosfer oluşturulmuştur ve ortamda oksijenin tükenmesi sonucu yapıda oksit oluşumu gözlenmemiştir. α titanyum fazı içerisindeki oksijen, azot ve karbon çözünürlükleri sırasıyla ağırlıkça %30, %19 ve %2'dir. Bu sebeple de, üretilen titanyum köpüklerin oda sıcaklığına soğuması ile birlikte, karbon çözünürlüğünün düşük olması sebebi ile, azot ve oksijen çözünmeye meğilli iken, karbon titanyumla reaksiyona girerek TiC oluşturmaktadır. Ayrıca, yapılan literatür çalışmalarında, yöntem ile üretilen titanyum köpüklerin yapılarında karbon, azot ve oksijenden miktarca en fazla olanın karbon olduğu da (azotun yaklaşık on katı) görülmüştür. Vakum altında çalışılmış olması ve sinterleme süresinin literatürden (12-17 sa) farklı olarak, dakikalarla (30-40 dk) sınırlı tutulmuş olması, daha etkin ve verimli sinterleme ortamı sağlayarak, azot ve hidrojenin yapıda gözlenmesini engellemiş olabilir. Daha yüksek vakumda çalışmanın ya da sinterleme sıcaklığını daha düşük tutmanın yapıda gözlenen TiC oluşumunu engelleyebileceği düşünülmektedir. Yapılan mikro sertlik testleri sonucunda da, yapıda titanyum karbür bileşiğinin varlığının artması ile köpüklerin sertliklerinin arttığı gözlenmiştir. Bu fazın miktarının artışında ise artan sinterleme sıcaklığı ve tutma süresinin etkili olduğu ve sonunda artan titanyum karbür fazı ile köpüklerin mikro sertliklerin 498 ± 46 Hv ile 865 ± 49 Hv aralığında değiştiği gözlenmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF OPEN CELL TITANIUM BASED FOAMS BY POLYMER REPLICATION METHOD

SUMMARY

Most materials in the nature are in porous forms. These porous materials are also the first materials used by human in history: such as wood, bones and cork. But despite this, production of porous (which also called cellular) materials by humankind is a new process and the idea of producing cellular materials arised when humans realized these natural cellular structures exhibited excellent properties and are superior than dense solid materials; because the unique stracture of cellular materials makes it possible for them to have more strength with less material.

The term ‘‘cellular’’ is used for materials having more than 90% porosity. These cellular materials consist two phases, one continuous solid phase which also called ‘‘matrix’’ and other continuous or discontinuous gaseous phase which is dispersed in this solid matrix.

Nowadays, there are lots of studies focused on improving production routes and properties of cellular materials. Production of different types of cellular materials are achieved such as ceramic foams, polymer foams, and rather new type: metallic foams. These materials are being used intensively in the wide range of applications: such as filters, catalyst, silencers, impact absorbers, and honeycomb panels etc.

In the literature, there are lots of different classifications for cellular materials. Among them, the most widely used one is dividing them into two: closed cell cellular and open cell cellular materials. Closed cell structures form when the gaseous phase is kept inside the pores so a continuous solid phase and a discontinuous gaseous phase form. On the other hand, open cell structure is characterized by a continuously dispersed gas phase into a solid matrix. Open cell and closed cell cellular materials are used for different applications due to their physical differences. Because of their high strength and load bearing capacity, closed cell foams are used in structural applications whereas open cell foams are used in functional applications where high strength is not required.

Among these cellular materials, metallic foams are finding new applications in engineering and technology areas due to their unique combination of properties such as high strength/weight ratio, load bearing capacity, high liquid and gas permeability, ability to preserve its properties at high temperatures, impact and sound absorption capacity. Also, in the wide range of foamable metals, titanium and titanium alloys are getting more and more attention because of their high melting point, superior mechanical properties, lightweightness and biocompatibility. However, their high reactivity with the gases present in the atmosphere and their high melting temperature prevent the usage of liquid and gaseous route foam production methods applied for other materials due to difficult controlling of the reactions. Therefore, during most of the production stages (melting of titanium and powder processing) controlled atmosphere is necessary. Also, many of the melt infiltration techniques used for foam

production are not suitable for titanium alloys due to their high reactivity with most of the mould materials. Thus, for production of titanium and titanium alloy foams, generally powder metallurgy routes are preferred.

Methods used to produce titanium and titanium alloy foams are space holder technique, bubble generation (controlled argon expansion in molten titanium), rapid prototyping (RP), freeze casting, conversion of porous ceramic precursor to metallic titanium foam and polymer replication method. Among these methods, polymer replication method catches attention because it is economic, simple and fast compared to others. Also, mechanical properties of the foam can be adjusted easily by changing porosity properties of the model material, because mechanical properties of foams are highly depend on porosity distribution and size. The method is the most widely used industrial technique for ceramic foam production. But despite its advantages, the application of this method to titanium and titanium alloy foams is not well studied. Thus, the aim of this study is to produce open cell titanium foam with polymer replication method and optimize process parameters to achieve superior mechanical properties.

Polymer replication method consists preparation of slurry, coating the model material with the slurry, drying and later heat treatment for volatilizing model material and sintering processes. Rheological properties of the slurry solution has a critical impact on its ability to coat model material properly and uniformly. Despite being a simple method, finding the optimum slurry composition for uniform and proper coating is a difficult process and requires lots of trials.

In this work, TiH_2 powder with $8,77 \pm 1,61 \mu\text{m}$ particle size is used as the matrix. Besides, to optimize rheological properties of the slurry solution, distilled water as a solvent, for binding properties PVA (polyvinyl alcohol), for homogenous distribution of powders in the slurry Dolapix (polycarboxylic acid) and ammonium are added. The optimum slurry composition is chosen as: 75 gr TiH_2 powder, 40 ml distilled water, 6 gr PVA, 1 gr Dolapix and 2 ml ammonium. Prepared slurry is coated on polyurethane foam, then the green body is dried firstly in room temperature for 24 hours then in an oven for 6 hours at 110°C to get rid of the water in the slurry. Later, to volatilize the polyurethane foam and to sinter the metal coating heat treatment process is applied. For heat treatment, induction sintering is chosen to shorten long sintering time and make the method more industrially applicable. This is the first known study that investigates induction sintering time and temperature effects on titanium foam production with this method. Firstly, preheating is applied to the samples to prevent fragmentation of the green body due to rapid volatilization of the polyurethane foam. For preheating, holding time is chosen as 6 minutes and applied current is 5 Amper, approximately 400°C . Later, to investigate temperature and holding time effect on the samples, four different sintering processes are applied. Sample A is sintered for 40 minutes at $1350^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$, Sample B is for 30 minutes at $1350^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$, Sample C is for 40 minutes at $1250^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ and Sample D is for 30 minutes at $1250^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$.

For characterization of titanium foams produced by polymer impregnation method and induction sintering, macrostructure and microstructure investigations, XRD analysis and Vickers microhardness tests are done. As a result, sintering time and temperature are found to be effective on mechanical and chemical properties of produced foams.

Different morphological structures are found on different parts of the foams. This difference might have occurred due to non-homogenous temperature distribution along

the body of the metallic foam. The furnace used for the production of foams has an indirect induction heating system. Thus, firstly graphite crucible is heated, and then heat transfer to samples occurred by radiation and convection from the graphite crucible, causing the heat distribution became uneven along the sample body. Uneven temperature distribution might be prevented by suitable furnace design.

It is well known that titanium is a very reactive metal and has a great affinity for oxygen, hydrogen, carbon and nitrogen as mentioned. Thus, XRD analysis have done to investigate if these elements are presented in sample bodies. As a result, XRD analysis have given both titanium and titanium carbide peaks on all of the samples, but nitrogen, hydrogen and oxygen is not observed as seen in the other studies in the literature. As the sintering time and temperature is increased, total amount of titanium carbide also increased and titanium peaks became weaker. In the system, firstly polyurethane foam decomposed between 250-400⁰C and it is followed by the decomposition of TiH₂ to titanium and hydrogen at approximately 495⁰C. Titanium carbide formation reaction from Ti and C starts approximately at 600⁰C and ends at 1100⁰C. From there, it is understood that higher TiC content is observed as the sintering temperature is increased, also longer sintering time provided more time for the TiC formation reaction to take place. In the system, oxygen contamination is prevented by hydrogen formation during the decomposition reaction of TiH₂, if any oxygen was left in the furnace, it firstly reacted with hydrogen because it has a greater affinity for oxygen than titanium, as Ellingham diagram shows. Also, some amount of carbon left in the system by the decomposition of polyurethane foam also might have reacted with the oxygen if any left. Thus, it provided titanium an oxidation protected atmosphere. Maximum solubility of oxygen, nitrogen and carbon in α titanium is 30%, 19% and 2% respectively. For this reason, as the temperature of metallic foams decreased to room temperature, carbon content has crossed the solubility level, leading it to react with titanium. As a result, formation of TiC takes place. Also, in other studies, it is shown that carbon content in produced titanium foams is much higher than oxygen and (ten times more) nitrogen, absence of this small amount of nitrogen in the produced titanium foams might be due to working under vacuum and much shorter sintering time (30-40 min) than in other studies (12-17 hours), which lead to more effective sintering.

Moreover, to investigate mechanical properties of the produced samples, micro hardness tests are done. Firstly, metallographic sample preparation is completed. Samples are mounted and then grinded. For grinding, sandpapers with 240, 400, 600, 800, 1200 and 2500 mesh sizes are used respectively. Then polishing is done with 1 μ m and 3 μ m diamond solution. After polishing step, Vickers microhardness tests are applied five times and the average of these five result is taken. As a result, Vickers hardness values of samples are found to vary between 498 \pm 46 Hv and 865 \pm 49 Hv which is a lot higher than titanium Vickers hardness. Hardness value of the samples are increased with longer holding time and higher temperature, due to increasing carbide formation.

Working at lower sintering temperatures or much higher vacuumed atmosphere might help to prevent carbide formation.



1. GİRİŞ

Doğada odun, boynuz, insan kemiği, mercanlar, mantar meşesi gibi birçok gözenekli malzeme bulunmaktadır. İnsanlar tarafından gözenekli malzemelerin üretilmeye başlanması ise, doğada bulunan bu malzemelerin sahip oldukları üstün özelliklerin fark edilmesinden sonra olmuştur ve bugüne kadar birbirinden farklı alanlarda kullanılmak üzere seramik, polimer, kompozit ve metal birçok gözenekli malzeme üretilmiştir.

Köpük malzemeler arasında metal köpükler; yüksek mukavemet/ağırlık oranları, yük taşıyıcılık, ses ve darbe absorplama, yüksek geçirgenlik, termal iletkenlik gibi oldukça ilgi çekici fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Malzemelerin köpük hale getirilmesi sırasında, özellikleri değişmemekte, ancak köpük yapı oluşturulmasıyla, katı malzemedeki geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen oldukça farklı özelliklere sahip bir yapı elde edilebilmektedir [1]. Metal köpüklerin özellikleri, büyük oranda gözeneklilik miktarlarına ve gözeneklerin yapı içindeki dağılımına bağlıdır. Bu sayede istenen özelliklerin gözenekler ile oynanarak elde edilmesi mümkündür [1-5].

Bugüne kadar, alüminyum, bakır, kurşun, nikel, çinko, magnezyum, demir ve titanyum köpük malzemeler üretilmiştir.

Bu malzemeler arasında titanyum ve alaşım köpükleri, alışılmadık dışında iyi mekanik özellikleri, düşük özkütleri, yüksek kimyasal dirençleri ve iyi biyouyumluluk özellikleri sebebiyle biyomedikal mühendisliği uygulamalarında bunun yanı sıra gözenekli yapılara özgü düşük özkütle, daha yüksek yüzey alanı, yüksek darbe enerjisi sönümlenme kapasitesi özellikleri sayesinde yük taşıyıcı, ısı değiştirici, katalist, filtre ve susturucu gibi bir çok farklı alanda kullanılmaktadır [1-5].

Titanyumun diğer elementler ile reaksiyon verme eğilimi ve ergime noktasının yüksek olması sebebiyle üretim yöntemleri diğer metal köpüklere göre sınırlıdır ve daha çok özen gerektirmektedir. Titanyum köpükler; toz metalurjisi yöntemleri olan yer tutucu, polimer replikasyon, köpürtme, döküm katılaştırma, üç boyutlu yazıcılar ile eklemeli üretim, seramik köpük üretim yöntemleriyle ve gözenekli TiO₂ yapının titanyuma

indirgenmesi yöntemi ile üretilebilmektedir [6-12]. Bu çalışmada literatürde polimer emdirme, polimer replikasyon, sünger daldırma, çamur köpüklendirme gibi isimlerle geçen, organik model bir malzemenin belli reolojik özelliklere sahip çamur karışımına daldırılarak kaplanması, ısı işlemi ile bu model malzemenin sistemden giderilmesi ve malzemeye mekanik özellik kazandırmak için sinterlenmesi aşamalarından oluşan yöntem ile titanyum köpük üretilmesi amaçlanmıştır. Yöntemde metalik toz olarak $8,77 \pm 1,6 \mu\text{m}$ partikül boyutuna sahip TiH_2 tozu, bağlayıcı olarak PVA (polivinil alkol), dağıtıcı olarak Dolapix (polikarboksilik asit), çözücü olarak da saf su kullanılıp, karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çamur karışımı hazırlanmıştır. Poliüretan köpük model malzeme, hazırlanan çamur karışımına daldırılarak, çamur karışımı ile iyice kaplanması için 30 dk kadar tutulmuştur. Kaplama işleminden sonra, model malzeme üzerinde biriken fazlalık çamur, sıkıştırılarak giderilmiş ve 24 sa boyunca oda sıcaklığında, 6 sa boyunca da 110°C 'ye ısıtılmış etüvde kurutma işlemi yapılmıştır. Çamur karışımıyla kaplı model malzemenin içerisindeki su bu şekilde tamamen giderildikten sonra, model malzemenin yakılarak sistemden uzaklaştırılması ardından da sinterleme ile elde kalan titanium köpük malzemeye mekanik özellikler kazandırılması adına iki basamaklı ısı işlemi uygulanmıştır. Isıl işlem prosesinde indüksiyon sinterleme yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışma, literatürde metal köpük üretiminde indüksiyon sinterleme parametrelerinin etkisini inceleyen bilenen ilk çalışmadır. Böylelikle, uzun saatler süren sinterleme prosesi, dakikalara indirilmiştir. Yöntem kullanılarak üretilen titanyum köpüklerin fiziksel (yoğunluk, gözeneklilik miktarı), yapısal, morfolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Gözenekli Malzemeler ve Metal Köpükler

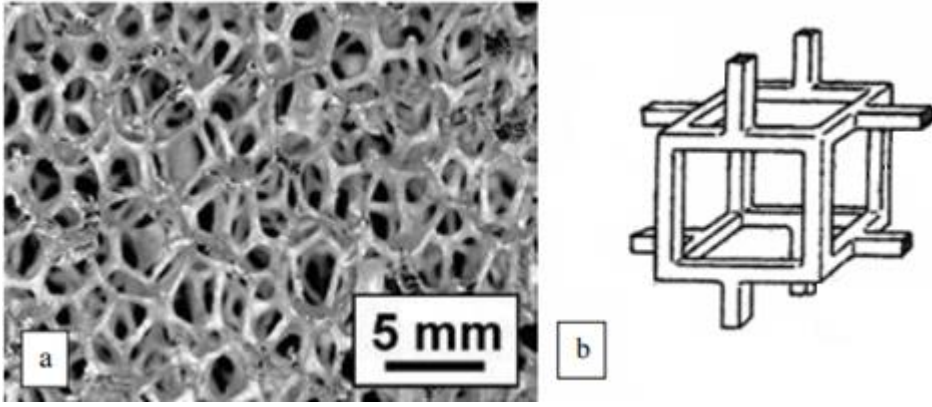
İnsan, dört milyon yıldan uzun süredir varlığını sürdürmekte ve tarihinin başından beri bir çok farklı malzeme kullanarak ilerleme kaydetmektedir [1]. İnsanın kullandığı ilk malzemeler ise doğal malzemelerdir. Bu doğal malzemelerin arasında kemik, odun, bal peteği, cam süngerler, mantar meşesi gibi gözenekli malzemeler mevcuttur [2]. Hüresel ve gözenekli yapıya sahip malzemeler yük taşıyıcılığı ve ağırlık/mukavemet oranı yüksek malzemelerdir ve bu özellikleri sayesinde bir çok mühendislik uygulamasında kullanıma oldukça elverişlidir [2, 3].

M. F. Ashby'nin "Modern insan büyük yük taşıyıcılar üretmeye çalıştığında oldukça yoğun katılar kullanır: çelik, beton, cam gibi. Ama doğanın böyle bir malzemeye ihtiyacı olursa genelde gözenekli malzemeler kullanır: odun, kemik ve mercanlar gibi. Bunun için oldukça geçerli sebepler olmalı [4]" sözü, insanın teknolojik olarak geliştikçe, doğayı taklit ederek sorunlarına daha verimli çözümler bulabileceğini düşünmeye başladığını gösterir. Bu sebeple gözenekli malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar hızla sürmektedir.

Gözenekli malzemeler ya da diğer adıyla köpükler, devamlı katı faz ve katı fazın içinde sürekli ya da süreksiz şekilde dağılan gaz faz olmak üzere iki fazdan oluşan malzemedir. Katı faz genelde "matris" olarak isimlendirilir [5].

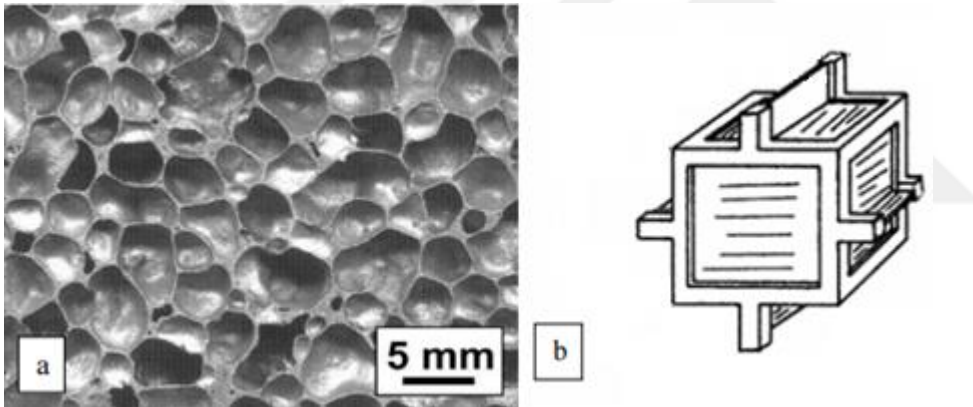
Literatürde gözenekli malzemeler için bir çok farklı sınıflandırma bulmak mümkündür [5]. Ancak bunlardan en çok kullanılanı, gözenekli malzemeleri gaz fazının devamlı ya da devamsız olmasına göre kapalı hücreli ve açık hücreli olmak üzere ikiye ayıran sınıflandırmadır.

Açık hücreli köpükler: gaz fazın katı faz içinde kapalı kalmayarak devamlılık gösterdiği ve hücrelerin birbirleri ile bağlantılı olduğu köpük çeşididir [6]. Şekil 2.1'de açık hücreli köpük yapısına sahip malzemenin SEM görüntüsü ile hücre yapısının şematik gösterimi verilmiştir [7].



Şekil 2.1 : a) açık hücreli metal köpüğün SEM görüntüsü b) Açık hücreli köpüğün yapısal gösterimi [7].

Kapalı hücreli köpükler: gaz fazın katı faz içinde hapsolarak devamlılık göstermediği ve hücrelerinin birbirlerinden duvarlarla ayrıldığı köpük çeşididir [6]. Şekil 2.2’de kapalı hücreli köpük yapısına sahip malzemenin SEM görüntüsü ile hücre yapısının şematik gösterimi verilmiştir [7].



Şekil 2.2 : a) Kapalı hücreli metal köpüğün SEM görüntüsü b) Kapalı hücreli köpüğün yapısal gösterimi [7].

Uygulama alanına göre açık veya kapalı hücreli olmak üzere polimer, seramik, metal ve kompozit malzemelerden köpük malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir.

2.1.1 Metal köpüklerin gelişim süreci

Metal köpükler, mekanik özellikleriyle alışılmış malzemelerden oldukça farklıdır [8,9]. Bu yüzden insanların ilgisini uzun yıllardan beri çekmiştir.

Literatürdeki ilk insan yapımı metal köpük referansı M.Ö. 77 yılında Büyük Plinius lakaplı Gaius Plinius Secundus tarafından, Etrüsklü altın madencilerinin saf takı

parçaları üretmek amacıyla granülasyon yöntemi kullanmasına atıf yapılarak verilmiştir [10].

Bazı medeniyetler, köpük metal üretmek için yenilikçi yöntemler geliştirmiş olsa da, metal köpükler yakın bir zamana kadar yalnızca yüzey işlemi ile estetik görüntü amaçlı takılarda ve dini sanat eserlerinde kullanılmıştır [11]. Aslında, metal köpüklerin mühendislik alanında kullanımı yirminci yüzyılın başlarına rastlamaktadır ve günümüzde halen kullanılmakta olan sinterlenmiş tozlar ticari olarak satışa sunulmuş ilk gözenekli metal malzemelerdir [11].

Metal köpük üretimine yapılmış ilk referans ise, malzemenin köpüklendirilerek yüksek poroziteli genişletilmiş yapı elde edilmesini anlatan 1925 yılında alınmış Fransız patenttir [12]. Metal köpükler üzerine sonraki yazılı belgeler arasında ise, Benjamin Sosnik tarafından 1948 ve 1951 yıllarında alınmış, sıvı alüminyuma civa buharı uygulanmasıyla kapalı hücreli metal köpük üretimi üzerine olan iki patent yer almaktadır [13, 14]. 1960'lı yıllarda metal köpük üretimi için United Aircraft Corporation tarafından farklı bir yaklaşımla köpüklendirici ajanlar kullanılarak metal köpük üretilmiş, 1963'te ise Peisker ve Hardy yarı ergimiş metale köpükleştirici ajan enjekte ederek metal köpük üretimini başarmıştır [15]. Ardından, 1968'de ERG tarafından, "Duocel" ticari adıyla bilinmekte olan açık hücreli metal köpük üretiminin polimer kalıp içerisinden süzülerek üretilmesi gerçekleştirilmiş, bir çok diğer şirket de inovatif yollar izleyerek metal köpük üretimine yenilik katmıştır. Günümüzde ise endüstriyel olarak metal köpük üretimi yoğun bir şekilde gerçekleştirilmektedir [16].

2.1.2 Metal köpüklerin özellikleri

Metal köpükler %95'e kadar yüksek gözenekliliğe sahip metal malzemelerdir. Köpüklendirme işlemi, hücrenin duvar malzemesinin özelliklerini değiştirmemektedir [17]. Ancak, metalin dallanarak boşluklu köpük yapı oluşturmasıyla, köpüklendirilmiş malzemenin katı malzemedeki geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen oldukça farklı özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır [17]. Metal köpüklerin özellikleri, büyük oranda gözeneklilik miktarlarına ve gözeneklerin yapı içindeki dağılımına bağlıdır. Bu sayede istenen özelliklerin köpük özkütlesi ile oynanarak elde edilmesi mümkündür [17]. Anizotropik ya da değişken gözenek yapısı, malzemenin ağırlığını ya da hacmini değiştirmeye gerek kalmadan, yükün malzeme üzerinde en uygun şekilde dağılmasını sağlar [17].

Aşağıda verilen Çizelge 2.1’de ise, metal köpüklerin potansiyel uygulama alanlarında, faydalanılan özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Metal köpüklerin potansiyel uygulama alanları [20].

Uygulama	İlgili Özellik
Hafif yapılar	Mükemmel mukavemet/ağırlık oranı
Darbe emiciler	Katı metalden 10 kat fazla darbe emebilme kapasitesi
Titreşim kontrolü	Katı metalden iyi titreşim bükülme frekansı
Enerji emiciler/ paketleme	Neredeyse sabit basınçta enerji emme kabiliyeti
Isı değiştiriciler	Açık hücreli köpüklerin geniş yüzey alanı ile yüksek ısı transferi kabiliyeti
Biyomedikal malzemeler	Gözenekli yapının vücut dokusuna benzerliği
Filtreler	Açık gözenekli köpüklerin yüksek sıcaklıktaki gaz ve sıvıları filtrelemesi

Ashby ve ekibinin yaptığı çalışmada oluşturulmuş olan bu çizelge, metal köpükler için potansiyel uygulama alanlarını, uygulama için önemli olan özelliğini vurgulayarak vermektedir. Ancak, endüstride oldukça dinamik yapıya sahip olan metal köpükler gün geçtikçe yeni yeni uygulama alanları (enerji depolama, yüksek ses kontrolü, pil elektrotları, güneş pilleri, elektrokimyasal uygulamalar vb.) bulmaktadır [21].

2.1.4 Metal köpüklerin üretim yöntemleri

Metal köpük üretimi için bir çok metod uygulanabilmektedir. Bu metodlardan bazıları sıvı polimer köpürtme yöntemleri ile benzerlik göstermekte olup, bazılarıysa metallerin sinterlenebilirlikleri veya elektrolitik olarak kaplanabilirliklerinin olması gibi karakteristik özelliklerinden yararlanılarak geliştirilmiştir [19]. Yöntemlerden hangisinin uygun olduğuna karar verilirken metalin karakteristik özellikleri göz önüne alınmaktadır.

Metal köpük üretim yöntemleri, metalin üretimdeki ilk formuna göre; sıvı metalden, toz formda katı metalden, metal buharından ve metal iyonundan olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır [21].

Bu sınıflandırma ailesini gösteren Şekil 2.4 verilmiştir.



Şekil 2.4 : Metal köpüklerin üretim yöntemleri [19].

Metal köpük üretiminde kullanılan yöntemlerin çoğu, titanyumun diğer elementler ile yüksek reaktivitesi ve yüksek ergime noktası sebebiyle titanyuma uygulanamamaktadır.

2.2 Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Yer kabuğunun yaklaşık olarak %0,6'sını oluşturan titanyum elementi; alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en sık rastlanan metaldir. İlk kez 1791 yılında amatör bir mineralojist olan İngiliz papaz William Gregor tarafından bulunmuş olan element, 1795 yılında Alman kimyager Klaproth tarafından analiz edilmiş ve Yunan mitolojisindeki Titanlardan esinlenilerek isimlendirilmiştir [22].

Titanyumu bileşiklerinden ayırıp saf element haline getirmek için bir çok deneme yapılmış, ancak bu denemeler titanyumun oksijen ve azot ile reaksiyona girme eğiliminin çok yüksek olması sebebiyle uzun süre başarılı olamamıştır [22]. Titanyumu madeninden ayırmak için ara basamak olarak $TiCl_4$ üretimi üzerine oldukça fazla çalışma yapılmış, ancak ilk ticari olarak uygun üretim yöntemi, Kroll tarafından 1937-1940 yılları arasında Lüksemburg'ta geliştirilebilmiştir. Kroll prosesi olarak anılan bu yöntemde $TiCl_4$ magnezyum ile inert bir atmosferde indirgenmiş, ortaya çıkan titanyuma gözenekli yapısı sebebiyle "titanyum köpük" adı verilmiştir. Ünlü Kroll prosesi, neredeyse değişmeden günümüze gelmiştir ve titanyum üretiminde hala en sık kullanılan yöntemdir [22].

Titanyum elementi ile en çok anataz, brukit, ilmenit, perovskit, rutil, titanit (sfene) minerallerinde karışılırlırken, demir cevherlerinin çoğunda da elemente

rastlanılmaktadır [23]. Bu minerallerden yalnızca rutil ve ilmenitin ekonomik değeri olmasına rağmen, bu elementlere de yüksek konsantrasyonlarda rastlamak zordur. Bilinen önemli titanyum cevherleri; Avustralya, Kanada, Çin, Hindistan, Mozambik, Yeni Zelanda, Norveç, Ukrayna ve Güney Afrika'da bulunmaktadır [24].

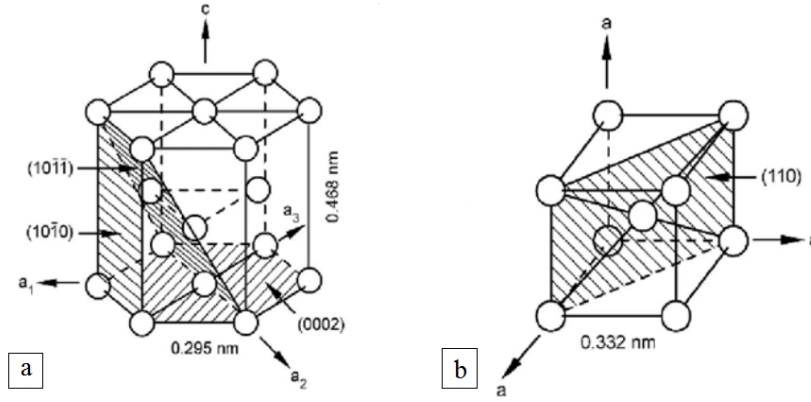
2.2.1 Titanyum alaşımlarının özellikleri

Titanyum elementinin demir, nikel, alüminyum metalleri ile temel özelliklerinin karşılaştırıldığı Çizelge 2.2 aşağıda verilmiştir [22]. Titanyum, mukavemet/özkütle oranı en yüksek element olmasına rağmen, yüksek üretim maliyeti sebebiyle sadece özel uygulamalarda kullanılabilir. Bu yüksek üretim maliyetinin ana sebebi, titanyumun oksijen ile olan reaktivitesidir. $TiCl_4$ 'ten titanyum üretimi ve titanyum mamüllerinin ısı işlemleri sırasında inert bir atmosfer kullanılması ya da üretimin vakum altında yapılması gerekmektedir. Aynı zamanda titanyumun oksijen ile olan yüksek reaktivitesi, metalin hava ile teması sırasında kararlı ve güçlü bir oksit tabakası oluşturarak metale asidik sıvı ortamlar başta olmak üzere agresif ortamlarda diğer metaller ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek korozyon direnci kazandırmaktadır. Titanyumun diğer bir hafif element olan alüminyum ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olan ergime noktası, $1500^{\circ}C$ 'nin üzerindeki uygulamalarda oldukça önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ancak, titanyumun oksijene olan yüksek afinitesi, titanyumun azami kullanım sıcaklığını da yaklaşık olarak $600^{\circ}C$ ile sınırlandırmaktadır. Bu sıcaklığın üzerinde oksijenin oksit tabakası üzerindeki difüzyonu hızla artarak, oksit tabakasının aşırı kalınlaşmasına ve oksijence zengin bu tabakanın kırılmasına sebep vermektedir [23, 24].

Çizelge 2.2 : Titanyum bazlı alaşımların bazı önemli karakteristik özelliklerinin demir, nikel ve alüminyum bazlı alaşımlar ile karşılaştırılması [22].

Özellik	Ti	Fe	Ni	Al
Ergime noktası (°C)	1670	1538	1455	660
Allotropik değişim	$\beta \rightarrow \alpha$ (882°C)	$\gamma \rightarrow \alpha$ (915°C)	-	-
Kristal yapısı	HMK \rightarrow HSP	YMK \rightarrow HMK	YMK	YMK
E (oda sıcaklığı, GPa)	115	215	200	72
Akma gerilimi (MPa)	1000	1000	1000	500
Özkütle (g/cm ³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Korozyon direnci	Çok yüksek	Düşük	Orta	Yüksek
Oksijen afinitesi	Çok yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek
Metalin ücreti	Çok yüksek	Düşük	Yüksek	Orta

Saf titanyum alaşımı, hegzagonal sıkı paket yapılı α -Ti (α - fazı) ve hacim merkezli kübik yapılı β -Ti (β -fazı) olmak üzere, aşağıdaki Şekil 2.5'te gösterildiğı gibi iki yapıda bulunmaktadır [25].

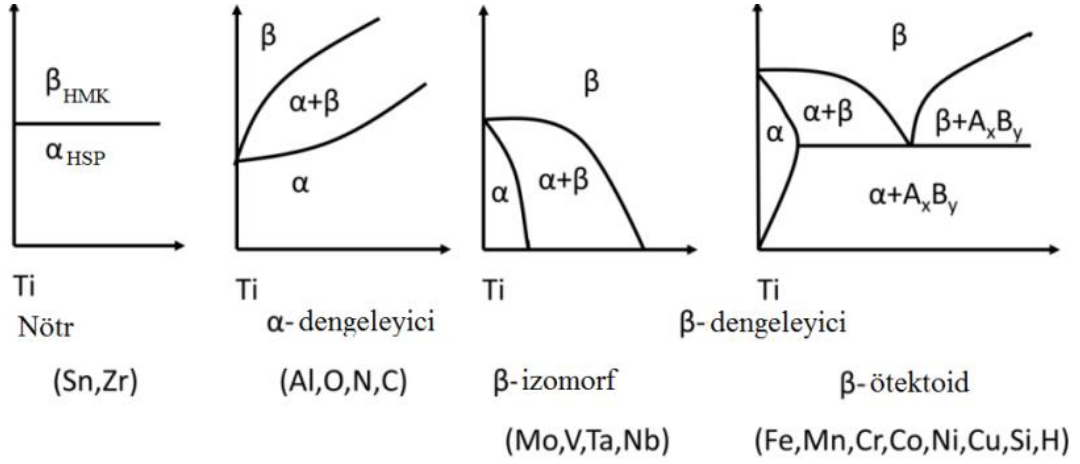


Şekil 2.5 : Titanyumun kristal yapıları, a) hegzagonal sıkı paket - fazı b) hacim merkezli kübik β fazı [25].

Hangi kristal yapının kararlı olacağı ise sıcaklığa bağlıdır. Oda sıcaklığından $882 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklığa kadar α fazı kararlıyken, bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda β fazı kararlı hale gelir. α fazının β fazına dönüştüğü sıcaklığa β dönüşüm sıcaklığı denilmektedir. β dönüşüm sıcaklığı, metalin saflığına bağlıdır ve farklı alaşım elementleri eklenerek değiştirilebilir [26]. Genelde, titanyumun iki fazlı yapıda olması ve bu fazların oda sıcaklığında kararlılığının kontrol edilebilirliği, titanyum ve alaşımlarının metalurjik işlemleri açısından çok önemlidir. Metalin bu yapısı, istenilen daha üstün mekanik özelliklerin metali alaşımlandırarak kazandırılabilmesinde önemli rol oynamaktadır [25].

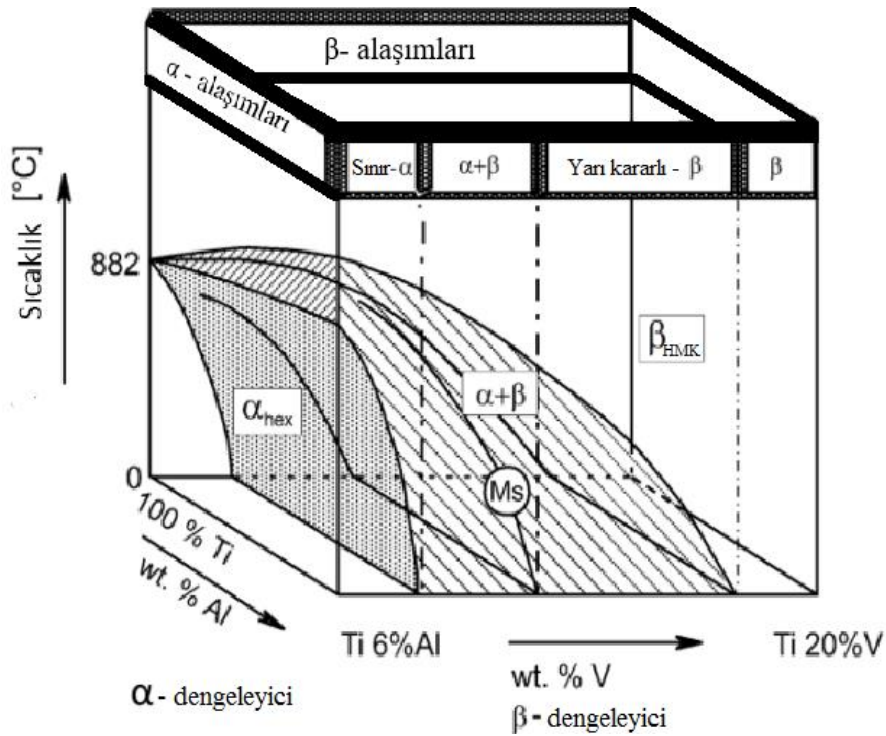
Alaşım elementleri, α fazını ya da β fazını daha kararlı hale getirme özelliklerine göre gruplandırılmaktadır. Şekil 2.6'da alaşımlandırma elementlerinin β değişim sıcaklığı üzerine etkisi gösterilmektedir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi, α -dengeleyici elementler (Al, O, N ve C gibi) β dönüşüm sıcaklığını arttırarak α fazını kararlı hale getirirken, β -dengeleyici elementler (Mo, V, Ta, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si ve H gibi) β dönüşüm sıcaklığını düşürerek β fazını daha kararlı hale getirmektedir. Ayrıca, β -dengeleyici alaşım elementleri β -izomorf ve β -ötektoid olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Titanyumda yüksek çözünürlüğe sahip elementler β -izomorf elementleri ve çözünürlüğü düşük olan elementler ise β -ötektoid elementleridir. Son olarak, üçüncü grup olan nötr alaşım elementi grubundaki elementler, β dönüşüm

sıcaklığını etkilememektedir ancak alaşıma eklenmeleri katı çözelti mukavemetlendirmesine sebep olmaktadır [25].



Şekil 2.6 : Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramı üzerindeki etkisi [25].

Titanyum alaşımları, α , $\alpha+\beta$ ve β alaşımları olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Titanyum alaşımının hangi gruba dahil olduğuna ise oda sıcaklığında yapıdaki baskın faza göre karar verilmektedir. Bu da yapıdaki alaşım türü ve miktarına bağlıdır [26]. Şekil 2.7, titanyum alaşımlarının sınıflandırılmasını şematik olarak anlatan üç boyutlu faz diyagramını göstermektedir.



Şekil 2.7 : Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması için şematik üç boyutlu faz diyagramı [26].

α ve α Sınır Alaşımaları: bu sınıfa O, Al, Sn gibi α -dengeleyici ya da nötr alaşım elementleri içeren titanyum alaşımaları ve saf titanyum girmektedir. Ticari saf olarak geçen titanyumlar, sadece oksijen içeriği bakımından birbirinden ayrılır. Oksijen içeriği mukavemeti sert bir şekilde düşürür ve aynı zamanda sünekliği azaltır [27]. Bu sınıf titanyum alaşımaları, yüksek korozyon dirençleri ve iyi işlenebilirlikleri ile bilinir. Kimyasal ve petro-kimyasal endüstride oldukça sık kullanılırlar. α sınır titanyum alaşımaları eser miktarlarda Mo veya V gibi β - dengeleyici elementler taşırlar. Bu alaşımlar yüksek mukavemeti ve sürünme dirençleri sayesinde 500-550 °C gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadırlar. İyi sürünme dirençleri, az miktarda Si ilavesiyle Ti-Si çökeltileri oluşturarak, β tane sınırlarında dislokasyon tırmanmasının ve deformasyonun engellenmesi ile arttırılır [25].

$\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımaları: bu sınıftaki alaşımlar α (Al) ve β (Mo ya da V) dengeleyici elementlerin beraber eklenmesi ile elde edilir. Bu sınıftaki elementler, yüksek mukavemet ve süneklik kombinasyonlarıyla diğer iki sınıf titanyum alaşımından ayrılmaktadırlar. Ti-6Al-4V alaşımı, dökülebilirlik, plastik işlenebilirlik, ısıl işlemlere cevap verme ve kaynaklanabilirlik gibi özellikleri sebebiyle en çok kullanılan titanyum alaşımıdır. Ti-6Al-4V üretimi, dünyadaki toplam titanyum alaşımı üretiminin %50'sinden fazlasını oluşturmaktadır [28].

β ve β - Sınır Titanyum Alaşımaları: bu sınıftaki alaşımlar, iki fazlı ($\alpha+\beta$) bölgesinde oldukları için yarı kararlı β titanyum alaşımaları olarak bilinirler (Şekil 2.7'ye bakınız). %15'ten fazla β -dengeleyici içeren β - alaşımları, hızlı soğutma ile martenzit dönüşüme uğramazlar. Bu sınıfa ait alaşımlar, titanyum alaşımaları arasında en yüksek akma mukavemetine, daha düşük elastiklik modülüne, yüksek tokluğa ve yorulma mukavemetine sahip olmalarıyla gelişmiş özelliklere sahip olurlar. $\alpha+\beta$ sınıfı alaşımlarla karşılaştırıldıklarında, yüksek özkütle, işlenebilirliğinin zorluğu ve yüksek maliyet bazı dezavantajlarıdır [29].

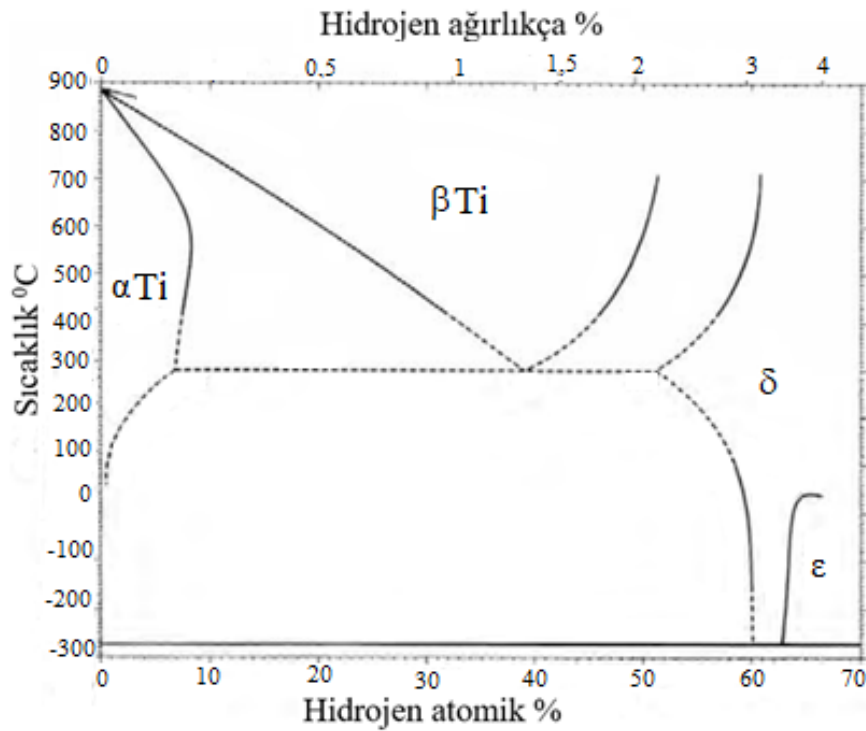
2.2.2 Alaşım elementi olarak hidrojenin özelliklere etkisi

Titanyum, zirkonyum, vanadyum ve nikel, kolayca hidrürlü fazlar oluşturabilen metal grubudur. Bu fazlar, üretilen malzemelerde hem pozitif hem negatif etkiler yaratmaktadır [28]. Hidrojen elementinin titanyum alaşımaları üzerine etkisi oldukça komplekstir ve bu konuda yapılan çalışmaların çoğu hidrojenin titanyum alaşımaları üzerine zararlı etkilerini incelemektedir. Bu durumun sonucu olarak, hidrojenin

titanyum alaşımlarında kullanılmasından özellikle hidrojen kırılgenliğı sebebi ile her zaman kaçınılmıştır [28-32]. Ancak son yıllarda; titanyum alaşımlarının mikroyapısını, mekanik özelliklerini ve işlenebilirliğini arttırmak için, hidrojenin geçici/ara alaşımlama elementi olarak kullanılması yaygınlaşmıştır [28].

Hidrojenin titanyum alaşımları üzerine olan negatif etkisi, endüstriyel titanyum alaşımı üretimlerinde hidrojen miktarını 100 – 200 ppm aralığı kadar kısıtlamaktadır. Ancak yapılan yeni çalışmalarda, titanyum alaşımlarına kısıtlı miktarda hidrojen eklenmesi olumlu etki yarattığı görülmüştür [32]. Hidrojen, α - β dönüşüm sıcaklığını düşürdüğü için β kararlaştırıcı bir alaşım elementidir. Titanyum ile bir çok ara bileşik oluşturabilir ve latis parametresi ile titanyum fazının hacmini değiştirme kabiliyetine de sahiptir. Ötektoid dönüşüm sırasında ($\alpha + \beta = \beta$) hidrojen varlığı β fazının α ve δ olarak ayrışmasına yardımcı olur. δ fazı, α fazına göre %13-17 kadar daha yüksek öz hacime sahiptir, bu da gerilme oluşumuna ve yerel plastik deformasyona sebep olur [28].

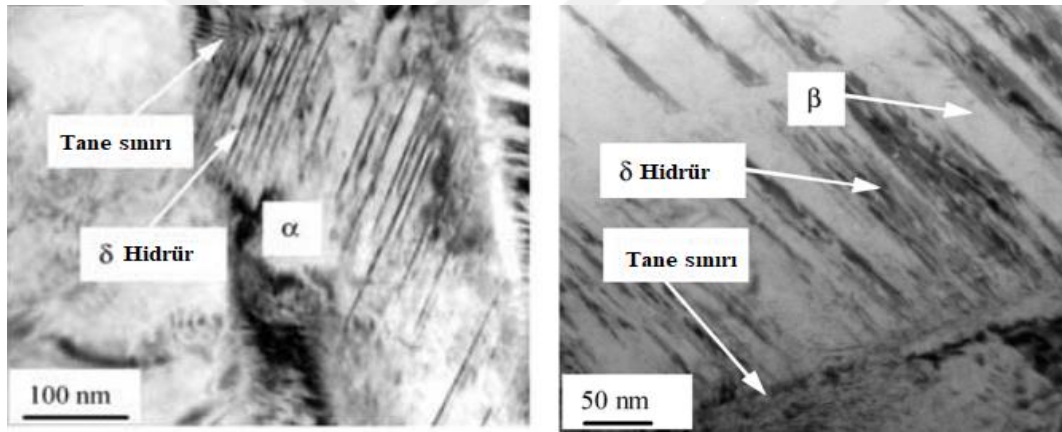
şekil 2.8'de verilen Ti-H faz diyagramına göre, hidrojenin titanyum ile reaksiyonundan, titanyumdaki hidrojen konsantrasyonuna göre üç farklı faz oluşabilmektedir.



şekil 2.8 : Ti-H faz diyagramı [28].

TiH₂'deki δ fazı; $1,5 < x < 2$ (TiH_x) olduğunda oluşur. Bu da %60-66 arasında hidrojen içeriğine denk gelmektedir. δ hidrür fazı, CaF₂ ile aynı yapıya, yani tetrahedral bölgelerde 4 metal atomu ve 8 hidrojen atomu içeren YMK yapıya sahiptir. Hidrojen içeriğine bağlı olarak, latis parametresi değişiklik gösterebilir. Ayrıca, hidrojen içeriğinin %66'ya çıkması ile kristal yapı YMK'dan YMK tetrahedrale dönüşmektedir [28].

Şekil 2.8'de yer alan faz diyagramından görüldüğü gibi, ϵ fazı, δ - ϵ fazının $x=1,99$ iken dönüşümü ile oluşur. Ancak titanyum içerisindeki hidrojen konsantrasyonu diğer empüritelerin miktarına bağlıdır [28-32]. En önemli titanyum hidrür fazı, titanyum matriste Şekil 2.9'da gösterildiği gibi ayrı ince plakalar şeklinde toplanan YMK tetragonal kristal yapılı δ fazıdır. Bu fazın önemli olmasının sebebi, çok az hidrojen konsantrasyonu ile çok yüksek plastik deformasyon oluşumu gözlenmesidir [28].



Şekil 2.9 : YMK tetragonal kristal yapılı TiH₂ δ fazı [28].

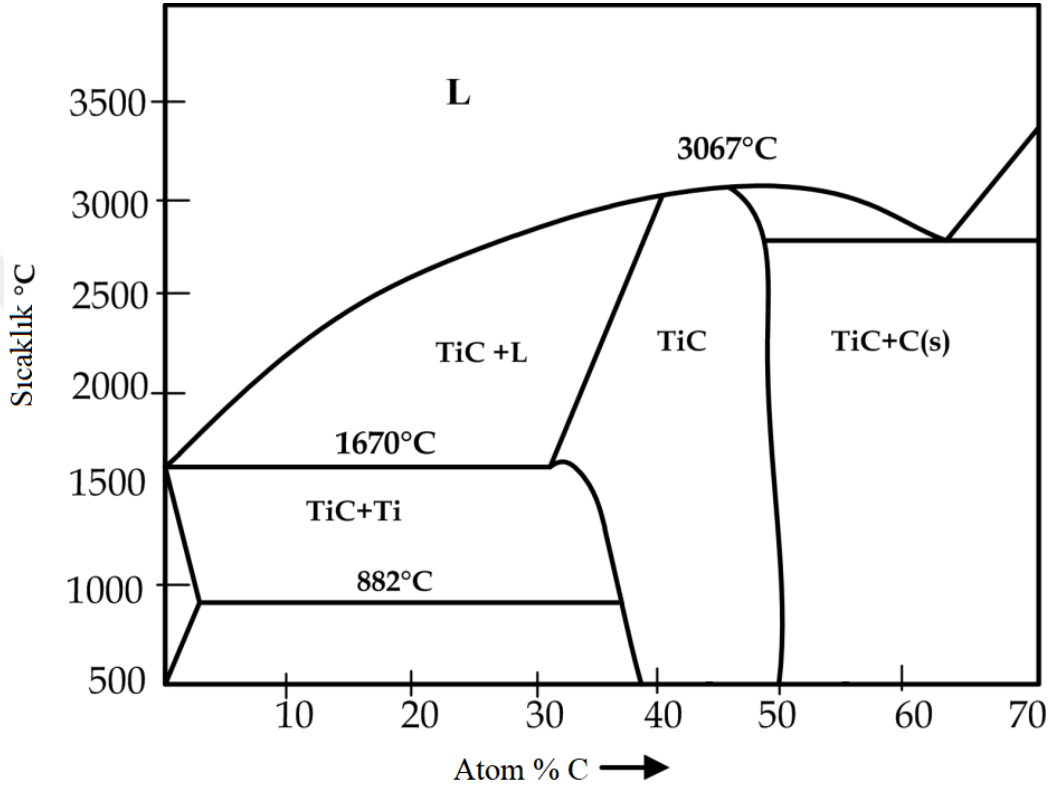
2.2.3 Alaşım elementi olarak karbonun özelliklere etkisi

Titanyum ve alaşımlarına karbon eklenmesi, α fazının oluşumunu kısıtlayarak, süneklik, mukavemet ve metal yorgunluğu direncine etki etmektedir. Karbonun doğası gereği, titanyumda çözünürlüğünün azdır ve bu sebeple karbür oluşumunu tetiklemektedir [33].

Karbonun titanyum alaşımlarındaki çözünürlüğünün çok az olması sebebi ile TiC_x oluşumu ısıl işlem ile kolayca gerçekleşebilmektedir. Bu sebeple, yapıdaki karbon miktarı, TiC_x çökeltilerinin oluşumunda doğrudan etkiye sahiptir. TiC_x çökeltilerinin oluşması ile üç ana mukavemetlendirme etkisi oluşmaktadır. Bu etkiler; çökelen sert TiC_x bileşiğinin dislokasyon yoğunluğunu arttırarak, dislokasyon hareketini

sınırlandırması, tane boyutunun küçülmesi ile Hall-Petch ilişkisi ile malzemede genel mukavemet artışı ve α fazının çökmesini kısıtlamasıdır.

Şekil 2.10'da verilen faz diyagramına göre, TiC oluşum mekanizması anlaşılabilir. Ti-C sisteminin ötektik kompozisyonu %0,46 C iken, karbonun titanyum içerisindeki azami çözünürlüğü %1,8'dir [34]. Bu sebeple, %0,46'nın altındaki karbon kompozisyonlarında TiC_x oluşumu beklenmemektedir.



Şekil 2.10 : Ti - C faz diyagramı [35].

Uygulamadan uygulamaya geçişle beraber, titanyum alaşımlarına karbon eklenmesi yüksek mukavemet/ağırlık oranı, iyi metal yorgunluğu direnci gibi sebeplerle oldukça yarar sağlamaktadır. Ancak, karbon eklenmesi ile mukavemet artışı sağlansa da, daha fazla karbon eklenmesi mukavemeti azaltıcı etki göstermektedir.

2.2.4 Arayer atomlarının titanyum ve alaşımlarının mekanik özelliklere etkisi

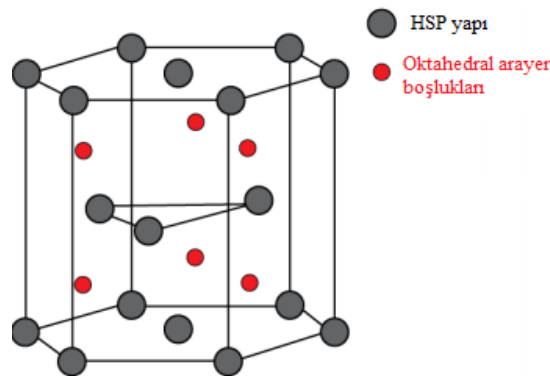
Titanyum alaşımlarında bulunan karbon, azot, oksijen ve demir gibi elementler, katı eriyik mukavemetlendirmesi sağlarlar. Bu özellikten faydalanarak, titanyum ve alaşımlarına kontrollü oksijen ilavesi ile farklı mekanik özelliklerdeki alaşımlar elde edilebilmektedir [36-38]. Çizelge 2.3'te empürite konsantrasyonlarının çekme mukavemeti üzerine etkisi verilmiştir [32].

Çizelge 2.3 : Titanyum alaşım tellerin empürite konsantrasyonları [37].

ASTM kalitesi	Azami element konsantrasyonu (ağırlıkça ppm)				Çekme mukavemeti (MPa)
	O	C	N	Fe	
Kalite 1	1800	800	300	20	240
Kalite 2	2500	800	300	30	35
Kalite 3	3500	800	500	30	450
Kalite 4	4000	800	500	50	550
Kalite 5 (Ti-6Al-4V)	2000	800	500	500	895
Kalite 23 (ELI Ti-6Al-4V)	1300	800	300	250	793

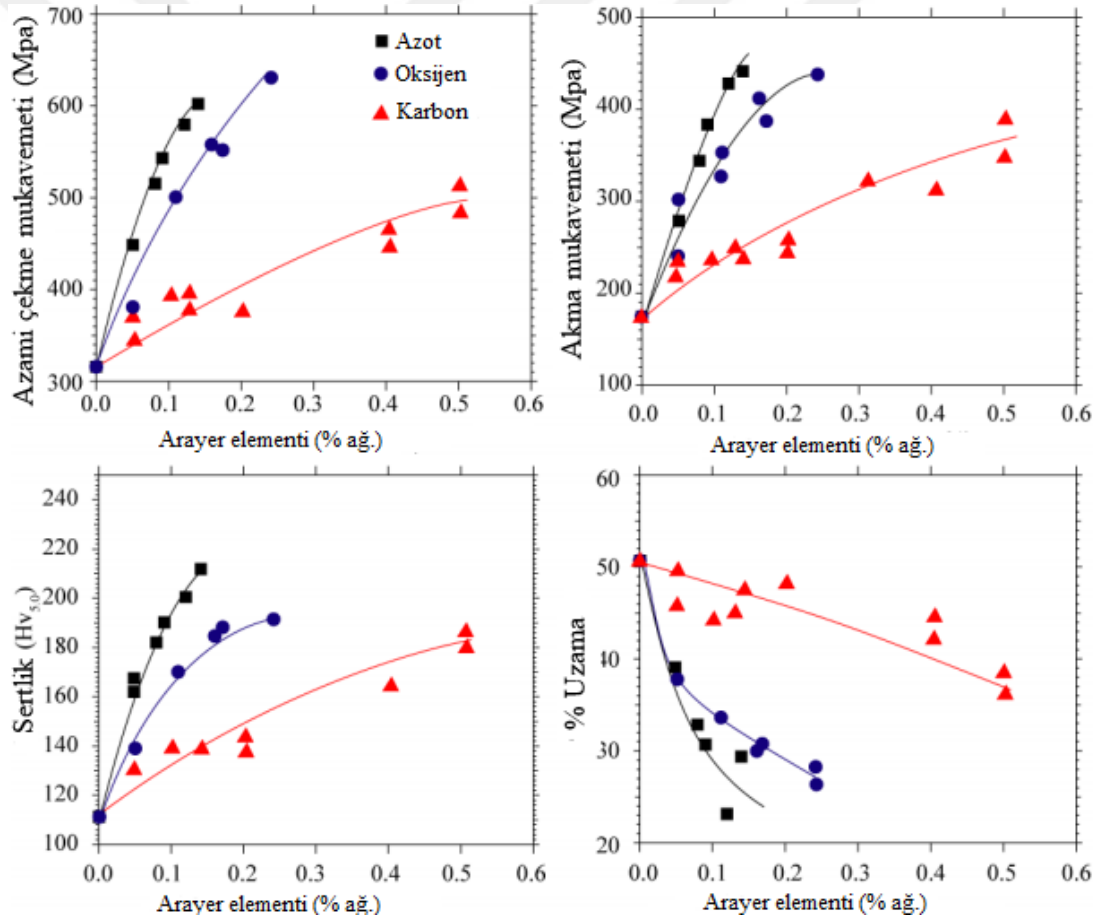
Kalite 1 olarak geçen ticari saflıktaki titanyum, en az arayer atomunu içeren, dolayısıyla da en düşük çekme mukavemetine sahip kalite olması sebebiyle, korozyon direnci uygulamalarında tercih edilmektedir. Arayer atom konsantrasyonu arttıkça, çekme mukavemeti artarken korozyon direnci azalmaktadır. Verilen iki Ti-6Al-4V alaşımı kalite ise, birbirlerinden oksijen içerikleri bakımından ayrılmaktadır. Yüksek oksijenli Kalite 5 alaşım, üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanılırken, Kalite 23 olarak geçen daha düşük oksijenli Ti-6Al-4V alaşımı ise, yüksek sıcaklıklardaki hasar toleransı sebebiyle özel uygulamalarda tercih edilmektedir.

Hacim merkezli kübik yapıdaki β titanyum bir atom için üç oktahedral, sıkı paket hegzagonal α yapıdaki titanyum ise bir oktahedral arayeri içermektedir. Hegzagonal sıkı paketteki arayer alanı daha büyüktür; bu sebeple de oksijen, azot ve hidrojen çözünürlüğü α fazında daha fazladır [38]. Şekil 2.11’de hegzagonal sıkı paket yapıdaki arayer atom boşlukları verilmiştir [37].



Şekil 2.11 : Hegzagonal sıkı paket yapıdaki arayer atom boşlukları [37].

Aynı zamanda, arayer bölgelerine yerleşen O, C ve N atomları, α fazının daha kararlı hale geçmesini sağlayarak, α -dengeleyici görevi üstlenirler. Karbon, azot ve oksijen katı eriyik mukavemetlendirmesi sağlasalar da, mekanik özellikler üzerinde tekil etkileri aynı şekilde olmamaktadır. Finlay ve Snyder [38] tarafından yapılan çalışmada, arayer çözeltilerinin α titanyum üzerine etkisi detaylı bir şekilde incelenmiş, artan konsantrasyonla mukavemet ve sertliğin arttığı ancak sünekliğin azaldığı görülmüştür. Araştırmacılar, her elementin etkisinin farklı olduğunu, azotun mekanik özellikler üzerinde en büyük etkiye sahipken bunun sırasıyla oksijen ve karbon ile izlendiğini tespit etmişlerdir. Şekil 2.12’de arayer elementlerinin α titanyumun mekanik özellikleri üzerine etkisini gösteren grafikler ile karşılaştırmaları verilmiştir.



Şekil 2.12 : Arayer elementlerinin α titanyumun mekanik özelliklerine etkisi [38].

Jaffee ve ekibi tarafından yapılan çalışmada, arayer elementlerinin mekanik özellikler üzerine etkisini doğrulamış ve oksijen konsantrasyonu ile ilişkisini açıklayan bir eşitlik oluşturmuştur [39]. Çalışma sonucu bulunan eşitlik;

$$[O] = O + 2N + \frac{2}{3} C \quad (2.1)$$

Denklem 2.1’de O oksijen konsantrasyonu, N azot konsantrasyonunu, C ise karbon konsantrasyonunu temsil etmektedir.

Oh ve ekibi tarafından yapılan çalışmada, hücre köşegeninin, arayer boşluklarına yerleşen oksijen miktarı arttıkça, alaşımın cinsine bağlı bir oranda arttığı tespit edilmiştir. Arayer atomlarının konsantrasyonunun artması ile artan hücre geriniminin, mekanik özellikleri etkilediği sonucu çıkarılmıştır. Artan hücre gerinimi, hücre köşegen oranı c/a’nın artmasına, böylelikle kayma düzlemlerinin azalarak sertlik ve mukavemette artışa ancak süneklikte azalmaya sebep olmaktadır [40]. Finlay ve ekibi tarafından yapılan çalışma sonucunda, azotun titanyum ve alaşımlarının c/a köşegen oranında en büyük değişime yol açtığı, bu yüzden de mekanik özelliklerin en çok azot arayer atomlarından etkilediği tespit edilmiştir [38].

Oksijen ve azotun hücre parametrelerine olan etkisi ihmal edilemeyecek kadar büyük olması sebebiyle, titanyum alaşımlarının üretim süreçlerinde bu elementlerin miktarları kontrol altında tutulmaktadır. Ancak, azotun mekanik özellikler üzerine etkisi oksijen etkisinden fazla olmasına rağmen, oksijenin titanyum içindeki hızlı difüzyonu sebebiyle, titanyumun işlenmesi sırasında oksijen kontrolüne daha çok önem verilmektedir. Titanyuma uygulanan özellikle 427⁰C’nin üzerindeki tüm ısı işlemlerde, oksijen ve azotun yapıya girmesi ve α fazının oluşmasının önlenmesi için, korumalı atmosfer kullanımı şarttır [38-40].

Lefebvre ve ekibi karbon, oksijen ve azot arayer atomlarının titanyum köpük üzerine etkisinin incelemiştir. Çalışmada köpürtücü ajan yardımıyla titanyum köpük üretimi gerçekleştirilmiş, titanyum toz ve köpürtücü ajan karışımına ayrı ayrı farklı miktarlarda TiO₂ (ağ. %0 - 0,625) eklenerek oksijen, TiN (ağ. %0 - 1,14) eklenerek azot ve grafit (ağ. %0 - 0,5) eklenerek karbon etkisi irdelenmiştir. Vakumlu atmosfer altında 1300⁰C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonrası yapılan incelemelerde, TiO₂, TiN ve grafit partiküllerinin sinterleme sırasında çözündüğü ve sinterleme sonrası mikroyapıda gözlenmediğini bildirilmiştir. Çizelge 2.4’te, çalışma sonucu

titanyum köpükte gözlemedikleri oksijen, azot ve karbon konsantrasyonları verilmiştir [30].

Çizelge 2.4 : Köpürtme yöntemi ile üretilen titanyum köpük içinde oksijen, azot ve karbon konsantrasyonları [30].

İşlem	% O	% N	% C
Ekleme yapılmayan karışım	0,225	0,050	0,104
	0,300	0,013	0,130
	0,350	0,013	0,130
TiO ₂ eklenen karışım	0,400	0,010	0,130
	0,511	0,015	0,130
	0,591	0,041	0,128
	0,286	0,111	0,125
	0,264	0,122	0,124
TiN eklenen karışım	0,264	0,201	0,114
	0,285	0,210	0,137
	0,278	0,281	0,121
	0,246	0,013	0,223
	0,291	0,010	0,245
Grafit eklenen karışım	0,246	0,011	0,341
	0,260	0,025	0,426
	0,257	0,009	0,559

Çizelgeden görüldüğü üzere, ekleme yapılmayan karışım ile üretilen titanyum köpüklerde konsantrasyonu en çok artan element oksijendir. Oksijeni sırasıyla karbon ve azot izlemiştir. Sinterleme esnasında; oksijen ve azot α titanyum matrise karışmış, soğuma sonrasında da oda sıcaklığında titanyumdaki yüksek çözünürlükleri sebebi ile (>ağ. %5) yapıda kalmışlardır. Ancak karbonun oda sıcaklığında titanyum içerisindeki çözünürlüğünün düşük olması sebebi ile, soğuma sonrası oda sıcaklığında yapıda titanyum karbür çökelmeleri gerçekleştiği gözlenmiştir. Oksijen, azot ve karbonun α titanyum içerisinde azami çözünürlükleri ise sırasıyla %30, %19 ve %2'dir.

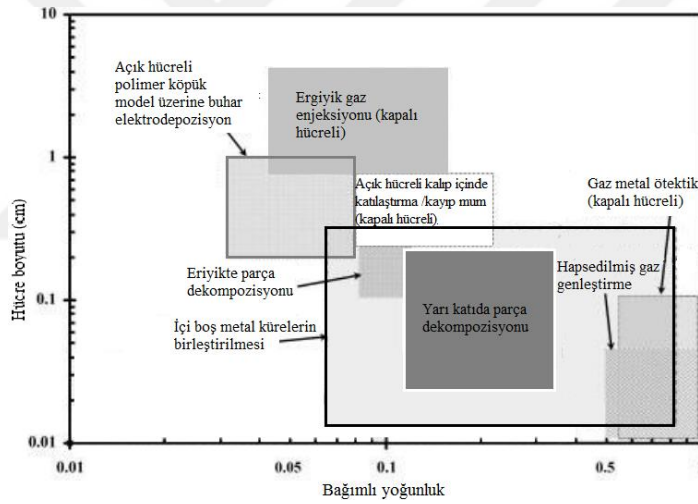
2.3 Titanyum Köpüklerin Uygulama Alanları ve Üretim Yöntemleri

2.3.1 Titanyum köpüklerin üretim yöntemleri

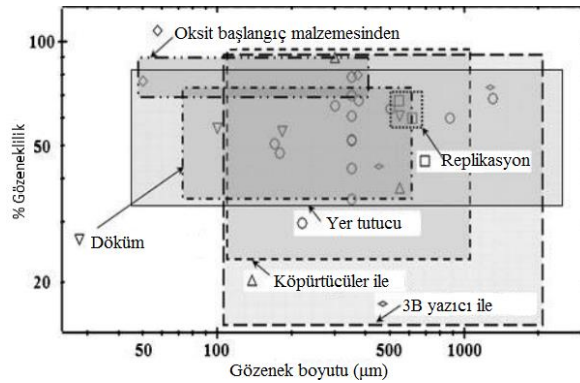
Polimer ve seramik köpük gibi malzemeleri üretmek için bir çok yöntem olduğu halde, metal köpük üretimi, metallerin yüksek ergime ve sinterleme sıcaklıkları ile potansiyel reaktiviteleri sebebiyle daha zordur [19]. Buna rağmen metal köpük üretiminde de bir çok yöntem geliştirilmiş ve bu yöntemlerle farklı gözenek büyüklükleri ile özkütle

aralıkları elde edilmiştir. Şekil 2.13'te farklı üretim yöntemleri ile elde edilebilir gözenek büyüklükleri ve özkütle aralıkları verilmiştir [20].

Titanyum alaşımları hem oldukça yüksek ergime sıcaklığına (yaklaşık 1600°C) hem de oksijen ve diğer bir çok elementle reaktif bir yapıya sahiptir. Bu sebeple, işlemlerin neredeyse tamamında kontrollü atmosfere ihtiyaç duyulmaktadır. Çoğu ergiyik filtreleme yöntemi, titanyumun bir çok kalıp malzemesi ile yüksek reaktivitesi sebebiyle uygulanamamaktadır [41]. Bu sebeple Şekil 2.13'te verilen yöntemlerin büyük çoğunluğu titanyum köpük üretiminde kullanılamamaktadır. Titanyum köpük üretiminde başarılı bir şekilde elde etmek için: yer tutucu, polimer replikasyon (çamur hazırlama), köpürtme (ergiyik titanyumu argon gazı ile kontrollü köpürtme), hızlı katılma (freze) döküm, üç boyutlu basma ve gözenekli seramik öncüllerin titanyum köpüğe çevrilmesi yöntemleri kullanılabilir. Şekil 2.14'te bu yöntemler ile elde edilen gözeneklilik boyutları verilmiştir [20].



Şekil 2.13 : Farklı üretim yöntemleri ile elde edilebilir gözenek büyüklükleri ve özkütle aralıkları [20].



Şekil 2.14 : Titanyum köpük üretme yöntemlerinin tipik gözeneklilik miktarı ve gözenek boyutu [20].

Bahsedilen yöntemlerin avantajları ve dezavantajları aşağıda verilen Çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 : Titanyum köpük üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [41].

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Yer tutucu	Geniş gözenek boyut/şekil aralığı	Rastgele paketleme sebebiyle farklı duvar kalınlıkları
Polimer replikasyon	Yüksek gözeneklilik, polimer model ile bire bir aynı üretim	Sinterleme esnasında desteklerde boşluklar, çok küçük gözenek boyutu üretmenin zorluğu
Köpürtme	Ergiyikte, yarı katıda ya da ergiyik olmayan sistemde üretim seçeneği, %90'a kadar gözeneklilik	Bir çok yöntemin kapalı gözenekle sonuçlanması
Döküm dondurma	Kolaylık	Gözenek morfolojisinin katılaşma kullanılan solvent ile belirlenmesi, solventin kontaminasyona sebep olması
Üç boyutlu yazım tekniği	%49-65 gözeneklilik miktarı, her türlü gözeneklilik, gözenek boyutu ve gözenek birleşiminin mümkünlüğü	Maliyet
Gözenekli TiO ₂ 'den üretim	Bir basamaklı yöntem, diğer yöntemlerden daha ekonomik, zehirli malzeme kullanılmaması	Hücre duvarı iyileştirmesinde limitler, zaman alıcı, proses sırasında enerji harcanması ve CO ₂ emisyonu

2.3.1.1 Yer tutucu yöntemi

Yer tutucu yöntemi, açık hücreli titanyum köpük üretiminde en sık kullanılan ticari yöntemlerden biridir [42]. Bu yöntem toz metalurjisi yöntemidir ve 25-85 mm civarındaki titanyum alaşım tozlarının, 355-500 mm gibi çok daha büyük yer tutucu parçalar etrafına sarılması ve daha sonra bu yer tutucu parçaların sistemden uzaklaştırılmasını içerir. Toz karışımı preslenir, arkasından biri yer tutucu parçaları uzaklaştırmak (amonyum hidrojen karbonat için yaklaşık 200⁰C) biri de titanyum alaşım tozlarını sinterleyerek mukavemet kazandırmak için (yaklaşık 1200⁰C) olmak üzere iki aşamalı sinterleme prosesi uygulanır. [41]. Gözeneklerin boyutu ve şekli, yer tutucular ile kontrol edildiğinden, ürea, Mg, polipropilen karbonat gibi bir çok farklı malzeme yer tutucu olarak denenip farklı sonuçlar alınabilmektedir. Gözenek boyutu ve şekli geniş bir aralıkta seçilebilse de, yer tutucuların rastgele dizilimi duvar kalınlığında değişkenliğe sebep olmaktadır. Değişken duvar kalınlığı mekanik performansı düşürmektedir. Ayrıca, organik yer tutucuların kullanılması oksijen ve

hidrojen gibi empüriteler ile kontaminasyona sebep vermekte, metal yer tutucuların kullanılması bu durumu engellemekte fakat sistemden uzaklaştırılmaları da daha zor olmaktadır [43].

2.3.1.2 Köpürtme yöntemi

Köpürtme yöntemi, toz preslerde kontrollü argon genişletmesi, ergiyik titanyumu köpürtme ve jel döküm titanyum çamuru köpürtme gibi bir çok şekilde yapılabilmektedir. Bunların içinden en sık kullanılan Kearns prosesi olarak bilenen argon gazı genişletmedir [41]. Özellikle Ti-6Al-4V alaşımına uygulanan bu yöntem, yüksek basınçta argon gazının toz alaşım içinde sıkıştırılması ve daha sonra yüksek sıcaklıklara çıkılarak sıkıştırılan gazın genişletilmesini içerir. Ergiyik metali köpürtme yöntemi ise alüminyum gibi metallerde rahatlıkla uygulanabilir, yüksek sıcaklıklar ve titanyumun yüksek reaktivitesi sebebiyle titanyuma uygulanırken zorluklar oluşturmaktadır. Higuchi ve ekibi, Ti-H karışımını yüksek basınç altında katılaştırarak ergiyik yöntemiyle titanyum köpük üretmeye çalışmıştır [44]. Ama hidrojenin titanyum içerisindeki yüksek çözünürlüğü sebebiyle, homojen bir mikroyapı elde edilmesi mümkün olmamıştır. Jel döküm ise tozların genellikle monomer olan bir ajanla çamur hazırlanması ve mekanik ya da reaktif bir köpürtme sistemiyle yüksek gözeneklilikte köpük elde edilmesini içerir. Bu yöntem, %90 gözenekliliğe sahip açık hücreli titanyum köpük üretiminde titanyum tozları reaktif köpürtücü olan poliüretan yapımında kullanılan öncü çözelti karıştırılarak kullanılmıştır. Ancak yöntem son üründe oksijen ve kül kalıntısı bırakmaktadır [45,46].

2.3.1.3 Döküm dondurma/ hızlı katılaştırma yöntemi

Seramik köpük üretimi için kullanılmakta olan bu yöntem, titanyum köpük üretiminde de denenmiştir. Yöntemde, metal toz sıvıya eklenerek çamur oluşturulup, dondurulur. Bu sırada parçalar segregasyona uğrar ve katılma sırasında oluşan dendritlerden itilerek parçaca zengin ya da yoksun bölgeler oluşturur. Daha sonra kurutma işlemiyle taşıyıcı sıvı, arkasında dendritlerin negatif modelini geride bırakarak sistemden ayrılır. [47].

2.3.1.4 Hızlı prototipleme

Üç boyutlu yazıcılar ile yapılan metal köpüklerin gözenek boyutu, şekli ve gözeneklerin birbiri ile ilişkisi kontrol edilebilmekte ve mekanik özelliklerin istenilen

uygulamaya göre ayarlanması mümkün olabilmektedir [48]. Yöntemin en büyük avantajı, kompleks parçaların bilgisayar modellemesiyle herhangi bir ikincil işleme gerek kalmadan doğrudan üretilebilmesidir. Bu yöntemde köpük üretimi, katmanlı üretim ile gerçekleştirilir. Parçalar iki boyutlu katmanların üst üste bindirilerek kompleks üç boyutlu hale getirilmesi ile üretilir. Titanyum köpük üretiminde en çok kullanılan iki yöntem ise lazer sinterleme/ergitme (SLS ya da SLM) ve elektron demeti ergitme (SEBM) yöntemidir. Bu iki yöntemin birbirinden farkı, titanyum partiküllerini ısıtmak için lazer ya da elektron demeti kullanmalarıdır. SLM yönteminde, lazer demeti ile titanyum tozları taranır, seçilmiş bölgelerdeki titanyum tozlarının ergitilmesi sağlanır. SLS yönteminde ise bu işlem titanyum tozlarının sinterlenmesi ya da kısmi ergitilmesi ile yapılır. Daha sonra, yeni bir toz katmanı üstüne eklenir ve proses istenilen üç boyutlu şekil elde edilene kadar tekrar edilir [49-50]. Hollander ve ekibi, SLM tekniği ile düzenli silindirik yapıda 500 – 1000 mm büyüklükte gözeneklere sahip Ti-6Al-4V köpük üretmişlerdir [51].

2.3.1.5 Gözenekli seramik öncülerin titanyum köpüğe indirgenmesi

Gözenekli seramik malzemelerin çoğu (filtreler, katalistler vb.) toz yöntemleri ile üretilmektedir ve kullanılan yöntemler metal köpükler için kullanılanlardan daha gelişmiştir. Seramik köpük üretiminde kullanılan yöntemlerin metal köpüklere uygulanması ile oldukça sık karşılaşılmaktadır [41]. Ancak seramik toz yöntemlerinin titanyum tozlara uygulanması, titanyumun yüksek reaktivitesi sebebiyle genellikle mümkün değildir. Bu sorunu aşmak için uygulanan yöntemlerden birisi TiH_2 tozları kullanmaktır. Ama, hidrojen ve oksijen empüritelerinin oluşması yine de tam olarak engellenememektedir [47]. Bu yönetime bir alternatif ise seramik TiO_2 tozu kullanmaktır. Köpüğü seramik tozu kullanarak üretip daha sonra son basamakta titanyuma indirgemenin; seramik köpük üretim yöntemlerini kullanabilmek, empüritelerin redüklenebilmesi daha az üretim basamağı olması gibi avantajları vardır. Ancak bu avantajlara rağmen, seramik öncü malzemenin metale indirgenmesi ile ilgili çok az çalışma vardır ve bu çalışmalar demirli alaşım köpükleri içermektedir [52-54]. Demirin ve diğer metal oksit köpüklerin hidrojen kullanılarak metalik hale indirgenmesi, doğrudan metal toz ile üretimlerinden daha üstün mekanik özellikler elde edilmesini sağlamaktadır. TiO_2 'nin hidrojen ile indirgenmesi mümkün değildir. Ama titanyumun elektrokimyasal katı hal indirgenmesi ile metalik hale getirilmesi üzerine yeni çalışmalar yapılmıştır. Centeno-Sánchez ve ekibi, oksit öncüden

elektrokimyasal indirgeme yöntemi ile titanyum köpük üretmişlerdir. Bu yöntemde, ergiyik tuz, titanyum oksit indirgenmesi için elektrolit olarak davranır. Katotta bulunan titanyum oksit, elektrodeoksidasyon ile doğrudan titanyuma indirgenirken; oksijen iyonları, hücre boyunca akımları taşır ve anottan gaz çıkışı meydana gelir. Bu sırada da katotta saf titanyum kalır [55].

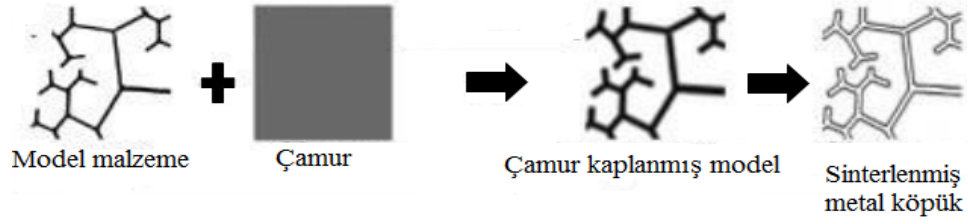
2.3.1.6 Diğer yöntemler

Titanyum köpük üretimi için bir çok diğer yöntem de geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları büyük titanyum parçalarının yer tutucular olmadan sinterlenmesi, hassas döküm, içi boş yuvarlak parçaların sinterlenmesidir. Büyük titanyum parçalarının yer tutucular olmadan sinterlenmesi işleminde ulaşılabilen azami gözeneklilik miktarı %60'tır ve gözenek şekilleri düzensizdir [56]. Daha büyük gözenekler elde etmek için daha büyük parçacıklar kullanılmalıdır ve sinterleme sırasında partiküller arasında oluşan küçük boyunlar yorulma özelliklerine zarar vermektedir. Eğer daha yüksek sıcaklık kullanılırsa ya da ısı verme süresi uzatılırsa da köpüğün gözeneklilik miktarı düşmektedir. İçi boş küre parçaların sinterlenmesi ile üretilen titanyum köpüklerde küre içindeki porlar kapalı kalmakta, yalnız kürelerin birleşme yerlerindeki gözenekler açık olmaktadır. Hassas döküm Ti-6Al-4V köpük blokları üretiminde denenmiştir. Ancak hücre destekleri milimetre boyutunda kalmaktadır [41].

2.3.1.7 Polimer emdirme (çamur köpüklendirme) yöntemi

Polimer emdirme yöntemi, kontrollü makro gözenekliliğe sahip seramik köpük üretimi için geliştirilmiş ilk yöntemlerden biridir ve bu konu ile ilgili ilk patent 1963 yılında Schwartzwalder ve ekibi tarafından alınmıştır [57].

Polimer replikasyon yöntemi, çamur hazırlama yöntemi, polimer emdirme yöntemi, polimer daldırma yöntemi gibi isimlerle de anılan bu yöntem esas olarak; gözenekli modelin belirli parametreler ile hazırlanmış metal ya da seramik tozlu çamura batırılarak kaplanması, model malzemenin ısı yardımı ile giderilmesi ve ardından model malzemenin negatif eşi olarak kalan metal/seramik kabuğun sinterlenerek güçlendirilmesi olmak üzere üç aşamadan oluşur. Şekil 2.15'te polimer emdirme yöntemini oluşturan bu aşamalar şematik olarak gösterilmiştir [41].



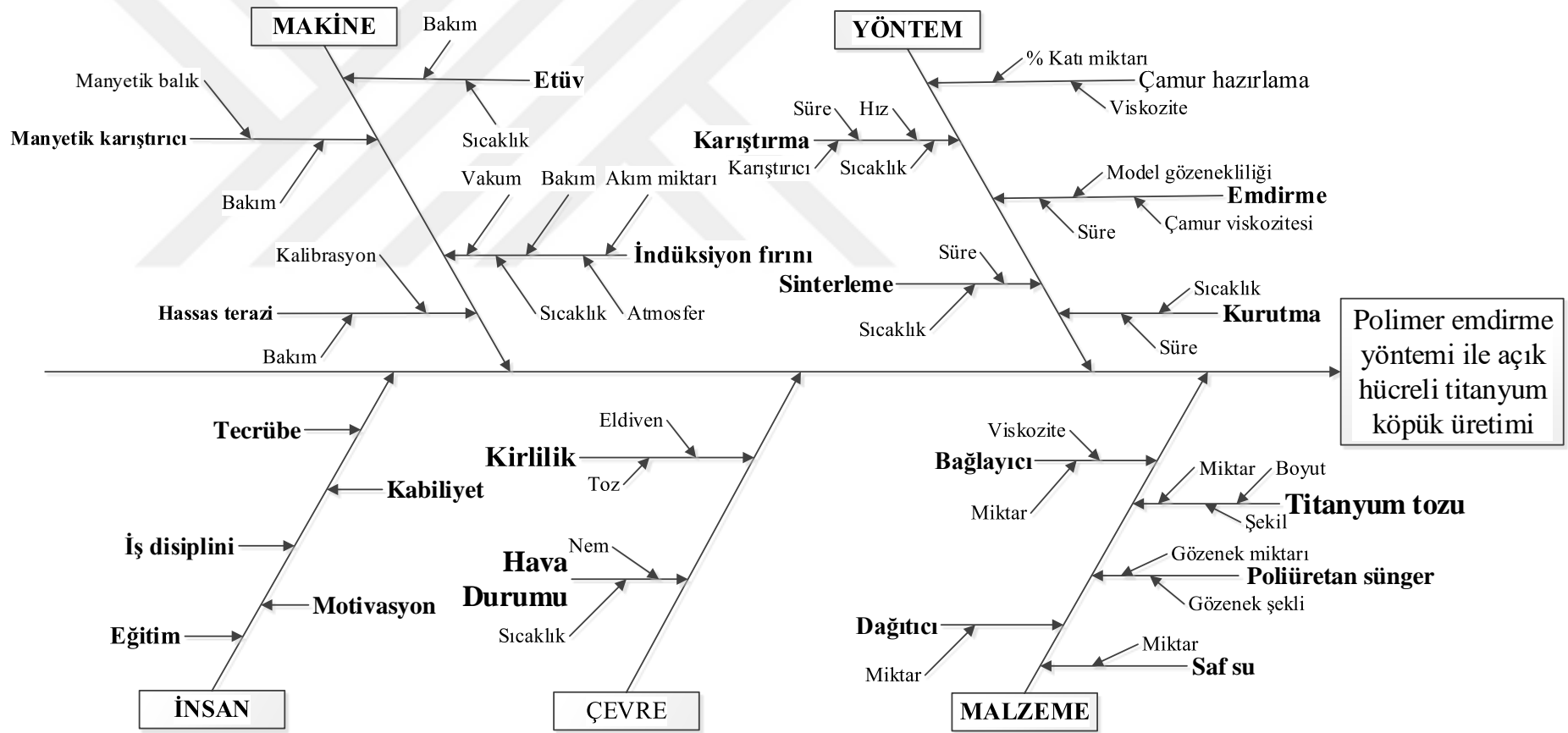
Şekil 2.15 : Polimer emdirme yönteminin şematik gösterimi [41].

Bu yöntem otuz yıldan fazladır endüstriyel olarak seramik köpük üretiminde kullanılmakla beraber, metal köpük üretiminde kullanılması için de son yıllarda bir çok grup tarafından çalışmalar yapılmıştır. Yöntem; alüminyum ve alaşımları, nikel esaslı süper alaşımlar, çinko, çelik, titanyum gibi birçok metal köpük üretimine uyarlanmıştır [20,21,41].

Polimer emdirme yönteminde pahalı ekipman kullanımına gerek yoktur ve oldukça hızlı bir yöntemdir. Aynı zamanda, üretilecek olan metal ya da seramik köpük, model malzemenin negatif eşi olacağı için, elde edilmek istenilen gözenek özellikleri; bu gözenek boyutu, şekli ve miktarına sahip model malzeme kullanılarak malzemeye kazandırılabilir. Yöntemin tüm bu kolaylığına rağmen, uygun çamur reçetesinin hazırlanması zordur ve istenilen özelliklerin köpüğe kazandırılabilmesi için bir çok parametrenin optimize edilmesi gerekmektedir [58]. Şekil 2.16’da bu yöntem ile üretilen titanyum esaslı köpüğün, mekanik özelliklerini etkileyen parametreler balık kılıcı yöntemi ile gösterilmiştir.

Model malzeme: model malzeme olarak bir çok farklı polimer ya da doğal gözenekli malzeme kullanılabilir. Model malzeme olarak kullanılan polimerler arasında poliüretan (PU), polivinilklorür (PVC), polisterin (PS) ve selüloz vardır [59].

Organik köpüğün özelliklerinin tekrar edilebilir olması oldukça önemlidir. Model malzemenin sıkıştırıldıktan sonra eski haline dönebilmesi ve seramik ya da metal malzeme ile tepkime vermemesi ilk aranan özelliklerdir. Ayrıca, model malzeme giderme işlemi sırasında tam olarak yanarak sistemi terketmeli ve bu işlem sırasında seramik ya da metal kaplamaya zarar vermemelidir. Model malzeme, üretilecek olan köpüğe şeklini vereceğinden, sadece model üzerinde oynanarak karmaşık yapılar elde edilebilir. Örneğin ABD’de bulunan Selee Corporation, açık hücreli birbirine bağlı gözeneklere sahip poliüretan köpük model malzemesi kullanarak tekrar eden düzgün on iki yüzlü dodekahedronlardan oluşan üç boyutlu kompleks bir yapı ile seramik köpük üretmektedir [41].



Şekil 2.16 : Polimer emdirme yöntemi ile titanyum esaslı açık hücreli köpük üretiminin balık kılçığı modeli.

Sentetik model malzemelerin yanı sıra, doğal gözenekli malzemeler de model olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi, doğal gözenekli malzemelerin sentetik olarak üretilmesi zor olan karmaşık mikroyapıları ve gözenek morfolojileridir. White ve ekibi 1970’te mercan model malzeme kullanarak piezo elektrik seramik köpük üretimi gerçekleştirmiş, Ota ve ekibi ise silisyum karbür köpük üretiminde model malzeme olarak odun kullanan ilk grup olmuştur [60]. Bu malzemeler arasından ise poliüretan köpük; düşük sıcaklıkta yanarak yapıdan ayrılma, çamur karışımı ile kaplanabilme, dayanıklılık, ekonomiklik ve kolay bulunabilirlik özellikleri sebebiyle en yaygın olarak kullanılan model malzemesidir [58].

Çamur karışımı hazırlama: bu yöntemde en önemli ve en zor basamak, çamur karışımının hazırlanmasıdır [58]. Titanyum köpük üretiminde açık hücreli yapı oluşturmak için, çamurun reolojik özellikleri çok büyük öneme sahiptir ve yapının istenildiği gibi elde edilebilmesi için reolojik özellikler üzerinde tam kontrol sağlanması gerekmektedir. Çamurun reolojik özelliklerin kontrolü ile polimer köpüğün kirışleri üzerinde homojen bir yapı oluşturulması ve kontrollü bir kalınlık elde edilmesi, ayrıca polimer model sistemden uzaklaştırıldıktan sonra titanyum köpüğün şeklini koruyabilmesi sağlanmaktadır. Polimer emdirme yönteminde kullanılan bu çamur; genellikle çözücü, dağıtıcı, bağlayıcı ve metal tozdan oluşmaktadır. Çamurun kararlı ve uygun viskozite değerlerine sahip olması yöntemle üretilen metal köpüklerden iyi sonuçlar alabilmek için önemlidir. Kararlı çamur, çökmeyen ve topaklanma yapmayan homojen yapı ile elde edilmektedir. Ancak viskoelastik çamur ile metal toz, homojen bir şekilde taşınarak, polimer modelin üzerinde uniform bir şekilde dağılabilir [58].

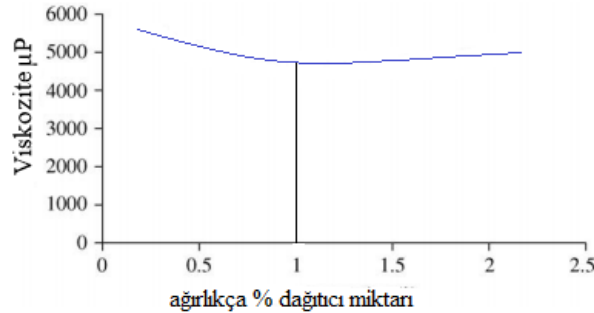
Çamur bileşenlerinin reolojik özelliklere etkisi aşağıda incelenmiştir.

Metal toz: Yöntem için, küçük tane boyutuna sahip metal tozların kullanılması önerilmektedir. Tane boyutu 25 μm 'yi aşan metal tozların kullanılması, yapı kusurlarına ve tanelerin büyüklüğü sebebiyle ara boşluklara sebep olmaktadır. Yüksek oranda metal toz içeriğine sahip bir çamur hazırlamak, polimer köpük üzerinde tam bir kaplanma sağlanması, son ürünün fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve parçanın sinterlenebilirliği açısından büyük önem taşımaktadır [58]. Ayrıca kullanılan metal toz miktarının artması, yüzde katı oranını da arttıracığından, viskozite değeri de yükselmektedir . Uygun toz

miktarı aralığı %50 ile %70 arasında değişmektedir. Daha fazla miktarda metal toz kullanılması, çamurun viskozitesini arttırarak, çamurun polimer üzerinde dağılmasını zorlaştıracaktır. [50]. Metal tozların boyutlarının yanında, sinterlenme özellikleri sebebi ile şekilleri de önem taşımaktadır. Yuvarlak ve eş eksenli partiküller kullanılması daha iyi sonuçlar vermektedir [50].

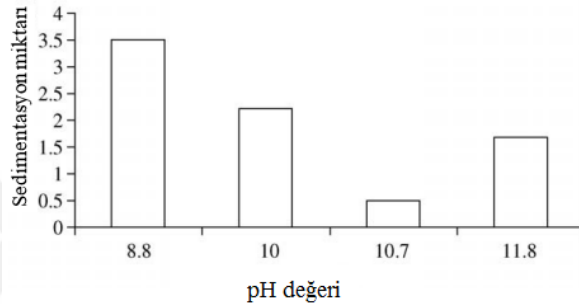
Bağlayıcı: bağlayıcı madde metal karışımının viskozitesini arttırarak kaplanma sırasında adhezyonu sağlar ve sinterlenmemiş metal tozun mekanik özelliklerini iyileştirir [58]. Bu sayede, polimer modelin sistemi terketmesinden sonra, yapıda çökelmeler oluşmasının önüne geçilmiş olur. Fazla bağlayıcı kullanılması, tıkanmaya, daha da önemlisi ısıl işlem ile bağlayıcının sistemi terketmesi sırasında çökelmelere sebep olmaktadır. Bağlayıcı miktarının azlığı ise, bu esnada çatlamalara sebep vermektedir. Bu sebeple, çamurun metal toz/bağlayıcı oranı, reolojik özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir ve son ürünün özellikleri üzerinde de önemli etkisi vardır. Farklı toz çeşitleri için optimum metal toz/bağlayıcı aralıkları mevcuttur ve bağlayıcı seçimi, üretilecek seramik veya metal köpüğün özelliklerine göre farklılık göstermektedir [61, 62].

Dağıtıcı Madde: çamura dağıtıcı madde eklenmesi, tozların paketlenme verimini arttırarak daha yüksek özkütleyle sahip bir polimer köpük kaplaması elde edilir. Ayrıca, dağıtıcı madde çamurdaki tozların topaklanmamasını sağlayarak sedimentasyonu önler. Böylece homojen bir çamur yapısı elde edilir. Dağıtıcı maddenin, çamur viskozitesine etkisi önce azaltma ve belli bir değeri geçince arttırma yönünde olmaktadır. Li ve ekibinin, Ti-6Al-4V alaşımı toz ile hazırlanan çamurun reolojik özelliklerini inceledikleri çalışmada, çamur viskozitesinin dağıtıcı miktarı ile değişimini gösteren grafik Şekil 2.17’de verilmiştir [62].



Şekil 2.17 : Çamur karışımındaki dağıtıcı miktarının viskozite üzerine etkisi [62].

Çamur bileşenlerinin yanı sıra; sıcaklık, pH, hava kabarcıklarının varlığı, karıştırma hızı da çamurun reolojik özelliklerine etki etmektedir. Çamur karışımının viskozite değeri, karıştırma hızı ve sıcaklığı arttıkça azalmaktadır. Karışımın pH değerinin viskozite üzerine etkisi ise değişiklik göstermektedir. Ti-6Al-4V alaşımı toz ile hazırlanan çamurda (ağ. %75 olan 20 - 40 µm partikül boyutunda metalik toz, ağ. %3 ağ. PEG4000, ağ. %0,5 MC, ağ. %1 amonyak ve ağ. %1 oktanol) gözlenen sedimentasyonun pH değeri ile değişimini gösteren grafik Şekil 2.18’de verilmiştir [62].



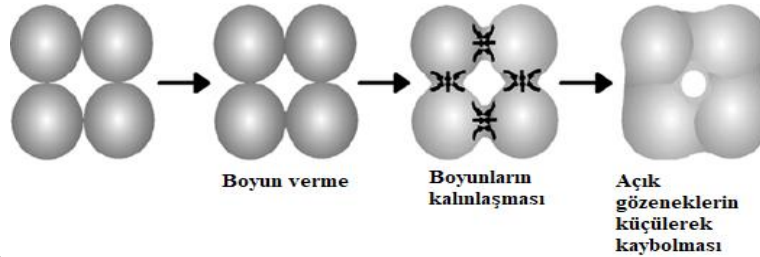
Şekil 2.18 : Sedimentasyonun pH ile değişimi [62].

Model malzemeyi çamur karışımı ile kaplama: istenilen boyut ve şekle getirilen model malzeme ve çamur hazır olduğunda kaplama işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem, model malzemenin çamur karışımına daldırılması ve sonrasında içerisindeki hava kabarcıklarının giderilmesi için sıkıştırılması ile gerçekleştirilir. Model malzeme, çamur karışımının içindeyken sıkıştırma bırakılır ve modelin açık gözeneklerinden çamur emiliminin gerçekleşmesi sağlanır. Bu işlem, istenilen kaplama özkütlesi elde edilene kadar tekrarlanır. Çamur karışımının model malzeme üzerinde homojen bir dağılım gösterebilmesi için daldırma işlemi 10-15 dk sürmelidir [63]. Model malzeme üzerinde birikerek gözenekleri tıkayan fazlalık çamur ve içerisinde hapsolan hava sıkıştırılarak giderilir [58].

Kurutma: model malzeme çamur karışımı ile kaplandıktan sonra kurutma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem ile çamur karışımında çözücü olarak kullanılan su, sistemden yapıyı çatlatmadan ayrılacağı hızda uzaklaştırılmalıdır. Genellikle kurutma işlemi; çamur karışımı ile kaplanmış model malzemenin oda sıcaklığında bir gece ya da 24 saat boyunca kurumaya bırakılması, sonrasında suyun buharlaşma sıcaklığı olan 100⁰C sıcaklıkta etüvde bir kaç saat tutulması ile gerçekleştirilir [58].

Model malzeme giderme ve sinterleme: kurutma işlemi gerçekleştirildikten sonra, ısıl işlem ile çamur içerisine eklenen organik malzemelerin (dağıtıcı, bağlayıcı ve çözücüler) ve polimerik model malzemenin yakılarak sistemden uzaklaştırılması sağlanır. Tipik bir ısıl işlem ile model malzemenin giderilmesi, model malzemenin kompozisyonuna bağlı olarak 350-800°C gerçekleştirilir [59, 61, 62]. Metal tozun reaktivitesine bağlı olarak işlem, açık atmosferde, uygun gazlı atmosferde ya da vakum altında gerçekleştirilebilir. Isıtma hızı, polimerin buharlaşması sırasında çökelmelerin, kalıntı stres ve çatlama oluşumlarının engellenmesi adına çok iyi kontrol edilmeli ve düşük değerlerde tutulmalıdır. Bu işlem sonrasında, içi boş kirşler oluşur ve sinterleme işlemi ile giderilmeleri gerekir. Sinterleme işleminin parametreleri, kullanılan metal tozun cinsine bağlı olarak değişmektedir [58].

Polimer emdirme yönteminde tozların birbirleri ile bağ yapması sadece sinterleme işlemi ile gerçekleştiğinden, bu yöntem ile elde edilen malzemenin mekanik özellikleri sinterleme parametreleri ile yakından ilgilidir [64]. Azalan partikül boyutu ile sinterleme hızı artmaktadır [65,66]. Sinterleme işlemi sırasında önce boyun verme gerçekleşir. Sinterleme işlemi devam ettikçe, oluşan boyun kalınlaşarak partiküller arasındaki gözenekleri küçültür. Bu da gözeneklilik miktarının azalmasına sebep olur. Şekil 2.19'da sinterleme prosesinin aşamaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.19 : Sinterleme prosesinin aşamaları [66].

Polimer emdirme yönteminin, doğası gereği bir çok avantajının yanı sıra dezavantajı da bulunmaktadır. Polimer emdirme yönteminin avantaj ve dezavantajlarını gösteren Çizelge 2.5 aşağıda verilmiştir [41].

Yöntem kullanılmak istenildiğinde, üretilecek köpüğün uygulama alanı göz önünde bulundurularak, gözenek boyutu kısıtı, malzeme boyutu ve mukavemeti de değerlendirildikten sonra karar verilmelidir.

Çizelge 2.6 : Polimer emdirme yönteminin avantaj ve dezavantajları [41].

Avantajları	Dezavantajları
Çok yüksek geçirgenliklerde köpük üretilebilir.	İyi bir kaplama sağlanması için uygun çamur kompozisyonunun bulunması zordur.
Model malzeme değiştirilerek gözenek boyutu, şekli ve yoğunluğu ile oynanabilmekte, böylece üretilecek malzemenin mekanik özellikleri kolayca elde edilebilmektedir.	Model malzemenin sistemden uzaklaştırılması sırasında kırımlarda çatlak oluşumu gerçekleşebilmektedir.
Çok çeşitli seramik ve metal malzemelere uygulanabilmektedir.	Büyük parçaların üretimi, çamur karışımının model malzeme içerisindeki uzun ve karmaşık yollar içerisinde geçmesinin zorluğu sebebiyle mümkün değildir.
Ucuz ve basit bir yöntemdir, pahalı ve karmaşık cihaz kullanımına gerek yoktur.	Çok küçük gözenek boyutlarda köpük elde etmek zordur.
Karmaşık ve kontrollü gözenek yapısı elde edilebilmektedir.	Tozlar arasındaki bağlanma sadece sinterleme prosesi ile sağlandığından, mekanik özellikleri sınırlı kalmaktadır.
Karmaşık ve kontrollü gözenek yapısı elde edilebilmektedir.	Tozlar arasındaki bağlanma sadece sinterleme prosesi ile sağlandığından, mekanik özellikleri sınırlı kalmaktadır.

Polimer emdirme yöntemi, bir çok malzemeye uygulanabilen ve pratik bir yöntem olduğundan dikkat çekmektedir ve yöntemin uygulama alanları giderek artmaktadır. Yöntem pratik olduğu halde, uygun reolojik özelliklere sahip çamur kompozisyonunun eldesi zorlu bir süreç olduğundan ve çamurun reolojik özelliklerinin malzemeye, son üründe istenilen özelliklere bağlı olarak değişmesinden yöntemin optimizasyonu uzun bir süreçtir. Yöntem, seramik köpük üretiminde endüstride en yaygın kullanılan yöntem olmakla beraber, titanyum ve titanyum alaşım köpükleri üzerinde denemeye son yıllarda başlanmıştır. Polimer emdirme yöntemi ile titanyum ve titanyum alaşım köpük üretimi üzerine yapılan çalışmalar, Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.7 : Titanyum köpük üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar.

Grup	Malzemeler	Model malzeme	Çamur kompozisyonu	Isıl işlem	Fiziksel ve mekanik özellikler
Li 2004 [61]	Ti6Al4V toz (45 µm), saf su, PEG4000, MC, Dolapix, Amonyum çözeltilisi, 1-oktanol	PU köpük	%75 Ti6Al4V %18,5 saf su %3 PEG4000, %0,5 MC %1 Dolapix %1 amonyum çözeltilisi (ağ.%25) %1 1-oktanol	Isıl işlem I - Argon atmosferinde: 25°C $\xrightarrow{3sa}$ 150°C $\xrightarrow{7,5sa}$ 400°C $\xrightarrow{2,5sa}$ 500°C $\xrightarrow{10sa}$ 25°C Isıl işlem II - Vakum altında: 25°C $\xrightarrow{6sa}$ 500°C $\xrightarrow{7,5sa}$ 1250°C $\xrightarrow{2sa}$ 1250°C \xrightarrow{ocakta} 25°C	P: %91±1.2 Por boyutu: 400- 700 µm Çekme: %28,7 E: 0.8±0.3 GPa σ_{basma} : 10.3 ±3.3 MPa
Li 2004 [62]	Ti6Al4V toz (45 µm), saf su, PEG4000, PEG1500, MC, Dolapix, Amonyum çözeltilisi, 1-oktanol	PU köpük	%70 Ti6Al4V %18,5 saf su %2 PEG4000 ya da %2 PEG1500 %2 MC %1 Dolapix %1 amonyum çözeltilisi (ağ.%25) %1 1-oktanol	-	-
Cacinho 2007 [66]	TiH ₂ toz (15.60 µm), saf su, dispex, k-karragenan	PU	%45 TiH ₂ %54,63 Saf Su %0,3 Dispex %0,07 k-Karragenan	Vakum altında (10 ⁻⁶ mbar): Isıl işlem I: 25°C $\xrightarrow{1^{\circ}C/dk}$ 500°C (2sa) Isıl işlem II: 500°C $\xrightarrow{1^{\circ}C/dk}$ 1000°C (4sa) $\xrightarrow{1^{\circ}C/dk}$ 25°C	P: %75 E: 0.3±0.003 GPa σ_{basma} : 23.72 ±1.12 MPa
Zhao 2008 [67]	Ti toz (30µm), saf su, PVAL (polivinilalkol)	PU köpük Ø8 × 12 mm silindir	-	Vakum altında: Isıl işlem I: 25°C $\xrightarrow{\quad}$ 600°C Isıl işlem II: 600°C $\xrightarrow{\quad}$ 1300°C (2sa) $\xrightarrow{\quad}$ 25°C	P: %78 Por boyutu:500- 800 µm σ_{basma} : 8,6MPa
Lee 2009 [68]	TiH ₂ toz, ethanol, TEP (trietilfosfat), PVB (polivinilbütül)	PU köpük 15x15x 20mm	60gr TiH ₂ tozu 200ml ethanol (3gr TEP, 3gr PVB içeren)	Vakum altında: Isıl işlem I: 25°C $\xrightarrow{\quad}$ 800°C (3sa) Isıl işlem II: 800°C $\xrightarrow{\quad}$ 1300°C (2sa) $\xrightarrow{\quad}$ 25°C (Poroziteyi azaltmak için Isıl işlem II tekrarı)	P: %70 Malzeme mekanik ölçümler yapılmadan kaplanmış.

Çizelge 2.7 (devam) : Titanyum köpük üretimi ile ilgili yapılmış çalışmalar.

Grup	Malzemeler	Model malzeme	Çamur kompozisyonu			Isıl işlem	Fiziksel ve mekanik özellikler
Ahmad 2010 [69]	Ti toz ($\approx 20 \mu\text{m}$), saf su, PEG, CMC	PU köpük $\varnothing 10 \times 20 \text{ mm}$ silindir	-			Vakum altında: Isıl işlem I: $25^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}$ (1sa) Isıl işlem II: $600^\circ\text{C} \rightarrow 1250^\circ\text{C}$ (2sa) $\rightarrow 25^\circ\text{C}$ Vakum altında: Isıl işlem I: $25^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}$ (1sa) Isıl işlem II: $600^\circ\text{C} \rightarrow 1200^\circ\text{C}$ (2sa) $\rightarrow 25^\circ\text{C}$	P: %72,76 Por Boyutu: $500 \mu\text{m} - 1,07 \text{ mm}$ σ_{basma} : 14.85 MPa g: 0,88 g/cm^3 P: %83,59 Por Boyutu: $500 \mu\text{m} - 1,07 \text{ mm}$ σ_{basma} : 7,16 MPa g: 0,67 g/cm^3 P: %84 E= 0,58 GPa
Manonokul 2014 [70]	Ti toz (22.94 μm), saf su, PVAL, dolapix	PU köpük $45 \times 45 \times 20 \text{ mm}$	%75 Ti %1 PVA PVA	%75 Ti %1 PVA %1 dolapix	%75 Ti %1 PVA %2 dolapix	Argon atmosferde (akış hızı: 5l/dk) Isıl işlem I: $25^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C/dk}} 600^\circ\text{C}$ (2sa) Vakum altında ($\leq 10^{-3} \text{ Pa}$) Isıl işlem II: $600^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C/dk}} 1150^\circ\text{C}$ (2sa) $\xrightarrow{3^\circ\text{C/dk}} 25^\circ\text{C}$ Argon atmosferde (akış hızı: 5l/dk) Isıl işlem I: $25^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C/dk}} 600^\circ\text{C}$ (2sa)	P: %84 E=0,58 GPa σ_{akma} : 7,04 MPa
Tange 2015 [71]	Ti toz (22.94 μm), saf su, PVAL, Dolapix	Polyester, Bozunmuş polyester bazlı PU köpük	%75 Ti %1 PVA %1 dolapix			Isıl işlem II: $600^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C/dk}} 1150^\circ\text{C}$ (2sa) $\rightarrow 25^\circ\text{C}$ Argon atmosferde (akış hızı: 5l/dk) Isıl işlem I: $25^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C/dk}} 600^\circ\text{C}$ (2sa)	40 ppi için: P: %86,5 g: 0,60 g/cm^3 25 ppi için: P: %91 g: 0,40 g/cm^3 P: %87 Hv: 875
Manonokul 2016 [72]	Ti toz (22.94 μm), saf su, PVAL, Dolapix,,	25, 30, 35 ve 40 ppi polyester bazlı PU köpük	%75 Ti %1 PVA %1 dolapix			Vakum altında ($\leq 10^{-3} \text{ Pa}$) Isıl işlem II: $600^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C/dk}} 1150^\circ\text{C}$ (2sa) $\rightarrow 25^\circ\text{C}$ Argon atmosferde (akış hızı: 5l/dk) Isıl işlem I: $25^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C/dk}} 600^\circ\text{C}$ (2sa)	
Danacı 2011 [73]	TiH_2 (8,77 μm) saf su, PVAL, dolapix	PU köpük $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}$	%42,5 TiH_2 %7,5 PVA			Vakum altında ($\leq 10^{-3} \text{ Pa}$) Isıl işlem II: $600^\circ\text{C} \xrightarrow{1^\circ\text{C/dk}} 1200^\circ\text{C}$ (2sa)	

Seramiklerin endüstriyel olarak üretiminde en sık kullanılan yöntem olan polimer emdirme yönteminin, titanyum ve alaşımlar üzerinde denenmesi ilk olarak Li ve araştırma grubu tarafından 2004 yılında, Ti6Al4V alaşımı ile gerçekleştirilmiştir [61]. İşlem sırasında PEG4000 (polietilen glikol) ve MC (metil selüloz) bağlayıcı madde, Dolapix dağıtıcı madde olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda sedimentasyon üzerinde etkili olan pH değerinin optimizasyonu için amonyak çözeltisi, karıştırma sırasında oluşan hava kabarcıklarının önüne geçilerek daha iyi bir kaplama elde edilmesi içinse 1-oktanol eklenerek çamurun reolojik özellikleri iyileştirilmiştir. Kaplama işleminden sonra, fazlalık çamurun model malzemenin üzerinden alınması haddeleme işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler fırına koyulmadan önce, titanyumun yüksek reaktivitesi sebebiyle oksijen, azot ve karbon ile kontaminasyonunu azaltmak amacıyla, toplam numune ağırlığının %1'i kadar TiH₂ numunelerin altına, üstüne ve fırının farklı yerlerine yerleştirilmiştir. Bunun sebebi, TiH₂'nin ısı işlemi ile titanyum ve hidrojene bozunması sonrası açığa çıkan titanyumun, Ti6Al4V içerisindeki titanyumdan daha reaktif olmasıdır. Aynı zamanda hidrojenin oksijen ile reaksiyonu sonucu ortamdaki oksijen miktarı da azaltılmıştır. Bu çalışmada, seramikler için kullanılan polimer emdirme yönteminin üretilen köpüklere mekanik testler yapılarak titanyum ve alaşımlarına uygulanabilirliği kanıtlanmıştır ve titanyumun kontaminasyonunu azaltacak yeni bir metod geliştirilmiştir. Li ve grubu, daha sonraki çalışmalarında Ti6Al4V çamurunun reolojik özelliklerini incelemiş ve optimize etmiştir [62]. Bu çalışmalarında, partikül boyutu, morfolojisi ve dağılımı, bağlayıcı ve dağıtıcıların miktar ve cinslerinin yanı sıra toz konsantrisi, pH değeri, hava kabarcığı oluşumunun etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda partikül özelliklerinin çökeltme üzerinde büyük etkisi olduğu görülmüş, yuvarlak partiküllerin vizkoziteyi sabit tuttuğu ve daha az çökelmeye sebep olduğu kanıtlanmıştır. Çalışmada, yüksek pH değerinde vizkozitenin daha iyi olmasını ise, oksit tabakası ile kaplı Ti6Al4V tozlarının su içinde ortama OH⁻ iyonları vermeleriyle değişen net yüzey şarjının, Zeta potansiyeli oluşturması sonucu partiküllerin birbirini itme gücünün artması ile açıklamışlardır. Model malzeme olarak kullandıkları poliüretan köpüğü, çamur karışımı ile kapladıktan sonra, Ar atmosferinde ve vakum altında olmak üzere yaklaşık 22 saat süren ikisi de iki basamaklı, iki çeşit sinterleme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak ürettikleri köpüklerde oksijen, hidrojen, karbon ve azot organik kalıntılarında rastlamışlardır. Yapıda, miktarını en çok arttıran elementin ise karbon (%0,02'den %0,08'e) olduğunu tespit etmişlerdir [62].

Cachinho ve araştırma grubunun 2007'de yayınladıkları çalışmada, polimer emdirme yöntemi TiH_2 tozlarına uygulanmıştır. Çalışmada dağıtıcı madde olarak Dispex (poliakrilat) ve Dolapix (polikarboksilik asit) denenmiş, TiH_2 için Dolapix'in etkisiz olduğu, Dispex'in ise sedimentasyonu engellediği görülmüştür. Aynı zamanda lineer bir polisakkarit olan karregen, kıvamlaştırıcı olarak çamur kompozisyonuna eklenmiştir. Bu çalışmanın amacı da çamurun reolojik özelliklerinin optimizasyonunu çamur bileşenlerinin miktarlarını değiştirerek sağlamaktır. Çalışmada en iyi dağıtıcının bulunması için sedimentasyon testlerinin kritik öneme sahip olduğu görülmüştür. Vakumlu ortamda iki basamaklı sinterleme işlemi uygulanmış, ilk basamakta poliüretan köpüğü buharlaştırmak amacıyla $500^{\circ}C$ 'ye, ikinci basamakta ise, metal köpüğün sinterlenmesi için $1000^{\circ}C$ 'ye çıkılmıştır. Sonuç olarak bağlantılı gözenek yapısına sahip, %75 porozite ve 23,72 MPa basma mukavemetine sahip titanyum köpük elde etmişlerdir. Ürettikleri köpüklerin kimyasal yapılarını incelememişlerdir [66].

Zhao ve grubunun 2008'de yaptıkları çalışmada ise titanyum toz üzerinde denemeler yapılmıştır. Bu çalışmada, bağlayıcı olarak PVA (polivinil alkol) kullanılmıştır. Sonuç olarak %78 gözenekliliğe sahip, basma mukavemeti 8,6MPa olan titanyum köpükler elde edilmiştir. Ürettikleri köpüklere kimyasal analiz gerçekleştirmemişlerdir [67]. Lee ve ekibinin yaptığı çalışmada ise etanol çözücü, PVB (polivinil bütül) bağlayıcı ve TEP (trietyl fosfat) dağıtıcı olarak kullanılıp TiH_2 tozları ile çamur hazırlanmış, %70 gözenekliliğe sahip titanyum köpük elde edilmiştir. Ürettikleri titanyum köpüklere yaptıkları XRD analizleri sonucunda, yalnızca Ti pikleri ile karşılaşmışlar, ancak dağıtıcı olarak kullanılan TEP sebebi ile yapıda fosfat elementinin ya da başka organik kalıntıların bulunabileceğini ve miktarlarının XRD analizi ile tespit edilemeyecek kadar az olabileceğini belirtmişlerdir [68]. Yine Ahmad ve grubu tarafından yapılan çalışmada, PEG ve CMC bağlayıcı olarak kullanılmış, $1200^{\circ}C$ ve $1250^{\circ}C$ 'de sinterleme uygulanarak sinterleme sıcaklığının poroziteye etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın $1200^{\circ}C$ 'den $1250^{\circ}C$ 'ye çıkarılmasıyla porozite miktarının %83,59'dan %72,76'ya düşmüştür. Yaptıkları EDS analizi sonucunda yapıda karbon ile karşılaşmışlar, yapıda karbürlenme oluştuğunu, karbürlemenin önüne geçilmesi için yüksek vakumun şart olduğunu belirtmişlerdir [67].

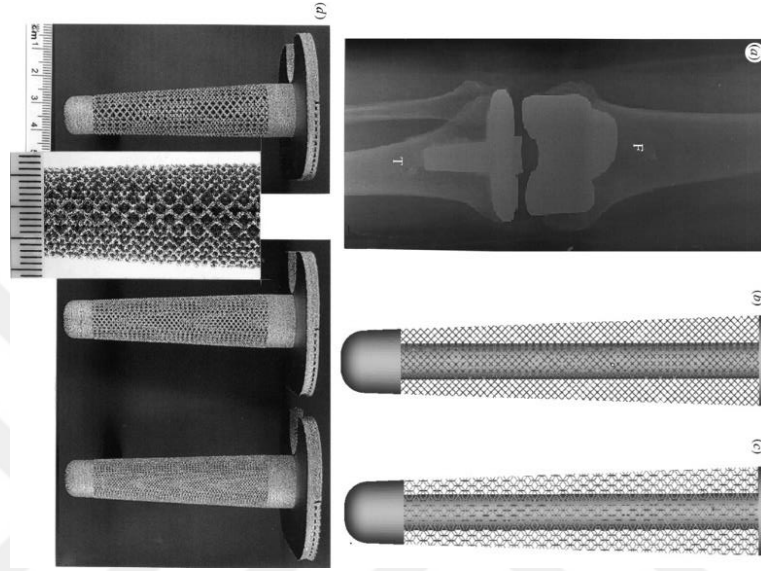
Manonukul ve ekibinin yaptığı çalışmada ise bağlayıcı, dağıtıcı ve katı miktarının viskozite üzerine etkisi incelenmiştir. Çamur karışımının homojen olmasının yeterli olmadığı bunun yanı sıra viskozitesinin optimize edilmesi gerektiği görülmüştür ve

vizkozitenin bağlayıcı ile katı miktarına önemli ölçüde bağlıyken, dağıtıcı miktarından bağımsız olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Vizkozite değeri çok düşükken, çamur poliüretan köpüğün içinde kaplama yapmadan birikmektedir. Vizkozite değeri yüksek olduğunda ise, çamurun kirişlere daha çok yapıştığı ancak poliüretan köpük içinde akarak duvarlara kaplanmasının ve köpük içinde biriken fazlalık çamurun yapıdan uzaklaştırılmasının daha zor olduğu görülmüştür. Yaptıkları XRD analizi sonucunda, yapıda yalnızca titanyuma rastladıklarını, PVA ve Dolapix organik bileşikleriyle poliüretan köpüğün sistemden kimyasal bir reaksiyona yol açmadan ayrıldığını belirtmişlerdir, ancak eser miktarda yapıda kalıntı bulunabileceğini de belirtmişlerdir [70]. Tange tarafından yapılan çalışmada, titanyum toz kullanılmış; polieter, polyester ve bozunmuş polyester bazlı poliüretan kullanılarak model malzeme etkisi incelenmiş, bunun yanı sıra farklı PVA miktarları ile denemeler yapılmıştır. Çalışma sonunda polyester köpük kullanıldığında kontaminasyonun daha az olduğu ve artan PVA konsantrasyonunun daha iyi bir kaplama sağlarken, belli bir miktardan sonra gözeneklerin tıkanmasına yol açtığı sonucuna ulaşılmıştır. Optimum PVA miktarının ise ağırlıkça %1,5 olduğu hesaplanmıştır. Vakum altında ve Ar atmosferinde yaptıkları çalışmalar sonunda uygulanan XRD analizlerinde, yapıda titanyum karbür oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Karbürlenmeye en az polieter köpük model malzeme kullandıklarında rastlandığını belirtmişlerdir [71]. Yine Manonukul ve ekibi tarafından yapılan çalışmada 25 ve 40 ppi arasında beşer aralıkla değişen gözeneklilik miktarına sahip dört poliüretan köpük model malzeme kullanılmış, model malzeme gözenekliliğinin saf titanyum köpük üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, gözeneklilik arttıkça hücre boyutunun ve gözenekliliğin azaldığını; özkütlenin ise arttığını göstermiştir. Gözeneklilik arttıkça yük taşıma kapasitesi lineer olmayan bir şekilde yükselmiş, titanyum köpüğün elastisite modülü ve gerinim limiti artmıştır. Üretilen köpüklerin kimyasal yapısı ise incelenmemiştir [72]. Danacı tarafından TiH₂ toz kullanılarak yapılan çalışmada da, Ar atmosferinde ve Ar atmosferi vakum altında denemeler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, yüzeyinde Ti (C, N ve O) bileşiği oluşan, oldukça sert kabuk yapılı (core shell) köpük elde edilmiştir.

2.3.2 Titanyum köpüklerin uygulama alanları

Titanyum ve titanyum alaşımları kendilerine has yapıları, iyi mekanik özellikleri, düşük özkütleleri, yüksek kimyasal dirençleri ve iyi biyoyumluluk özellikleri

sebebiyle biyomedikal mühendisliği uygulamalarında geniş yer bulmaktadır [74-78]. Gözenek sayısı ve cinsinin ayarlanmasıyla, titanyum köpüğün mekanik özellikleri vücudun farklı bölgelerindeki kemikler ile uyumlu olacak şekilde ayarlanabilmektedir. Örneğin diş kemiği, oldukça yoğun iken diğer kemikler gözenekli yapıya sahiptir ve gözenek boyutuyla oynanarak kemik yapısı taklit edilebilmektedir [77]. Şekil 2.20'de titanyum bazlı diz implantı gösterilmektedir [20].



Şekil 2.20 : Ti-6Al-4V köpük implant prototip geliştirilmesi ve uygulanması [20].

Titanyum köpük, titanyumun üstün mekanik ve biyolojik özelliklerinin yanı sıra gözenekli yapıya özgü düşük özkütle, daha yüksek yüzey alanı, yüksek darbe enerjisi sönümlenme kapasitesi özelliklerine sahiptir. Bu özellikler, titanyum köpükleri fonksiyonel ve yapısal uygulamalarda potansiyel malzeme haline getirmektedir. Titanyum bazlı köpükler aynı zamanda mühendislik alanlarında da sıklıkla kullanılmaktadır.

Yük taşıyıcı: havacılık, denizcilik ve yer taşımacılığı endüstrilerinde özellikle yüksek sıcaklıklarda ve zorlu koşullarda yük taşıyıcı olarak kullanılmaktadırlar [19].

Isı değiştirici ve katalist: yüksek ergime sıcaklığı sayesinde yüksek sıcaklıklarda ısı değiştirici ve katalist olarak kullanılmaktadırlar [79].

Filtre: titanyum köpük yüksek korozyon direnci sayesinde filtre olarak kullanılmaktadır. Deniz suyu, klorit, hipoklorit, ıslak klorit, oksitleyici asitler, oksitleyici alkaliler, bir çok organik asit, güçlü oksitleyici ajanlar ve bir çok yüksek ya da düşük sıcaklık ortamının filtrasyonunda kullanılabilirler.

Susturucu: gaz türbinlerinin egzoz sistemleri gibi özel koşullar altında kullanılan ses emici malzemeler, yüksek verimlilik, uzun ömür ve hafiflik beklentilerini karşılamalıdır. Korozyon ve yüksek sıcaklıklarda hızlı hava akışına karşı direnci sebebiyle türbinlerin gürültü kontrolü sistemlerinde titanyum köpükler kullanılmaktadır [80].

2.4 İndüksiyon Isıtma

Sinterleme prosesi, birbirleri ile temas halinde olan partiküllerin, ergime noktası altındaki sıcaklıklarda, difüzyon hareketi ile katı haldeki atomların birbirlerine bağlanmasını sağlayan işlemdir. Difüzyon hareketi ile parçacıklar arasında akan atomlar bağlanmayı boyun oluşturarak gerçekleştirir [81]. Geleneksel sinterleme işlemlerinin gerçekleştirildiği sinterleme fırınları, sinterleme işlemi boyunca sıcaklık ve zaman kontrolü yaparken, istenilen özelliklere göre oluşturulan sinterleme atmosferini kullanmaya olanak verir. Bunlara ek olarak sinterlemeye yardımcı olan bağlayıcı, yağlayıcı gibi maddelerin sistemden giderilmesi gibi işlemler için basamaklı sinterleme kademeleri kullanılabilir [81]. Ancak elektrik ya da gaz ocaklarında gerçekleştirilen geleneksel sinterleme işlemlerinin uzun proses sürelerine ve yüksek derecede toz sarfiyatına sahip olmaları endüstriyel kullanım için dezavantaj yaratmaktadır. Bu dezavantajı engellemek için mikrodalgalar yardımıyla sinterleme, plazma sinterleme, lazer sinterleme ve indüksiyon sinterleme gibi farklı ısıtma teknolojilerine sahip sinterleme yöntemleri geliştirilerek proses süreleri önemli ölçüde kısaltılmıştır [81-83].

Bu sinterleme tekniklerinden çok hızlı ve etkili bir yöntem olan metalik tozların indüksiyon akımı ile ısıtılarak sinterlenmesi tekniği ise daha yeni bir prosestir [82].

İndüksiyon sinterleme prosesinde, geleneksel yöntemlerden farklı olarak, ilave ısı kaynaklarına gerek olmadan doğrudan malzemenin ısıtılması prensibi geçerlidir [81-83]. Bu prensip, toz metalurjisi araştırmalarında ve endüstrisinde yeni bir değişken olarak günden güne daha çok dikkat çekmektedir. İndüksiyon sinterleme prosesine olan bu ilginin sebebi, sinterleme işleminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi, ısıtma ve soğutma hızlarının ayarlanabilirliği, proses üzerinde sağladığı kontrol kabiliyeti ve yüksek enerji verimliliğidir [83].

Çizelge 2.7’de farklı sinterleme fırınlarının enerji sarfiyatı ve genel kurulum masraflarının karşılaştırılması yapılmıştır [84].

Çizelge 2.8 : Farklı sinterleme tekniklerinde kullanılan 181,437kg/sa (400lb/sa) kapasiteli fırınlar baz alınarak hazırlanan için enerji sarfiyatı ve genel masraf çizelgesi [84].

Fırın tipi	Yarı kapasitede enerji/kg oranında artış (%)	Atıl fırında enerji/kg oranında artış (%)	Kurulum masrafı (\$)	Fırın için gerekli alan (m ²)
Yürüyen kirişli fırın (walking beam furnace)	68,000	74,000	150000	54,000
Vakumlu & azotlu fırınlar	56,000	35,000	160000	59,000
İndüksiyon fırınları	43,000	36,000	120000	52,000

İndüksiyon sinterlemenin en kabul görmüş avantajları aşağıda sıralanmıştır:

Hızlı ısıtma: indüksiyon sinterleme teknolojisi, hedef numuneyi doğrudan ısıtarak ısı kaybını ve ısıtma süresini büyük ölçüde azaltır.

Verimlilik: çağdaş bobin dizaynları ve güç dönüştürücüleri sayesinde %90'dan yüksek verimler elde edilebilmektedir. Ayrıca, sadece hedef numunenin ısıtılması ile çevreye ısı kaybını asgari düzeye indilmektedir.

Kontrollü ısıtma: indüksiyon sinterleme sistemi tarafından uygulanan güç ve ısıtılacak lokasyon, bobin ve güç dönüştürücünün doğru tasarımı ve kontrolü ile belirlenebilmektedir. Sonuç olarak, yerel ısıtma, kompleks parçaların ısıtılması önceden belirlenmiş sıcaklık profilleri vb. sağlanabilmektedir.

Geliştirilmiş endüstriyel prosesler: indüksiyon sinterlemenin tekrarlanabilirliği ve sürekliliği, prosesinin kalitesini arttırarak, üretkenliği arttırmaktadır. Ayrıca, indüksiyon sinterlemede hedef numune ısıtma aracı ile (bobin) doğrudan ilişkide olmadığından, kalite problemleri yaratmamaktadır

Temizlik ve güvenilirlik: indüksiyon sinterlemede numunenin doğrudan ısıtılması sebebi ile, çevre sıcaklığı düşüktür bu da ev içi kullanımında avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, fosil yakıt kullanılmaması sebebi ile, hava kirliliği yaratmamaktadır [85].

Tüm bu avantajlar ve son yıllarda gerçekleşen indüksiyon sinterleme teknolojisindeki ilerlemeler, indüksiyon sinterleme işleminin endüstriyel, medikal ve ev içi kullanımını yaygınlaştırmıştır [86-88].

2.4.1 İndüksiyon ısıtmanın tarihçesi

Michel Faraday, 1831 yılında elektromanyetik indüksiyon ısıtma sistemlerini keşfetmiştir. Faraday'a göre, elektromanyetik indüksiyon, bir devredeki akımın, yakınındaki başka bir kapalı devrede elektrik akımı oluşturmasıdır [85]. Faraday'ın keşfi ile oluşturduğu kanunlar, Lenz kanunları ile geliştirilmiştir. Lenz 1834'te, indüksiyon akımının, manyetik hareket değişiminin tersi yönünde oluştuğunu keşfetmiştir. Elektromanyetik indüksiyon formülasyonuna yapılan bu önemli ekleme işe, elektrik devrelerinde ısı üretimi çalışmalarında dönüm noktası olmuştur. J. P. Joule ise, 1840'ta Joule kanunu olarak bilinen elektrik ısıtma kanununu formülize etmiştir. 1861'de J. C. Maxwell elektrik ve manyetizma olaylarına ortak bir bakış açısı getirmiştir. Elektromanyetik dalgaların boşlukta ışık izi ile hareket edeceğini öne sürmüştür. Bu dalgaların varlığı ise, 1887'de H. Hertz tarafından kanıtlanmıştır. 1868 yılında Foucault girdap akımları teorisini geliştirmiş ve Heaviside "Çekirdekteki Akımların İndüksiyonu" isimli enerjinin bobinden katı haldeki çekirdek içe akışı üzerine bir makale yayınlamıştır. Thomson'ın da indüksiyon ısıtma teorisine katkıları olmuştur. İndüksiyon fırınları ise 1887'de ilk kez kullanılmıştır. Sebastian de Ferranti 1887'de demir ve çeliğin indüksiyon akımlarından geçirilerek, malzemelerin elektrik direnci ile ergitilebildiğini göstermiştir. Kullanılan bu fırın, birinci bobinin halka şeklinde metal yatağın kısa devre ikinci bobin gibi davranması prensibine dayanmaktadır. Aynı prensip, ABD'de Colby tarafından uygulanmıştır. En başarılı ilk indüksiyon fırını ise, Kjellin tarafından 1900'de yapılmıştır. Diğer bilinen ilk indüksiyon fırınlarından biri de Frick tarafından yapılmıştır [86] Bu fırınlarda, birinci bobin ile metal halka yatağın arasındaki mesafe fazladır. Bu sebeple, manyetik alanın büyük kısmı ısıtma işleminde kullanılamamakta ve düşük güç faktörü işe çalışılmaktadır. Yirminci yüzyılın başlarında, Fransa, İsveç ve İtalya'da orta frekanslı indüksiyon fırınları kullanılmaya başlanmıştır. Bu dönemde, reaktif gücün karşılanması için kapasitörlerin kullanılması fikri oluşmaya başlamıştır. 1916'da Northrup içsiz indüksiyon fırını icat etmiştir. Ancak bu fırınların kullanımı, kıvılcım aralığı jeneratörlerinin gücü ile sınırlı kalmıştır. Bu sınırlama, 1922 yılında motor jeneratör setlerinin icadıyla azaltılmıştır. 1960'larda motor jeneratör setlerinin yerini,

katı hal değiştiriciler almıştır. Son yıllarda, indüksiyon ısıtma ve ergitme işlemlerinin yaygın olarak kullanılması ile çoğu mühendis konuya vakıf olmuştur. Yüksek verimlilik ve katı hal güç kaynakları ile çağdaş ilerlemeler kaydedilmiştir. Son yıllarda, indüksiyon ısıtma işleminin verimi %95'lere kadar çıkmıştır. Isıtma için üretilen her kilowatt başına cihaz masrafı çok büyük oranda azaltılmıştır [87,88].

2.4.2 İndüksiyon ısıtma uygulama alanları

Tüm bu avantajlar ve son yıllarda gerçekteşen indüksiyon sinterleme teknolojisindeki ilerlemeler, indüksiyon sinterleme işleminin endüstriyel, medikal ve ev içi kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Tavlama: indüksiyon tavlama ve temperleme işlemleri, metallerin sünekliliğini artırarak ve kalıntı stresleri gidermek için kullanılmaktadır. Tavlama işlemi, mukavemetlendirme işleminden farklı olarak çok daha yavaş bir ısıtma ve arkasından kademeli soğutma ile gerçekteşirilir. Temperleme ise, sertleştirme sonucu oldukça gevrekleşen metalin tekrar ısıtılması ve yavaşça soğutulması şeklinde uygulanır [86].

Lehimleme: iki ya da daha çok seramik/metal parçanın, gümüş, alüminyum, bakır gibi ergiyik dolgu malzemesi ile birleştirilmesi işlemidir. Yüksek sıcaklık gerektiren bu işlem, darbe, titreşim ve sıcaklık değişimine dirençli birleşim bölgeleri oluşturur. Birleşim yerleri, sıvı ve gaz içermeyen, iyi elektrik iletkenliğine sahip bölgelerdir. İndüksiyon lehimleme sistemi, yüksek düzeyde yerel ısıtma sağlayarak malzemede çarpılma ve distorsiyonun önüne geçer. Kontrollü vakumda ya da inert /koruyucu atmosferde gerçekteşirilen indüksiyon lehimleme ile genel malzeme kalitesi artırılır ve pahalı malzeme temizleme süreçlerini engeller [86,87].

Isı ile birleştirme: bir malzemenin başka bir malzemenin içerisine yerleştirilerek birleştirilmesi işleminde, indüksiyon ısıtma ile malzemede çekilme yaratarak birbirlerine yerleşmeleri sağlanabilmektedir. Büyük parça ısıtılarak, açıklık genişletilir ve küçük parça açıklığa yerleştirilir. Birinci parça soğuyup çekilirken oluşan yüksek basınç malzemeleri bir arada tutar.

Metal olmayan boru ısıtma: medikal, kimyasal, mekanik alanlarda kullanılan boru hatlarında, elektromanyetik indüksiyon ısıtma işlemi kullanılarak doğrudan ısıtma işlemi uygulanabilmektedir. İşlem, boru hattı yüzeyinin ısıtılması ya da duvar deri etkisi ve iç girdap akımları ile gerçekteşirilmektedir.

Metal işleme öncesi ısıtma: ekstrüzyon ve dövme işlemlerinden önce indüksiyon ısıtma yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeliklerin, alüminyum alaşımlarının ve titanyum ya da nikel bazlı özel alaşımların ön ısıtmalarına adapte edilmiştir. Bu işlemde kullanılan malzemeler, yuvarlak, kare ya da yuvarlak köşeli kare metal çubuklardır. Çelikler için, indüksiyon sinterlemenin ısıtma hızı ölçeği küçülterek metal kaybını asgari düzeye indirmektedir.

Ergitme: indüksiyon prosesleri yüksek kalite çelikleri ve alüminyum, bakır gibi demir dışı alaşımların ergitilmesinde sıkça kullanılmaktadır. İndüksiyon sinterlemenin diğer ergitme yöntemlerine göre doğal karıştırma ile daha homojen bir eriyik elde etme ve uzun pota ömrü avantajı vardır.

Adhesiv birleştirme: debriyaj pedalı ya da fren balataları gibi belli araba parçalarında kullanılan termoset adhesivlerde kullanılmaktadır. Boya kürlenmesinde olduğu gibi, metal parçaların indüksiyon ısıtma ile kürlenme sıcaklığına ısıtılması ile hızlı adhesiv birleşme sağlanır. Metal ile metal olmayan fitillerin vakum altında birleştirilmesinde de sıkça kullanılmaktadır.

Yarı iletken üretimi: germanyum ve silisyum tek kristallerin büyütülmesi işlemi indüksiyon sinterleme ile gerçekleştirilir. Yarı iletken malzemelerin bölgesel saflaştırma, epitaksiyel kaplama işlemlerinde de indüksiyon prosesi kullanılmaktadır.

Kalay kaplamaların iyileştirilmesi: kalayın çelik tabakalar üzerine elektrolitik kaplanması ile mat, homojen olmayan soluk bir yüzey elde edilmektedir. Tabakanın indüksiyon ile 230⁰C'ye ısıtılması ile kalay kaplamanın tekrar harekete geçirilmesi ile parlak ve homojen bir yüzey elde edilebilmektedir.

Ev tipi ısıtıcılar: ev tipi ısıtıcılar için, elektrikli ısıtma işlemlerinden yüksek frekanslı indüksiyon sinterleme işleminin enerji verimliliği diğer güç frekanslı elektrik ısıtıcılara göre çok daha yüksektir. Yüksek ısı üretimi, hızlı karşılık, daha homojen ısı dağılımı, tam otomasyon, güvenlik, daha yüksek verim, sabit güç, ısıtılan malzemedesok hasarı oluşturmama, esnek sıcaklık kontrolü ve yüksek güvenilirlik indüksiyon ısıtmanın önemli özelliklerindedir [86-88].

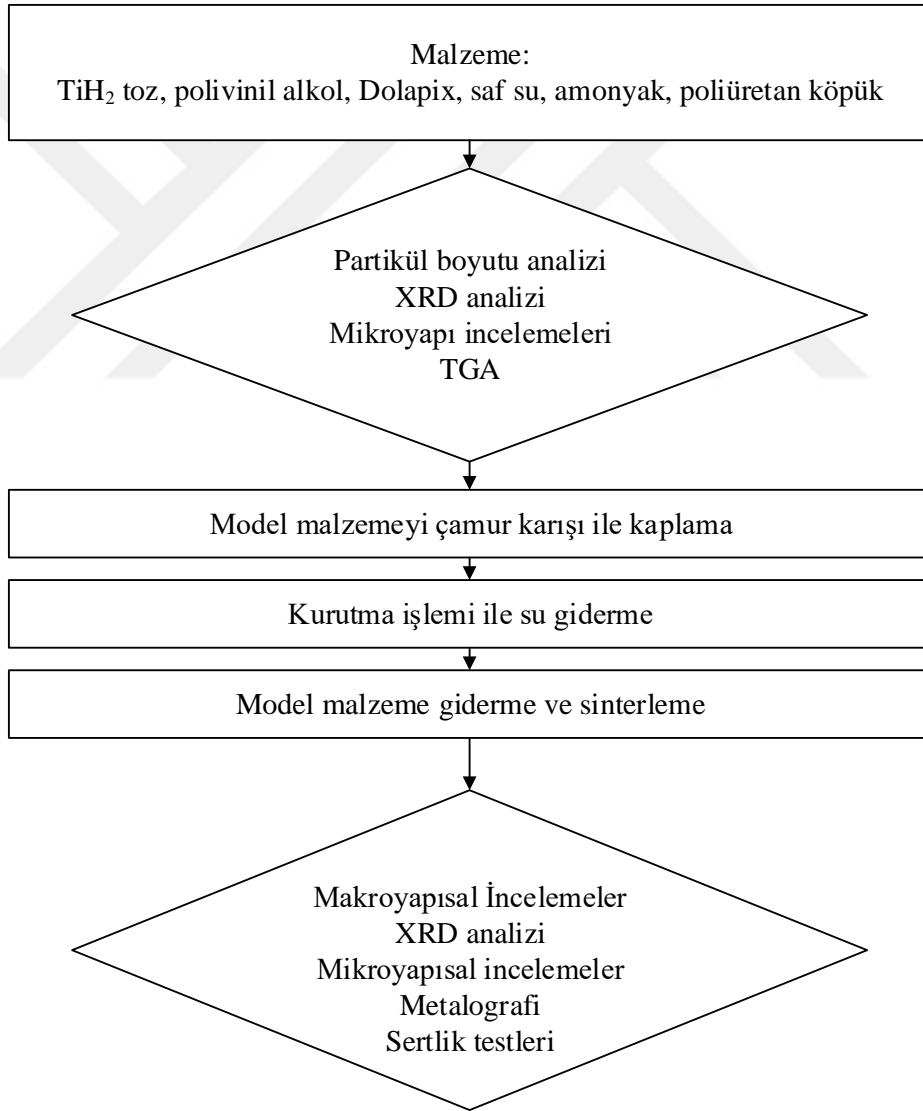
Bu çalışmada polimer emdirme yöntemi kullanılarak Ti esaslı açık köpük üretiminde literatürde bilinen bir ilk olarak indüksiyon sinterleme kullanılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneyleerin Yürütülmesi

Çalışmanın amacı ekonomik, basit ve hızlı bir yöntem olan polimer emdirme yöntemi ile iyi mekanik özelliklere sahip açık hücreli titanyum esaslı köpük malzeme üretmek, indüksiyon sinterlemenin yöntem üzerine etkisini irdelemektir.

Çalışmanın deneysel akış şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Deneysel akış şeması.

Reolojik özellikler göz önünde bulundurularak ayarlanan miktarlarda bağlayıcı (polivinil alkol), dağıtıcı (polikarboksilik asit), saf su ve titanyum tozu eklenerek hazırlanan çamur karışımı ile model malzeme olarak kullanılan poliüretan köpük kaplanmıştır. Kaplanan model, 24 saat açık havada oda sıcaklığında ve 6 saat 110⁰C’de etüvde bekletilerek kurutulmuştur. Kurutma işlemi ile sistemdeki su giderildikten sonra, model malzemenin buharlaştırılması ve sinterleme amacıyla indüksiyon sinterleme fırınında ısı işlem prosesi uygulanmıştır.

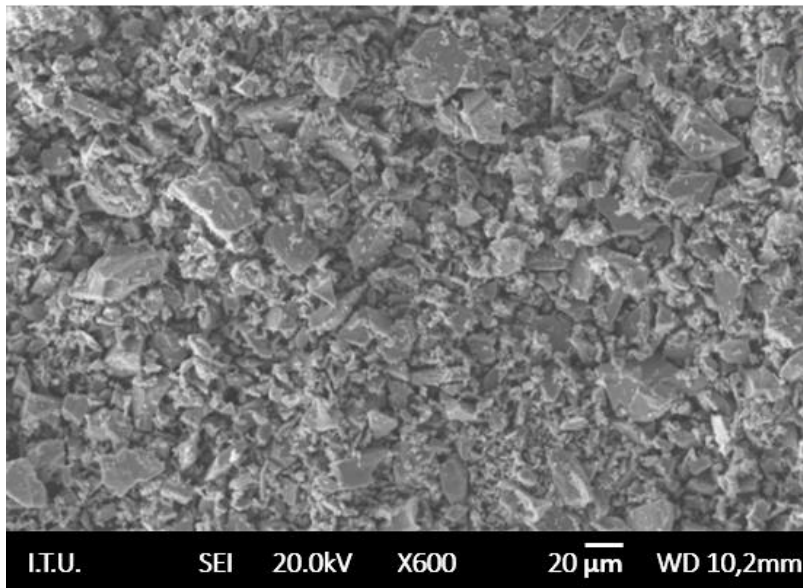
Üretilen titanyum esaslı köpük malzemelere karakterizasyon testleri yapılarak özellikleri incelenmiştir.

3.1.1 Kullanılan malzemeler

Polimer emdirme yöntemi ile açık hücreli titanyum esaslı köpük malzemelerinin üretimi için matris malzemesi olarak titanyum hidrür tozu, bağlayıcı olarak polivinil alkol (PVA), dağıtıcı olarak polikarboksilik asit (Dolapix PC 67) kullanılmıştır. Organik model malzeme olarak da açık hücreli poliüretan köpük (PU) seçilmiştir.

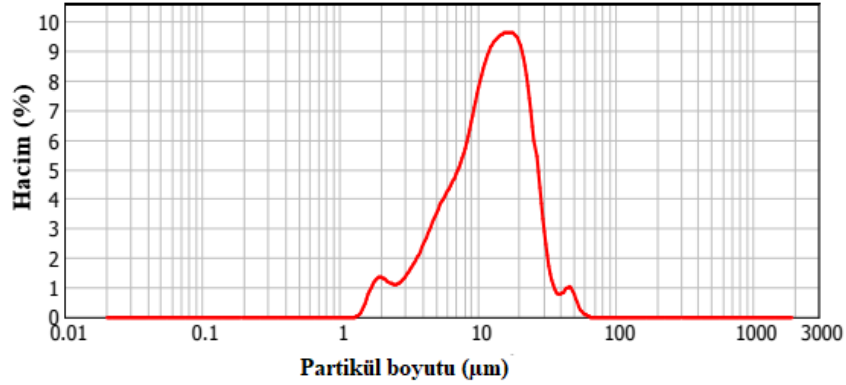
3.1.1.1 TiH₂ tozu

Yapılan çalışmada, Alfa Aesar firmasından tedarik edilen %99 saflıkta TiH₂ tozu kullanılmıştır. Titanyum hidrür tozun boyut ve morfolojisi JEOL JSM 7000F markalı taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.2’den de görüldüğü gibi tozlar düzensiz açılı morfolojiye sahiptir.



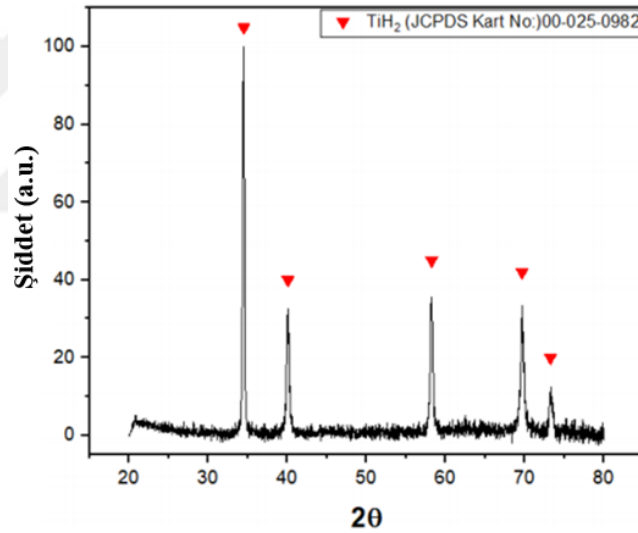
Şekil 3.2 : Kullanılan TiH₂ tozuna ait SEM görüntüsü.

TiH₂ tozlarının partikül boyut dağılımı ise Mastersizer 2000 marka cihaz ile ölçülmüş ve Şekil 3.3'te verilen sonuçlara göre tozun partikül boyutu $8,77 \pm 1,6 \mu\text{m}$ olarak saptanmıştır.



Şekil 3.3 : TiH₂ tozun partikül boyut dağılımı.

Şekil 3.4'te ise, TiH₂ tozun Rigaku MiniFlex marka cihaz ile alınan XRD analizleri verilmiş olup, analizde yalnızca TiH₂ pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.4 : TiH₂ tozun XRD analizi.

3.1.1.2 Bağlayıcı

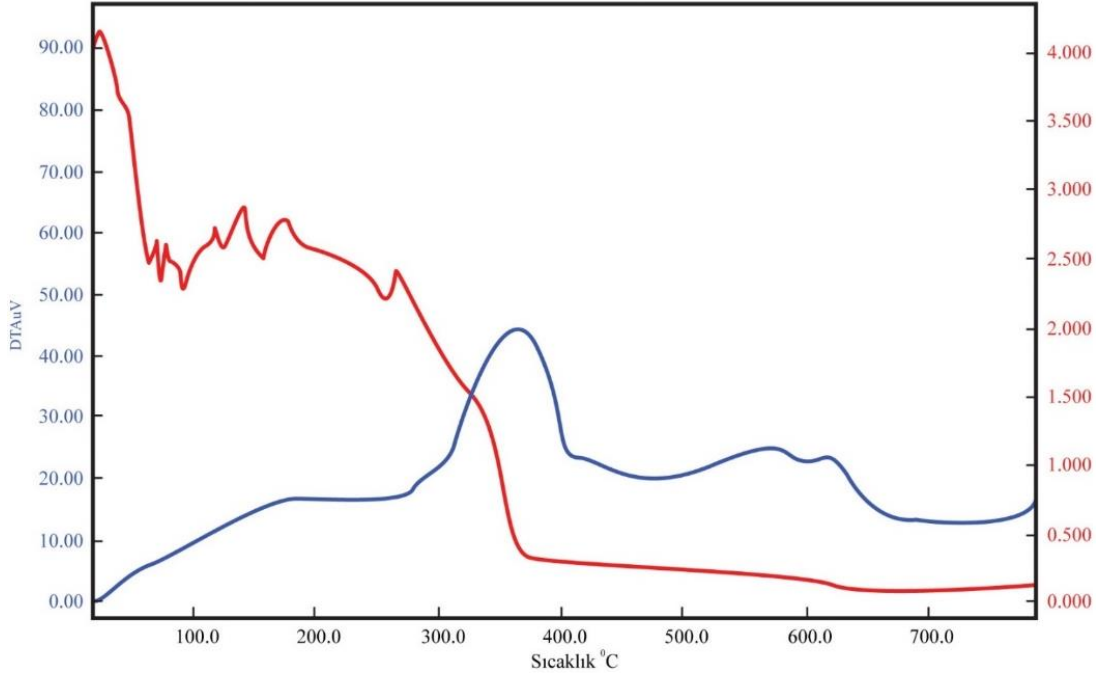
Çalışmada, bağlayıcı madde olarak Mowiol 5/88 ticari adı ile bilinen polivinil alkol (PVA) seçilmiştir.

3.1.1.3 Dağıtıcı

Çalışmada dağıtıcı madde olarak Dolapix ticari adıyla bilinen polikarboksilik asit kullanılmıştır.

3.1.1.4 Model malzeme

Çalışmada model malzeme olarak $C_{25}H_{42}N_2O_6$ kimyasal formülüne sahip, 40 ppi (pores per inch, inç başına gözenek miktarı) gözenek boyutlu poliüretan köpük seçilmiştir. Sinterleme prosesinin tasarlanabilmesi için poliüretan köpüklerin ısıl işlem ile sistemden uzaklaşmaları sırasında sergileyecekleri termal davranışlar, Perkin Elmer™ Diamond markalı, Termo Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ekipmanı ile gözlenmiştir. Analizler sırasında, poliüretan köpükler argon atmosferinde $800^{\circ}C$ 'ye ısıtılmıştır. Şekil 3.5'te verilen analiz sonuçlarına göre, poliüretan köpüklerin inert atmosfer altında $250^{\circ}C$ ve $400^{\circ}C$ sıcaklıkları arasında çok yüksek miktarlarda ağırlık kaybı yaşayarak bozunmaya uğradıkları, tamamen sistemden uzaklaşmalarının ise $600^{\circ}C$ civarında gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 3.5 : Poliüretan köpüğün $800^{\circ}C$ 'ye kadar TGA ve DTA analizi.

3.1.2 Çamur karışımının hazırlanması

Uygun reolojik özelliklere sahip çamur karışımı sağlanana kadar, literatürde kullanılmış olan bir çok çamur karışımı ile denemeler yapılmıştır. Çizelge 3.1'de verilen Karışım No 1 (25 ml saf su, 75 gr TiH_2 , 1,5 gr PVAL, 1 gr Dolapix) çamur kompozisyonu literatürde Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda titanyum ve alaşımı tozlar için optimum çamur kompozisyonu olarak verilmiştir [61, 62].

Çizelge 3.1 : Denenen çamur kompozisyonları.

Karışım No	Saf su miktarı (ml)	TiH ₂ miktarı (gr)	PVAL (gr)	Dolapix (gr)	Amonyak (ml)
1	25	75	1,5	1	-
2	40	75	3	1	-
3	40	75	6	1	-
4	40	75	6	1	2

Ancak, bu kompozisyona sahip çamurun fazlasıyla viskoz olduğu, çözücü miktarının, kullanılan metalik toz miktarı için yetersiz geldiği deneyimlenmiştir. Ayrıca, çamurun yüksek viskozitesi sebebi ile yapılan denemede poliüretan köpük üzerinde homojen bir kaplama sağlanamamıştır. Bu sebeple, çözücü miktarı 25 ml'den 40 ml'ye, bağlayıcı polivinil alkol miktarı ise 1,5 gr'dan 3 gr'a çıkarılarak Karışım No 2 hazırlanmıştır. Çözücü/ metalik toz oranı iyileştirilmiş Karışım No 2 kompozisyonda ise, iyi bir çözücü/metalik toz oranı tutturulmasına rağmen, hızlı çökelmeler gerçekleştiği görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, artan bağlayıcı miktarı ile çamur viskozitesinin arttığı kanıtlanmıştır [58,61,62]. Bu sebeple, yapıyı daha viskoz hale getirip görülen çökeltme miktarını azaltmak adına kullanılan bağlayıcı miktarı 3 gramdan, 6 grama çıkarılarak Karışım No 3 kompozisyonu hazırlanmıştır. Bağlayıcı madde etkisi ile, yapı daha viskoz hale gelmiş ve çökelmeler optimum düzeye indirilmiştir. Ayrıca, bağlayıcı miktarının artırılması ile, poliüretan köpüğün ısı işlemi ile yapıyı terketmesi sırasında, yapıda çökeltiler oluşturmasının önüne geçilebildiği daha önce yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır [61, 62]. İyi bir kompozisyon belirlendikten sonra, aynı çamur karışımı tekrar hazırlanarak 2 ml amonyak eklenmiştir. Oluşan karışımın pH'ı 10,4 olarak ölçülmüştür. Bu iki karışımın hazırlanması sırasında çökeltme miktarları karşılaştırıldığında, en az çökeltme pH değeri yükseltilmiş Karışım No 4'te gözlenmiştir. Normalde, üzeri ince bir oksit tabakası ile kaplı olan metalik toz, suya atıldığında ortama OH⁻ iyonu vermekte ve net yüzey yükü değişmektedir. Artan yüzey yükü ve sonucunda artan pH ile metalik tozun etrafını çevreleyen Zeta potansiyeli de artmaktadır. Bunun sonucu olarak da çamur karışımı içindeki partiküller arası itme gücü artarak, daha az topaklanma ve çökeltme görülmesine sebep olduğu bilinmektedir [61]. Alçı kalıba döküm yönteminde de, pH'ın çamur akışkanlığına yardımcı olduğu gözlenmiştir [62]. Bu karışım ile poliüretan köpüğün kaplanması homojen olarak gerçekleştirilebilmiştir. Sonuç olarak

Karışım No 4 karışımı, (40 ml saf su, 75 gr TiH_2 , 6 gr PVAL, 1 gr Dolapix) titanyum hidrür toz ile hazırlanan çamur karışımları için ideal kabul edilerek, deneylere bu çamur kompozisyonu ile devam edilmiştir.

Öncelikle polivinil alkolün, saf su içerisinde $90^{\circ}C$ derecede homojen olarak çözünmesi sebebiyle, 6 gram ağırlıktaki polivinil alkol, 1 gram ağırlığındaki Dolapix ve 2 ml amonyak çözeltisi, 40 ml suya eklenerek, $90\pm 5^{\circ}C$ sıcaklıkta 7 rpm hız ile manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Homojen bir çamur karışımı elde edildikten sonra, 75 gr TiH_2 tozu karışıma yavaş yavaş eklenerek bir süre daha karıştırılmıştır. Şekil 3.6'da hazırlanan çamur karışımının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.6 : Hazırlanan çamur karışımı.

3.1.3 Model malzeme kaplama ve kurutma

Çamur hazırlama ve homojen karışım eldesi için karıştırma işlemleri gerçekleştirildikten sonra, 20 x 20 x 20 mm ebatlarında hazırlanan 40 ppi gözenekliliğe sahip poliüretan köpükler çamur karışımına batırılarak, 30 dk boyunca emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çamur karışımının poliüretan köpüğün gözeneklerine iyice kaplanması adına, poliüretan köpük çamur karışımına batırıldıktan sonra karışım içerisinde belli aralıklarla el ile sıkıştırılıp bırakılmış, poliüretan köpüğün çamur karışımını emmesi sağlanmıştır. Çamur karışımı ile kaplanan köpükler, çamurdan çıkarıldıktan sonra fazlalık çamurun sistemden uzaklaştırılması için kapalı gözeneklerin açıldığı görülene kadar bir kaç kez daha sıkıştırılmıştır. Daha sonra, çamur karışımının içerisindeki suyun giderilmesi için 24 saat oda sıcaklığında çamur birikmesini önlemek için asılarak ve 6 saat boyunca da $110^{\circ}C$ 'de etüvde tutularak kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.1.4 Model malzeme giderme ve sinterleme

Model malzeme giderme ve sinterleme işlemleri, indüksiyon sinterleme fırınında vakumlu atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7’de kullanılan indüksiyon fırınının görüntüsü verilmiştir. Hazırlanan numuneler, indüksiyon fırınına koyulup farklı tutma sürelerinde ve akımlarda sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan indüksiyon fırınının vakumlama kapasitesi 3×10^{-4} mbar’dır.



Şekil 3.7 : İndüksiyon sinterleme fırını.

Sinterleme işlemleri gerçekleştirilen numuneler, Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : İndüksiyon sinterleme parametreleri.

Numune	Sinterleme Süresi (dk)	Akım (A)	Sıcaklık ⁰ C
A	40	16,2	1350 ± 50 ⁰ C
B	30	16,2	1350 ± 50 ⁰ C
C	40	15	1250 ± 50 ⁰ C
D	30	15	1250 ± 50 ⁰ C

Öncelikle poliüretan köpüğün, sistemi aniden terketmesi sebebi ile yapının çökmesini engellemek adına, tüm numunelere ön ısıtma işlemi uygulanmıştır. Ön ısıtma işlemi sırasında 5 A akım uygulanmış, sinterleme süresi ise 6 dk olarak tutulmuştur. Bu koşullarda sıcaklık ise yaklaşık olarak 400⁰C olmuştur. Tüm numunelerin sinterleme işlemleri vakum altında gerçekleştirilmiştir.

3.2 Titanyum esaslı köpüklerin karakterizasyonu

3.2.1 Makro ve mikro yapı incelemeleri

Üretilen titanyum esaslı köpüklerin mikro yapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Köpük numunelerin SEM cihazında

görüntülenmeye hazırlanması için öncelikle numuneler reçineye alınmış, daha sonra da 240, 400, 600, 800, 1200 ve 2500 zımparalar ile zımparalanma ve 3 µm'lik ve 1 µm'lik elmas pasta ile parlatma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 XRD analizi

Üretilen köpüklerin kristal yapılarının tayini ve faz analizi için Rigaku MiniFlex markalı XRD ekipmanında, Cu-K α radyasyonu ile 30 kV ve 15 mA'de, 2 θ değer aralıkları 20-80° arasında, dakikada 2° hız ile çalışılmıştır.

3.2.3 Sertlik testleri

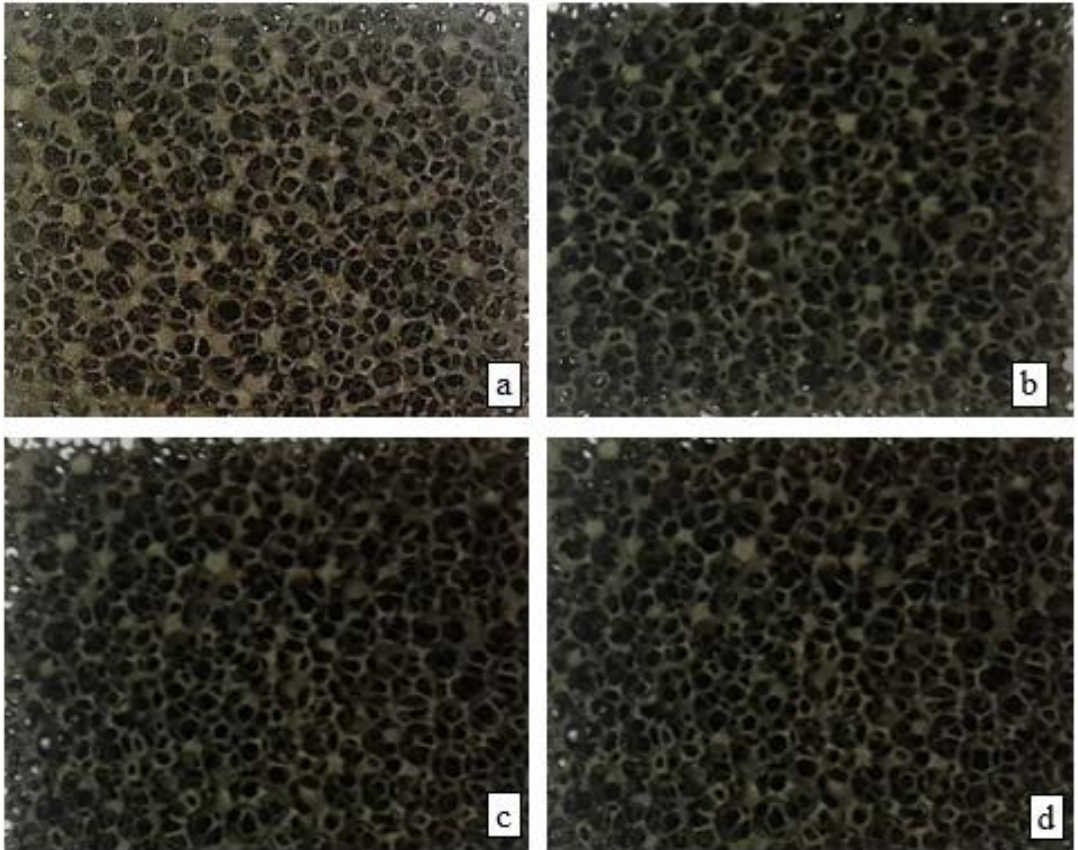
Üretilen köpüklerin mekanik özelliklerinin tayini için gerçekleştirilen sertlik ölçümleri, numuneler reçineye alınıp parlatıldıktan sonra Leica marka Vickers uçlu mikro sertlik ölçüm cihazı kullanılarak 12 sn 100 gf yük ile gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Üretilen titanyum esaslı köpük malzemelerin makro ve mikro yapı incelemeleri optik ve taramalı elektron mikroskobu ile yapıp, XRD analizi ile yapısı belirlenmiş ve mekanik özelliklerinin tayini için sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.1 Makro Yapı İnceleme Sonuçları

Yapılan makro yapı incelemeleri sonucunda, üretilen titanyum köpüklerin, matris içinde dağılan gaz fazın devamlı olduğu açık hücreli köpük yapısına sahip olduğu Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 : Üretilen titanyum köpükler: a) A b) B c) C ve d) D numunesi.

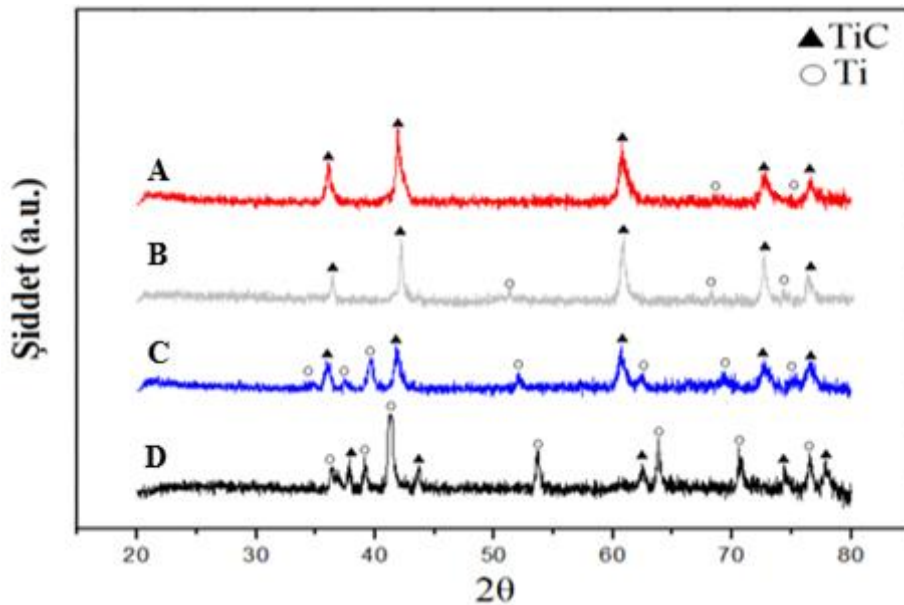
Deneyler sonucunda, poliüretan köpüğün bire bir replikasyonu elde edilmiştir. Numuneler arasında gözle belirgin bir farklılık görülmemiş olup, model malzemenin

çamur karışımı ile kaplanması sırasında, model malzemenin bazı bölgelerinde hücre duvarlarının tıkanması sonucu kısmi kapalı hücreler oluştuğu gözlenmiştir. Kapalı hücre duvarlarının varlığının çamur karışımının viskozitesinin yüksek olması ve poliüretan köpüğe emdirilen fazlalık çamurun, köpük sıkıştırılarak uygulanan basınç ile giderilememesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Yapılan diğer çalışmalarda da, tamamen açık hücre yapısı elde edilememiş, bazı hücrelerin kısmi kapalı yapıya sahip olduğu gözlenmiştir [58, 61, 89]. Bu çalışmalarda da söz konusu kısmi kapalı hücre oluşumunun, çamurun viskozite değerinin çok yüksek olması sebebi ile poliüretan köpüğe emdirilen fazlalık çamurun giderilememesi sonucu gerçekleştiği bildirilmiştir. Çamur viskozitesinin optimize edilmesi ya da poliüretan köpüğün çamur karışımıyla kaplandıktan sonra haddeleme işlemi yardımıyla fazlalık çamurunun giderilmesi ile hücre duvarlarının kapanması engellenebilir [62].

4.2 Yapısal analiz sonuçları

Titanyumun oldukça reaktif bir metal olması ve oksijen, karbon ve azota olan yüksek afinitesi sebebiyle, üretilen köpüklere XRD analizleri yapılarak kimyasal yapıları incelenmiş, titanyum köpüklerin üretim işlemleri sırasında yapıda başka fazların bulunup bulunmadığı araştırılmıştır.

Şekil 4.2’de, sırasıyla A numunesi ($1350 \pm 50^\circ\text{C}$, 40 dk), B ($1350 \pm 50^\circ\text{C}$, 30 dk), C numunesi ($1250 \pm 50^\circ\text{C}$, 40 dk) ve D numunesine ($1250 \pm 50^\circ\text{C}$, 30 dk) ait XRD analizleri verilmiştir.



Şekil 4.2 : Numunelerin XRD analizleri.

Numunelerin XRD analizlerinde görülen pikler titanyum karbür (Kart No: 00-001-1222) ve titanyum (Kart No: 00-001-1197) pikleri ile örtüşmektedir. Numunelerin tamamında bu pikler beraber gözlenmiştir. Analizler incelendiğinde, D numunesinden A numunesine doğru gidildikçe, titanyum piklerinin şiddetinin azalırken titanyum karbür piklerinin şiddetinin arttığı gözlenmiştir.

Analizlerde gözlenen karbon, poliüretan köpüğün buharlaşarak sistemi terketmesi sonucu ortaya çıkmaktadır [73]. TGA analizleri incelendiğinde; TiH_2 'nin titanyum ve hidrojene bozunmasının $495^{\circ}C$ 'de gerçekleştiği [90], poliüretan köpüğün bozunmasının ise yaklaşık $200^{\circ}C$ 'de başlayıp, $450^{\circ}C$ 'de büyük oranda tamamlandığı görülmektedir (Şekil 3.5'e bakınız). Bu durumda, sistemde öncelikle poliüretan köpük bozunmaya başlamış, poliüretan köpük sistemi terkederken köpük yapının tamamında hemen hemen homojen olması beklenen şekilde karbon bırakmıştır. Daha sonra, TiH_2 titanyum ve hidrojene ayrılmıştır. Titanyum ve karbonun reaksiyon vererek titanyum karbür oluşturması ise $600^{\circ}C$ 'de başlayıp, $1000^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tamamlanan bir reaksiyondur [91]. Köpük yapının her yanında dağılmış olan titanyum ve karbonun, $1350 \pm 50^{\circ}C$ sıcaklıkta sırasıyla 40 dakika ve 30 dakika boyunca sinterlenen A ve B numunelerinde, $1250 \pm 50^{\circ}C$ sıcaklıkta sırasıyla 40 dakika ve 30 dakika boyunca sinterlenen C ve D numunelerine göre, daha yüksek sıcaklıklara çıkılması sebebiyle yapıda daha fazla titanyum karbür oluştuğu söylenebilir. Ayrıca, aynı sıcaklıkta sinterlenen numuneler karşılaştırıldığında (A ve B, C ve D) tutma süresinin artması ile, titanyum karbür piklerinin şiddetlerinin artarken, titanyum piklerinin şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir; bu da yapıdaki titanyum karbür faz miktarının, artan süreye bağlı olarak aynı sıcaklıkta artması olasılığını göstermektedir. Ayrıca, aynı sürelerde sinterlenen numuneler incelendiğinde de (A ve C, B ve D) yapıda TiC oluşumunda, sinterleme sıcaklığının, tutma süresinden daha etkili olduğu söylenebilir.

Li ve ekibi, polimer emdirme yöntemi ile Ti-6Al-4V köpük üretimi üzerine yaptıkları çalışmada, ürettikleri Ti-6Al-4V köpükte, organik kalıntılar oluşmasını önlemek amacıyla ortama Ar gazı ile TiH_2 toz partikülleri üflemişlerdir. TiH_2 'nin bozunması sonucu açığa çıkan titanyumun, alaşım içerisindeki titanyumdan daha reaktif olmasından faydalanarak, poliüretanın bozunmasından kaynaklanan karbon, oksijen, ve azot kalıntılarını gidermeyi amaçlamışlardır. Ancak yine de yapıda her biri yaklaşık $0,49 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ kadar olan karbon, oksijen ve azot kalıntılarına rastlamışlar,

poliüretan köpüğün sistemi terketmesi ile yapıda miktarı en fazla artan elementin ise karbon olduğunu gözlemlemişlerdir [61]. Danacı tarafından TiH_2 tozu kullanılarak polimer emdirme yöntemi ile titanyum köpük üretilen çalışmada da, köpük yapının yüzeyinde Ti (C, O ve N) bazlı bir bileşiğin oluşması sonucu kabuk yapı (core shell) elde edilmiştir [73]. Ahmad ve ekibinin TiH_2 toz kullanarak yüksek vakum altında yaptığı bir diğer çalışmada da, yapıda yalnızca karbürlenme gerçekleştiği görülmüştür [91]. Ayrıca, Lefebvre ve ekibi tarafından yapılan çalışmada, titanyum köpük yapılarıdaki oksijen, azot ve karbonun mikroyapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Köpürtücü ajan, bağlayıcı ve titanyum toz karışımı hazırlayarak köpürtme yöntemi ile titanyum köpük üretilen bu çalışmada, oksijen, azot ve karbon etkisini incelemek için, ayrı ayrı karışımlar hazırlanmış ve karışımlara sırasıyla TiO_2 , TiN ve grafit eklenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, üretilen titanyum köpükte miktarı en fazla olan elementin oksijen olduğunu ve oksijenin sırasıyla karbon (azotun yaklaşık on katı kadar) ve azot ile izlendiğini gözlemlemişlerdir (Çizelge 2.4'e bakınız). Oksijen ve azotun titanyum içerisindeki yüksek çözünürlüğü sebebiyle (α -Ti'da azami çözünürlükleri sırasıyla ağı. %30 ve ağı. %19) çözüldüğünü, karbonun ise, çözünürlüğünün daha az olması sebebiyle, (α -Ti'da azami çözünürlüğü ağı. %2) titanyum ile reaksiyona girerek yapıda titanyum karbür oluşturduğu bildirilmiştir [30]. Anlaşıldığı üzere, titanyumun oldukça reaktif olması sebebi ile, poliüretan köpüğün bozunmasından kaynaklı oluşan ek reaksiyonların önüne geçmek oldukça güçtür ve doğası gereği polimer emdirme yöntemi ile üretilen köpüklerde bu çeşit kalıntı elementlerle reaksiyonlara rastlanmaktadır. Yapıda en çok kalan element ise, karbondur.

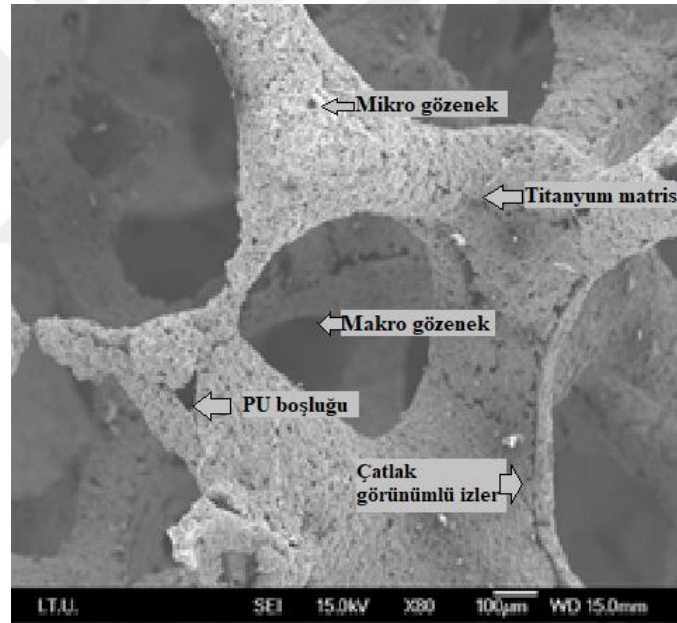
Bu çalışmada ise, deneyler sonucu üretilen numunelerde oksijen, azot ve hidrojen içeriği gözlenmemiş, sadece karbona rastlanmıştır. Yapıda oksit oluşumunun gözlenmemesi, vakum altında çalışılmasının yanı sıra, TiH_2 tozun yapısındaki hidrojenin, $495^{\circ}C$ 'de bozularak yapıyı terketmesi ve fırın içerisinde redükleyici bir atmosfer oluşumuna sebep olmasıdır [91]. Ellingham diyagramı incelendiğinde de görüleceği üzere, oksijenin TiH_2 tozun bozunmasından gelen hidrojen ve poliüretan köpük kaynaklı karbon ile reaksiyona girme eğilimi, titanyum ile reaksiyona girme eğiliminden fazla olduğu görülür [59]. Bunun yanı sıra, üretilen numunelerde azot kalıntılarına rastlanılmaması ise, geleneksel [sinterleme prosesinde 12-17 saat gibi oldukça uzun tutulan sinterleme sürelerinin [61,62, 66-73], indüksiyon sinterleme ile dakikalara kadar indirilmesi sonucu, poliüretan köpükten gelen azot ile termodinamik

olarak reaksiyon gerçekleşmesine zaman tanınmamış olması, etkin ve verimli bir sinterleme gerçekleşmesi olabilir.

4.3 Mikro Yapı İncelemeleri

Deneyle sonunda üretilen titanyum esaslı köpükler taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, yapıda oluşan makro ve mikro gözenekler, köpüğün hücre duvarları ile poliüretan köpüğün yapıdan ayrıldığı bölgeler tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, numunelerin morfolojik yapıları birbirleri ile ve aynı numunenin farklı bölgeleriyle olmak üzere karşılaştırılarak, indüksiyon sinterleme işleminin yapı üzerine etkisi irdelenmiştir.

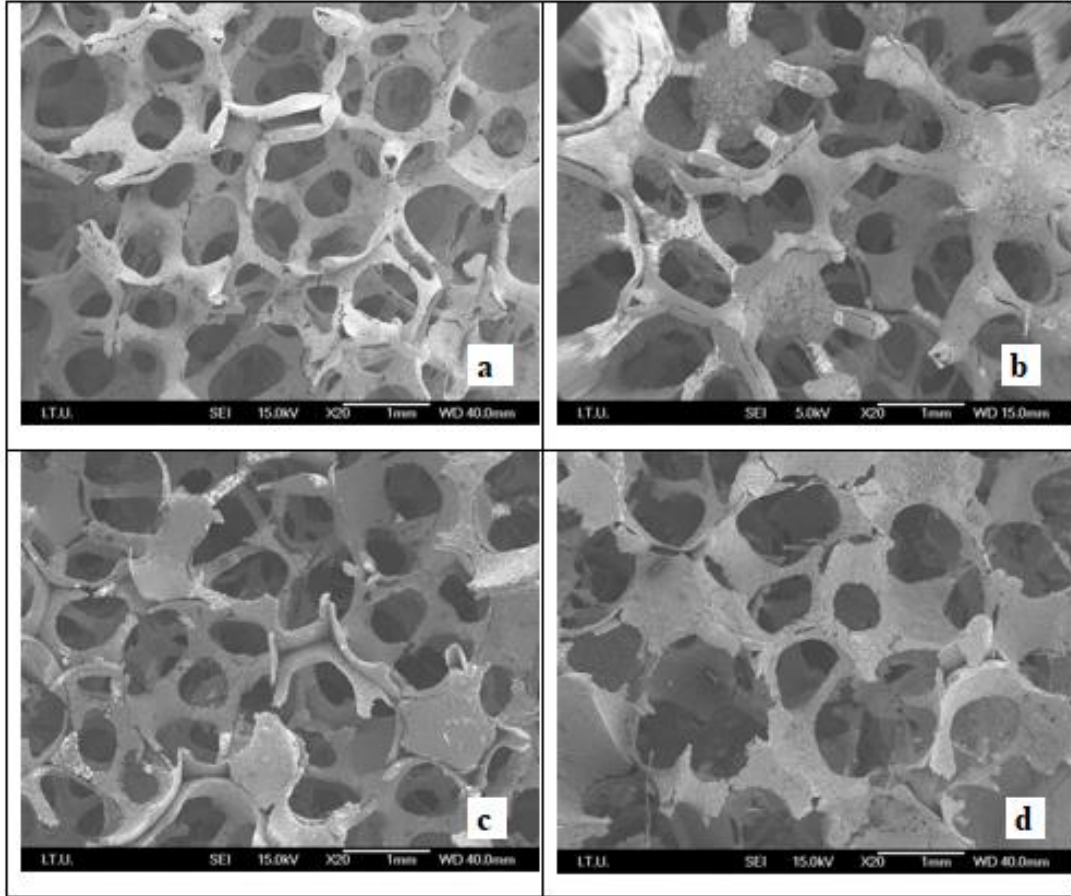
Titanyum metali ile çevrelenen gözenekler makro gözenek, makro gözenekleri çevreleyen titanyum matris hücre duvarı, hücre duvarlarının birleşim yerleri ise hücre köşesi olarak isimlendirilmektedir. Bu bileşenlere ait görüntü Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 : Titanyum esaslı köpük hücre yapısı.

Farklı sinterleme şartlarında üretilen numunelerin Şekil 4.4'te genel görüntüsü verilmektedir. Şekil 4.4'te ve numunelere ait diğer SEM görüntülerinde; açık renk (beyaz) olarak görülen bölgeler titanyum metali, koyu renk (gri) olan bölgeler ise yapıdaki boşlukları (makro gözenekleri) göstermektedir. Şekil 4.4'teki numune görüntülerinden gözlemlendiği üzere, numunelerin makro gözenekleri, yuvarlak yapıda ve birbirleri ile bağlantılıdır. Tüm numunelerde metalik matris ile çevrelenmiş devamlı gaz fazı oluşturulmuş, böylece açık hücreli köpük yapısı elde edilmiştir. Ancak, açık

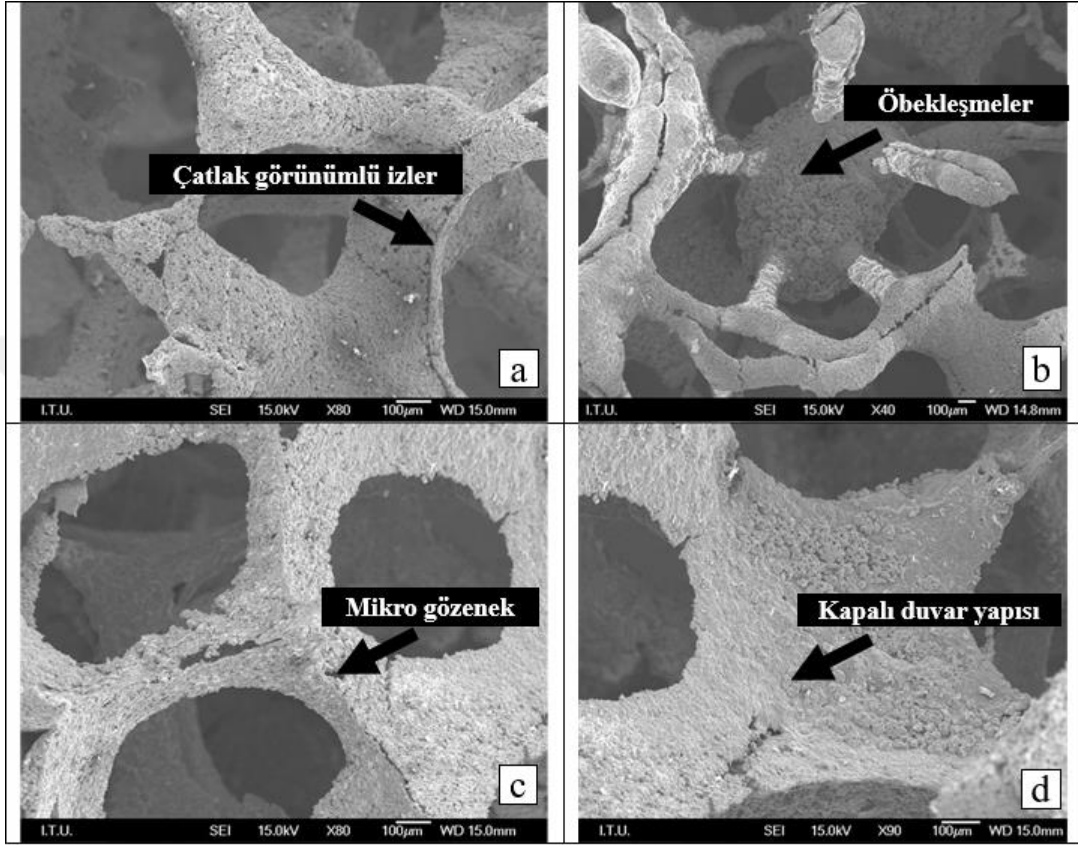
hücreli yapı eldesi başarılı olmasına rağmen, bazı hücrelerin hücre duvarlarının çamur kaplama esnasında çamur karışımı ile kapandığı, bunun sonucunda da kısmi kapalı hücreli yapılar meydana geldiği görülmektedir. Literatürde, polimer emdirme yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda da benzer şekilde kısmi kapalı hücre yapılarının oluştuğu gözlenmiştir [73, 90]. Önceden de belirtildiği gibi, çamur viskozitesinin yüksek olması sebebi ile çamur karışımının hücre duvarları arasından kolayca geçememesi bu duruma sebep olmuş olabilir.



Şekil 4.4 : Üretilen Titanyum esaslı öpüklerin sırasıyla A (a), B (b), C (c) ve D (d) numunelerine ait x20 yakınlaşma ile görüntüleri

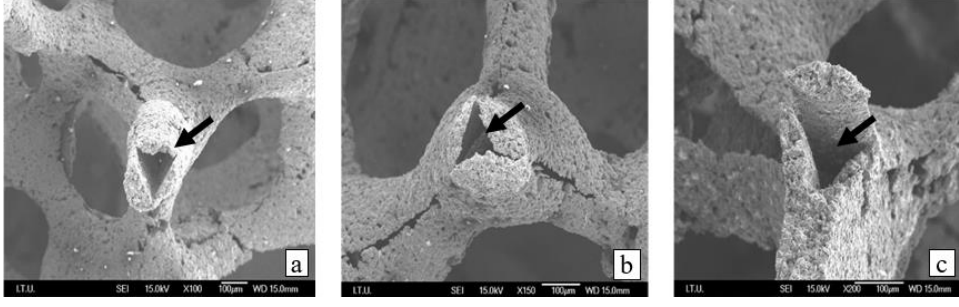
Şekil 4.5'te üretilen titanyum esaslı köpük malzemelerin hücrelerinin yakından görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde metal matris üzerinde çatlak görünümlü izler, mikro gözenekler, öbeksizmeler ve kapalı hücre duvarları gözlenmektedir. Oluşan çatlak görünümlü izler, ısıl işlem sırasında buharlaşan poliüretan köpüğün, sistemi terk ederken kalınlığı daha ince olan metalik kaplama bölgelerini parçalaması ya da homojen kaplamanın gerçekleştirilememesi sebebiyle zaten var olan boşlukları genişletmesi sebebiyle oluşmuştur [73]. Poliüretan köpüğün kaplanması sırasında köpükte biriken fazlalık çamurun giderilmesi için uygulanan basıncın çamur

kaplamasına zarar vermesi ve çamur karışımının viskozite değerinin yüksek olması sebebiyle hücre duvarlarını iyi saramaması homojen kaplamaya engel olan durumlardır [58,63,73]. Numunelerin hücre köşelerinin bazılarında öbikleşmeler olduğu da gözlenmiştir. Hücre köşelerindeki bu öbikleşmeler de model malzemenin homojen bir şekilde kaplanamaması sebebiyle oluşmuştur.

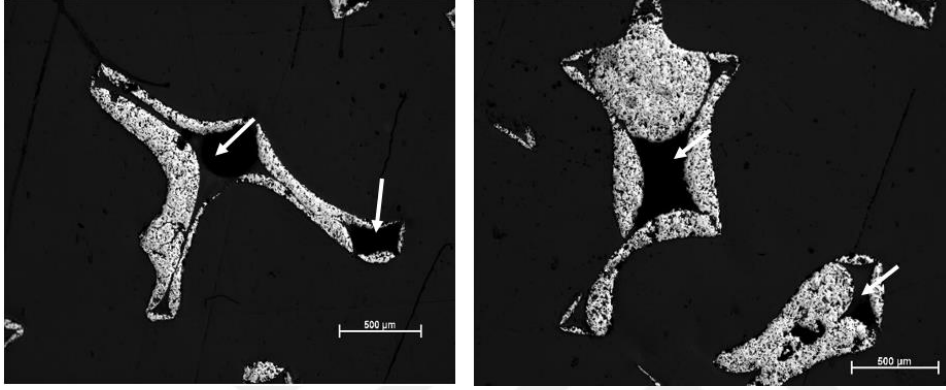


Şekil 4.5 : Üretilen Titanyum Köpüklerin sırasıyla A (a), B (b), C (c) ve D (d) numunelerinin hücre görüntüleri.

Numunelerin tamamının hücre köşelerinde ve hücre duvarlarının ortalarında, üçgen şekilli boşluklar olduğu gözlenmektedir, bu boşluklara ait görüntüler Şekil 4.6'da verilmiştir. Üçgen şekilli boşluklar, poliüretan köpüğün sistemi terk etmesi sonucu hücre duvarları boyunca oluşmuştur [58]. Polimer emdirme yöntemi ile üretilen tüm köpük malzemelerde gözlenen bu boşluklar, yöntem için kaçınılmaz bir durumdur ve köpük malzemelerin mukavemetini olumsuz etkilemektedir [58,73]. Yine Şekil 4.7'de, numuneler reçineye alınıp, parlatıldıktan sonra alınan PU boşluk görüntüleri verilmiştir. Poliüretan köpüğün sistemi terketmesi sonucu hücre duvarları boyunca oluşan boşluklar görülebilmektedir. Görüntülerde PU köpük boşlukları oklar ile gösterilmiştir.

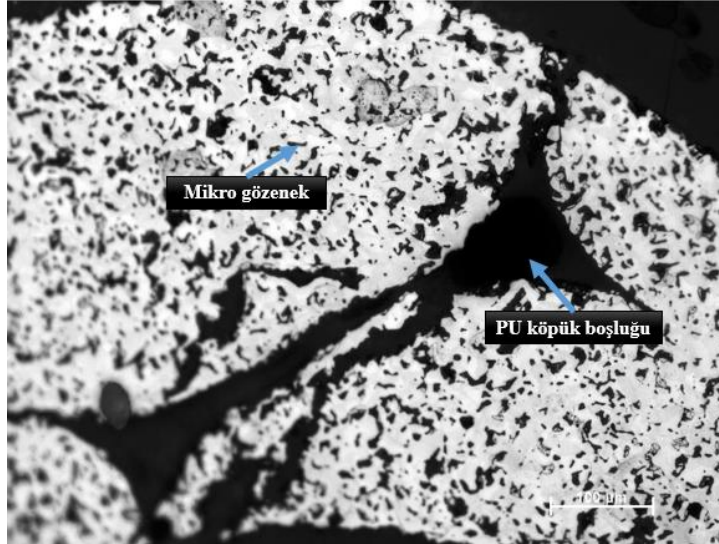


Şekil 4.6 : PU köpüğün sistemi terketmesiyle oluşan boşluklar sırasıyla A (a), B (b), ve D (c) numuneleri.



Şekil 4.7 : Pu boşluklarının metalografik karakterizasyonu.

Şekil 4.8’de ise, metalografik karakterizasyonu gerçekleştirilen A numunesinin ara kesit görüntüsü verilmektedir.

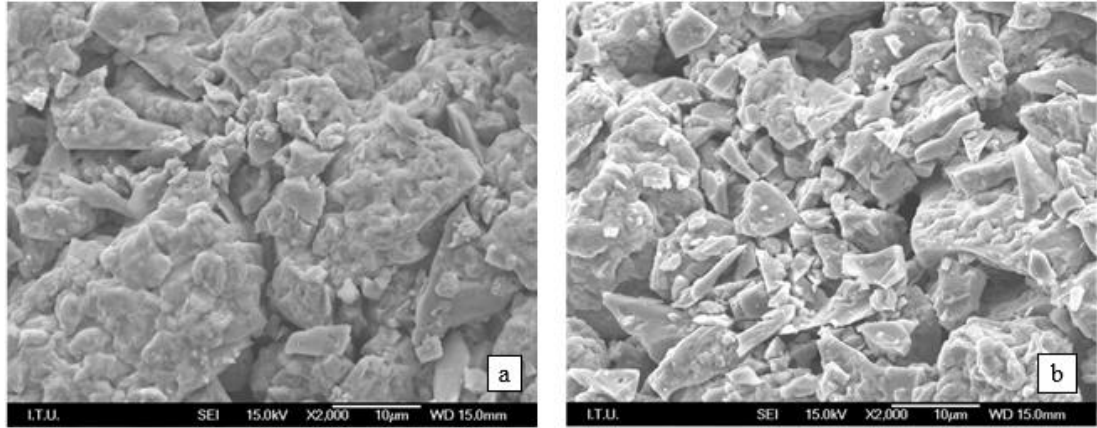


Şekil 4.8 : A numunesinin ara kesit SEM görüntüsü.

Şekil 4.8’de metalik matris üzerinde gözlemlenen küçük koyu renkli yapılar mikro gözenek olarak adlandırılmaktadır. Mikro gözeneklerin boyunun, kullanılan TiH_2 tozunun partikül boyutundan büyük olduğu gözlenmektedir. Benzer mikro gözenekli

yapı, bir başka köpük üretim yöntemi olan köpürtücü ajanlarla titanyum köpük üretiminde de oluşmaktadır [19]. Polimer emdirme yöntemi ile üretilen köpüklerdeki mikro gözenekler, çamur karışımının hazırlanması sırasında çamur içinde gaz baloncukları oluşması veya metal tozların sinterleme sırasında birbirleri ile yeterince bağ yapamamaları sebebiyle oluşmaktadır [61,62,73]. Bunun yanı sıra, tabiatı gereği diğer metal toz ile köpük üretme yöntemlerinden farklı olarak polimer emdirme yönteminde, metal tozlara presleme işlemi uygulanamaması da yoğun bir yapı elde edilmesini zorlaştırmakta ve yapıda mikro gözenek oluşumunu tetiklemektedir [58]. Köpük malzemelerin mukavemeti, hücre duvarı kalınlığındansa, yapıdaki bozukluklara bağlıdır. Ancak, daha ince hücre duvarlarında yapı bozukluğu ile karşılaşma ihtimali daha yüksektir. Ayrıca, literatürde yapıdaki çatlakların genellikle kaplamanın daha ince olduğu yerlerde oluştuğu gözlenmiştir [41].

Üretilen titanyum esaslı köpük malzemelerin hücre duvarları ile hücre köşelerinin yapıları da incelenerek karşılaştırılmış, köpüklerin hücre köşeleri ile hücre duvarlarında farklı morfolojik yapılar gözlenmiştir. İndüksiyon sinterleme işlemine $1350 \pm 50^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 40 dakika boyunca tabi tutulmuş olan A numunesinin hücre köşesi ve hücre duvarına ait morfolojik yapı incelemeleri Şekil 4.9'da verilmiştir.

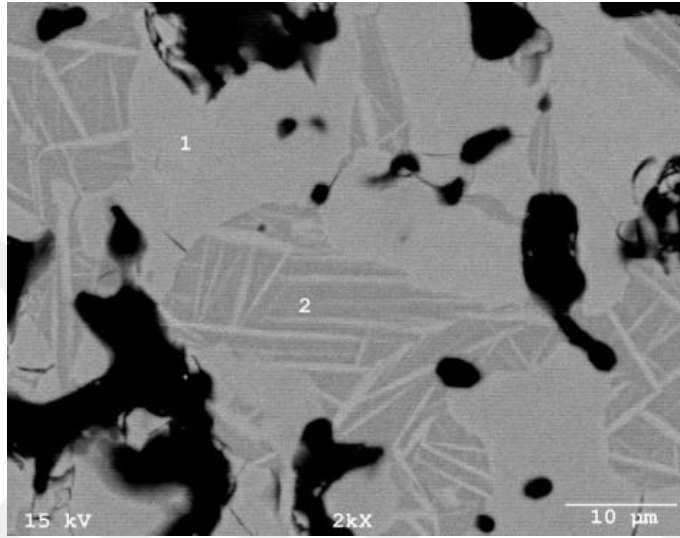


Şekil 4.9 : A numunesinin a) hücre köşesi b) hücre duvarı morfolojik yapısı.

Görüntülerden, numunenin hücre köşesinde oluşan morfolojik yapı ile hücre duvarında oluşan morfolojik yapının benzer olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, kullanılan düzensiz şekilli TiH_2 toz partiküllerinin (Şekil 3.2'ye bakınız) silüeti seçilebilmektedir. Ancak hücre duvarında partikül sınırlarının daha keskin görünmesi, numunenin hücre köşesinde sıcaklığın hücre duvarından daha çok artması sonucu daha fazla difüzyon gerçekleştiğini göstermektedir. Kullanılan indüksiyon fırınında çalışılan malzemelerin doğrudan ısıtılmayıp, öncelikle grafit potanın ısınması,

numunelere ısı transferinin ise ısınan grafit potadan ışınlam ve iletim yoluyla gerçekleşmesi sonucu, numune üzerinde çok homojen bir sıcaklık dağılımı gerçekleşmemesi bu duruma sebep olmuş olabilir.

Şekil 4.10'da ise, A numunesinin metalografik karakterizasyonundan sonra alınan görüntüsü verilmiştir. Görüntüde, metalik matris üzerinde '1' ile işaretlenmiş, geniş bölgeler ve matriste ince çubuklar şeklinde dağılan açık renkli (beyaz) bir yapı ve '2' ile işaretlenmiş, beyaz yapının içinde yer yer gözlenen koyu renkli (gri) bir yapı olmak üzere ikili bir yapı görülmektedir.



Şekil 4.10 : A numunesinin ara kesitinden alınan görüntü.

Oluşan bu farklı yapıların anlaşılması için, iki bölgeyi de kesen bir çizgi boyunca EDS analizi yapılmıştır. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere, iki yapı arasında Ti ve C oranlarında belirgin bir fark gözlenmemiştir.

Çizelge 4.1 : Ara kesitteki fazların EDS analizi.

Bölge	C (% ağı.)	Ti (% ağı.)	Toplam
1	2,57	97,43	100,00
2	2,01	97,99	100,00

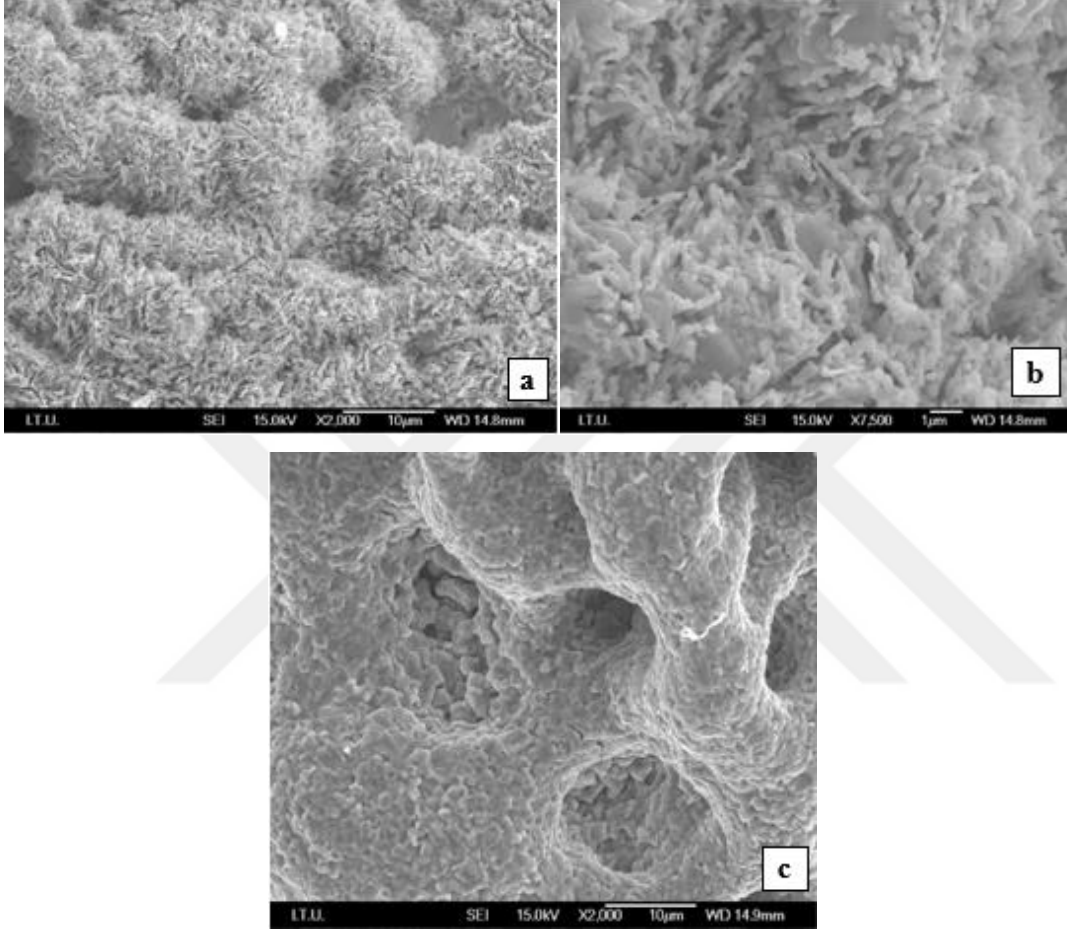
Zheng ve ekibinin TiH₂ ve karbon karışımından indüksiyon sinterleme ile TiC ürettiği çalışmada da enine kesitlerde yapıda gelişmiş güzel dağılmış parlak tabaka ve bloklar, gri bölgeler ve küre benzeri siyah partiküller görülmüştür [92]. Yapılan TEM analizi sonucu, siyah partiküllerin TiC, parlak bölgelerin ise çok ince küre benzeri TiC partikülleri içeren büyük taneli α -Ti partiküller olduğu saptanmıştır. Yapıdaki gri

renkli bölgelerin çok ince taneli α -Ti ve az miktarda TiH içerdiği gözlenmiştir. Yaptıkları çalışmada, sıcaklığın artması ile koyu renkli bölgelerde TiC oluşumu sebebiyle büyüme görmüşlerdir. Yine benzer bir şekilde Kim ve ekibi tarafından titanyum tozu ile CH₄ kullanılarak titanyum karbür üretimi üzerine yapılan çalışmada, benzer ikili morfolojik yapılar saptanmıştır [93].

Üretilen titanyum esaslı köpükte de görülen bu ikili yapının sebebi henüz net olarak bilinmemektedir [92]. Ancak Zheng ve ekibi tarafından, hidrojenin çözünmesi ve ısınma ile soğuma sırasında gerçekleşen ötektoid reaksiyonun yapının oluşmasında önemli rol oynadığı ileri sürülmüştür [92]. Şekil 2.9'da da verilen, Ti-H faz diyagramına göre, TiH₂ yüksek ısıtma hızı sebebiyle $\alpha + \beta$ fazlarına dönüşmeden, doğrudan α fazına dönüşmektedir. Zheng ve ekibinin yaptıkları açıklamaya göre, çalışmalarında oldukça kısa olan ısıtma süresi sebebiyle yapıda çok küçük miktarda (%0.23–0.35) hidrojen kalmış ve H'in β fazındaki yüksek çözünürlüğü sebebiyle, hidrojen β fazında çözünmüştür. Soğuma sırasında, β -Ti taneleri etrafında β dönüşüm sıcaklığının altına düşülmesi sebebiyle α -Ti oluşmaya başlamış, taneler büyüyerek geniş α -Ti bölgeleri oluşturmuştur. Ayrıca, α -Ti azami hidrojen çözünürlüğün (% ağı. 0,15), β -Ti hidrojen çözünürlüğünden çok daha düşük olması (% ağı. 1,68), β -Ti fazındaki hidrojen miktarını arttırmıştır. β -Ti fazındaki hidrojen miktarının artışı, H'in β dengeleyici etkisi sebebiyle faz dönüşüm sıcaklığını düşürmüştür. Bu da, β -Ti(H) tanelerinin, α -Ti taneleri ile soğuma sırasında ötektoid sıcaklığın altında β -Ti(H)'nin α -Ti ve δ fazına (TiH) dönüşümü gerçekleşene kadar yapıda beraber bulunmasına sebep olmuştur. Düşük dönüşüm sıcaklığı, kısa süre ve TiH partiküllerinden gelen hidrojenin yapıdaki etkisi sebebi ile, ötektoid reaksiyonla α -Ti partiküllerinin oluşumu çok sınırlı kalmıştır. Gözlenen koyu renkli bölgeler, yapıda oluşumu ilk gerçekleştiren kalın yapılı α -Ti fazını, açık renkli bölgeler ise, kısıtlı süre ve hızlı soğuma sebebiyle tane büyümesi için çok zaman bulamamış, çok ince taneli α -Ti fazını göstermektedir [92]. Yapılan bu çalışmada da, benzer mikroyapı görülmesi sebebiyle aynı durum oluşmuş olabilir.

Taramalı elektron mikroskobu ile $1350 \pm 50^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 30 dk boyunca indüksiyon sinterleme işlemi uygulanan B numunesinin hücre köşesi ve hücre duvarı üzerinden alınan görüntüleri ise Şekil 4.11'de verilmiştir. Görüntülerde B numunesinin hücre köşesinde, mercan yüzeyi şeklinde bir morfolojik yapı gözlenirken, B numunesinin hücre duvarı üzerinden alınan görüntüsünde oldukça iğneli bir yapı ile karşılaşılmaktadır. B numunesinin hücre duvarında ve hücre köşesinde gözlenen yapı

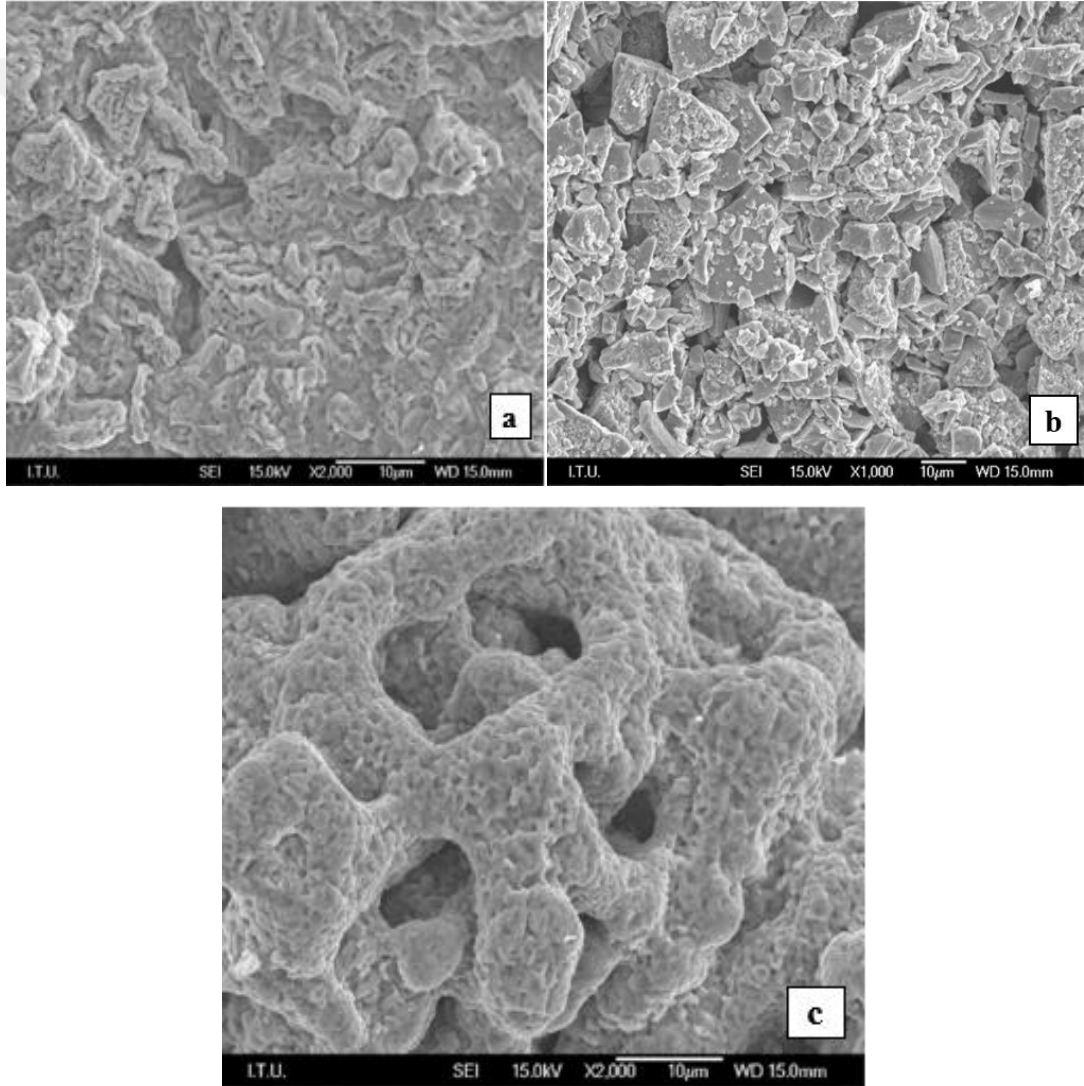
farklılıkları için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Ancak, bu yapının sebebi titanyum karbür oluşumu sırasında gerçekleşen termodinamik reaksiyonların yapıda homojen şekilde gerçekleşmemesi olabilir. Bunun yanı sıra, yüzeyde oluşan empüritel yapıların bölgenin direncini arttırması, bölgede yerel sıcaklık artışına sebep olması sonucu daha çok sinterlemeye maruz kalması da etkili olabilir [94].



Şekil 4.11 : B numunesine ait a) ve b) hücre duvarı c) hücre köşesi morfolojileri.

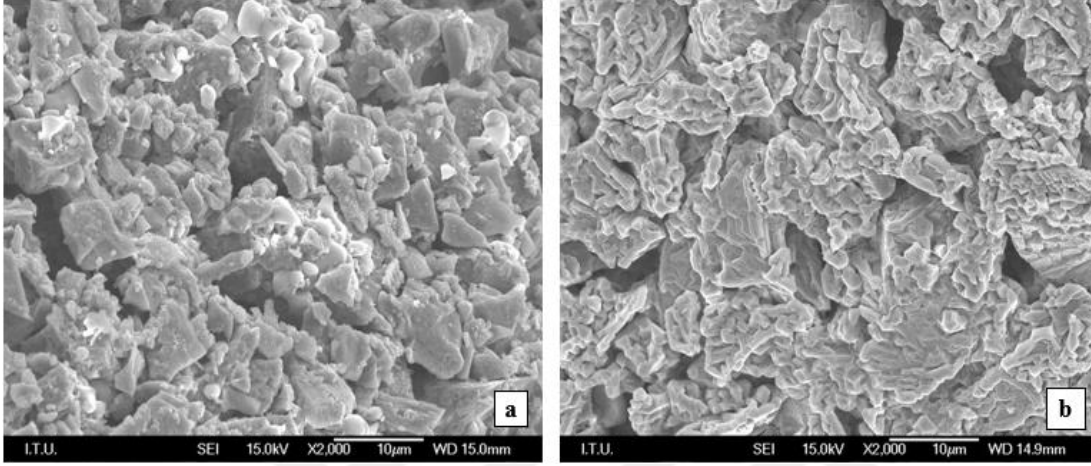
Ayrıca, $1350 \pm 50^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 40 dk boyunca sinterlenen A numunesinin morfolojik yapısı (Şekil 4.10), yine aynı sıcaklıkta 30 dk boyunca sinterlenen B numunesi (Şekil 4.11) ile karşılaştırıldığında, B numunesinde tane sınırlarının daha az belirgin olduğu görülmektedir. Daha uzun sinterleme süresinin difüzyona daha fazla katkıda bulunması beklenirken, aksi bir durumla karşılaşmıştır. Daha önce bahsedildiği gibi, numune üzerinde sıcaklık dağılımının çok homojen olmaması bu duruma sebep olmuş olabilir. Tutma süresinin artması sonucu, TiC miktarının artması A numunesinde B numunesine göre daha difüzyon gerçekleştiğini göstermektedir (XRD analizleri, Şekil 4.2). Sonuç olarak, gözlenen bu morfolojik yapılarıdaki farklılıkların bölgesel olduğu söylenebilir.

Taramalı elektron mikroskobu ile $1250 \pm 50^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 40 dk boyunca indüksiyon sinterleme işlemi uygulanan C numunesinin sırasıyla hücre köşesi, hücre köşesine yakın bir bölgesi ile hücre duvarının ortasından alınan görüntüler Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu numune için de hücre duvarı ve hücre köşesinde sünger benzeri yapılar gözlenirken, hücre köşesine yakın bölgede, belirgin partikül şekillerine sahip bir morfolojik yapı ile karşılaşılmıştır. Ayrıca, XRD analizlerinde, C numunesi de diğer numunelere benzer bir şekilde, titanyum ve titanyum karbür piklerini beraber vermiştir. Burada da, mercan benzeri yapının oluşmasının sebebi, titanyum ve karbonun reaksiyona girmesi sonucu bu bölgelerde difüzyonun daha yoğun olarak gerçekleşmesi olabilir.



Şekil 4.12 : C numunesinin a) hücre köşesi b) hücre duvarının hücre köşesi arası c) hücre duvarı morfolojik yapısı.

Taramalı elektron mikroskobu ile $1250 \pm 50^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 40 dk boyunca indüksiyon sinterleme işlemi uygulanan D numunesinin hücre köşesi ve hücre duvarından alınan görüntüler de Şekil 4.13'te verilmiştir. Bu numune için yapılan incelemeler sonucu, B numunesinin aksine hücre duvarı üzerinde sünger benzeri yapıya rastlanmış, hücre köşesinde ise TiH_2 metalik toz partiküllerine benzer bir yapı ile karşılaşmıştır. D numunesinin hücre duvarında difüzyonun daha fazla gerçekleştiği yorumu yapılabilir.



Şekil 4.13 : D numunesine ait a) hücre köşesi b) x2000 hücre duvarı morfolojileri.

Özet olarak, yapının gözenekli olması, yapıda yarı kapalı duvarların bulunması nedeniyle sinterleme esnasında ortamdaki ısının köpük üzerinde bölgesel ısı farklılıklara sebep olması olasıdır. Mercan - süngerimsi morfolojik yapının B numunesinde hücre köşesinde olduğu halde, C numunesinde hücre duvarında, D numunesinde ise hücre köşesine yakın bölgede oluşması, morfolojik yapının köpüğün, hangi bölgesinde oluştuğundan bağımsız olduğunu göstermektedir.

4.4 Sertlik Testleri

Literatürde titanyumun sertlik değerinin 120 - 290 Vickers aralığında değiştiği bilinmekteyken [95], titanyum karbür bileşiğinin sertlik değeri 2800-3200 Vickers aralığında ölçülmektedir [96].

Üretilen titanyum esaslı köpük malzemelerin mekanik özelliklerinin tayin edilmesi için, Vickers sertlik testleri gerçekleştirilmiştir. Köpüklerin sertlik değerleri, mikro sertlik cihazında 100 gf yük ve 12 sn süre ile 5 farklı yerden ölçülmüş ve ortalaması alınan ölçümler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Sertlik testi sonuçları.

Numune	Sıcaklık °C	Süre, dk	Sertlik, Hv
A	1350 ± 50	40,00	865± 38
B	1350 ± 50	30,00	623± 49
C	1250 ± 50	40,00	620 ± 57
D	1250 ± 50	30,00	498 ± 46

Titanyumun, poliüretan köpüğün sistemi terketmesi sonucu oluşan kalıntı karbon ile birleşerek titanyum karbür oluşturması, ölçülen sertlik değerlerinin titanyuma göre daha yüksek olmasına sebep olmuştur. Ancak, titanyum karbürün sertlik değer aralığı olan 2800-3200 Hv değerlerine ulaşamamış olması, yapıda tam bir dönüşüm gerçekleşmediğini de göstermektedir.

Yapılan ölçümlerde, sıcaklık ve tutma süresinin arttırılması ile numunelerin sertlik değerlerinde artış gerçekleştiği de saptanmıştır. Bunun sebebi de, tutma süresi ile sıcaklığın arttırılması ile yapıda daha çok titanyum karbür oluşmasıdır.

Literatürde polimer emdirme yöntemi ile titanyum köpük üretimi üzerine yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır ve yapılan çalışmalarda üretilen titanyum köpüklerin sertlik değerleri verilmemiştir (Literatürde yapılan çalışmalarda üretilen titanyum köpüklere uygulanan karakterizasyon testleri için Çizelge 2.6'ya bakınız). Danacı, bu yöntem ile titanyum köpük ürettiği çalışmada, 1300°C'ye kadar sinterleme işlemi uygulamış, Ar atmosferinde ve vakumlu Ar atmosferi altında üretim gerçekleştirmiştir. Ürettiği titanyum köpüklerin yüzeyinde Ti(C, O ve N) bileşiğinin kabuk yapı (core shell) oluşturduğunu tespit etmiş, köpüklerin sertlik değerleri de 715 ile 1045 Hv aralığında ölçmüştür [73].

Wood tarafından yapılan çalışmada saf titanyumda, ağırlıkça %2 oksijen miktarının Vickers sertlik değerini, ağırlıkça %1 azot ve %4 karbon ile aynı derecede arttırdığı gözlenmiştir. Bu elementlerin, titanyum ve alaşımlarının sertlik değerine etkisi N > O > C olarak sıralanmıştır [38]. Bu çalışmada daha düşük sertlik değerlerinin gözlenmesinin sebebi, yapıda oksijen veya azot bulunmaması sonucu gerçekleşmiş olabilir.

Diğer yöntemler ile üretilen titanyum köpüklerin sertlik değerleri: Chauan tarafından yapılan çalışmada yer tutucu yöntemi ile titanyum köpük üretilmiştir. Yer tutucu olarak NaCl, metalik toz olarakta titanyum kullanılan, sinterleme süresi de 150 dk olarak belirlenen bu çalışmada, XRD analizlerinde Ti ve TiO₂ piklerine rastlanmıştır,

Vickers sertlik değerleri ise, 108,9 – 234,3 Hv aralığında ölçülmüştür. Bu değer, ticari saflıktaki titanyumun sertlik değerinden daha düşüktür [97]. Hang ve ekibinin TiH₂ filamentler yardımıyla 3B yazıcı ile titanyum köpük ürettikleri çalışmada, sertlik değerini yaklaşık %0,55 oksijen içeren köpüklerde, 22 mm TiH₂ filament kullandıklarında 298 Hv, 65 mm TiH₂ filament kullandıklarında ise 350 Hv olarak ölçmüşler, ancak 0,1 mm kalınlığında TiH₂ filament kullandıklarında sertlik değerini 809 Hv olarak gözlemlemişlerdir. Filamentin incilmesi sonucu yüzey alanının artması ile çok daha yüksek oranda oksitlenmesinin bu duruma yol açtığı belirtilmiştir [98].

Wisutmethangoon ve ekibi tarafından yapılan çalışmada da, 45-53 µm partikül boyutuna sahip TiH₂ köpürtücü ajan ve 150 µm partikül boyutuna sahip titanyum toz matris olarak kullanılarak titanyum köpük üretimi gerçekleştirilmiştir. İki tozun da düzensiz açılı şekle sahip olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak yapıları XRD analizlerinde sadece titanyum piklerine rastlamışlar ve Vickers sertlik değerlerini ise, 447 - 463 Hv aralığında ölçmüşlerdir [99].

5. GENEL SONUÇLAR

- ❖ Çalışmada, polimer emdirme yöntemi ile vakum indüksiyon sinterleme işlemi kullanılarak 40 ppi gözenekliliğe sahip açık hücreli titanyum esaslı köpük malzeme üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Model malzeme olarak kullanılan poliüretan köpüğün giderilmesi ve titanyum köpüğün sinterlenerek mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla ısı işlem uygulanmıştır. Isıl işlem için, ilk defa, geleneksel sinterleme tekniklerinden çok daha hızlı ve verimli olan vakum indüksiyon sinterleme prosesi kullanılmış ve Ti esaslı açık hücreli köpükler daha kısa sürede ve etkin olarak üretilmiştir.
- ❖ Polimer emdirme yöntemi ile titanyum köpük üretiminde kullanılacak çamur karışımı için 75 gr TiH_2 metalik toz, 6 gr bağlayıcı madde Mowiol (polivinil alkol), 1 gr dağıtıcı Dolapix ve 40 ml çözücü su oranı, optimum çamur karışımı olarak belirlenmiştir.
- ❖ Çamur karışımı ile kaplanan poliüretan köpükler, çamur karışımında bulunan suyun, sinterleme işlemi uygulanırken buharlaşarak sistemi terketmesi sırasında köpükte çatlaklara sebebiyet vermemesi için 24 sa oda sıcaklığında ve 6 sa etüvde $110^{\circ}C$ sıcaklıkta bekletilerek kurutulmuştur.
- ❖ Üretilen köpüklerde oksijen, azot ve hidrojen varlığı saptanmamış, yapıda sadece karbona rastlanmıştır. Oksijen, azot ve karbonun titanyum içerisindeki azami çözünürlüğü sırasıyla %30, %19 ve %2'dir. Bu sebeple, üretilen metalik köpükler oda sıcaklığına soğuduğunda, karbonun yapıda çözünürlük miktarından çok daha fazla bulunması sebebiyle titanyum karbür oluşumu gerçekleşmiştir. Titanyum ile PU köpüğün sistemi terketmesi ile yapıda kalan karbonun reaksiyona girmesi sonucu yapıda TiC oluşumu gözlenmiş, numunelerde Ti ve TiC bileşiğinin beraber bulunduğu saptanmıştır.
- ❖ Vakum indüksiyon sinterleme ve kullanılan TiH_2 tozu sayesinde poliüretan bozunması ile ortaya çıkan diğer elementlerin (O, N ve H) köpük yapısında bulunmadığı tespit edilmiştir. TiH_2 tozu yapısındaki hidrojenin bozunarak yapıyı terketmesi ile fırın içerisinde redükleyici bir atmosfer oluşturulmuş olması ve

hidrojen ve karbonun oksijen afinitesinin yüksekliği nedeniyle titanyum köpüklerin oksitlenme olasılığı azaltılmıştır.

- ❖ Üretilen numunelerde azot ve hidrojene rastlanılmaması ise, geleneksel sinterleme prosesinde 12-17 saat gibi oldukça uzun tutulan sinterleme sürelerinin, indüksiyon sinterleme ile dakikalara indirilmesi sonucu, daha etkin ve verimli bir sinterleme gerçekleştirilmesi ile ilgilidir.
- ❖ Yapılan mikro sertlik testleri sonucunda, yapıda titanyum karbür bileşiğinin varlığının artması ile köpüklerin sertliklerinin arttığı gözlenmiştir. Bu fazın miktarının artışında ise artan sinterleme sıcaklığı ve tutma süresinin etkili olduğu ve sonunda artan titanyum karbür fazı ile köpüklerin mikro sertliklerin 498 ± 46 Hv ile 865 ± 49 Hv aralığında değiştiği gözlenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] **Ishizaki, K., Komarneni S. ve Nanko M.**, (1992). Porous Materials, Process Technology and Applications. *Kluwer Academic Publishers*. Dordrecht, The Netherlands.
- [2] **Fratzl, P, Weinkamer, R.** (2007) Nature's Hierarchical Materials. *Progress in Materials Science*. Vol. 52, 1263-134.
- [3] **Ochsner, A., Murch, G. E. Lemos, M. J. S.** (2008). Cellular and Porous Materials, Thermal Properties Simulation and Prediction. *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, Germany
- [4] **Ashby, M. F., Medalist, R.F.M.** (1983). The Mechanical Properties of Cellular Solids. *Metallurgical and Materials Transactions*. Volume 14, Issue 9, 1755–1769. September.
- [5] **Gibson, L.J., Ashby, M.F.**, (1997). Cellular Solids – Structure and Properties. 2nd edn, Chapter 1, *Cambridge University Press*, Cambridge.
- [6] **İhvan, S.**, (2008). *Metal Enjeksiyon Kalıplama ile Gözenekli Metal Üretimi*, (Yüksek lisans tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Url-1**<http://www.diva.eng.cam.ac.uk/energy/acoustics/images/metalic_foam.gif, alındığı tarih 01.05.2017.
- [8] **Gibson, L.J. ve Ashby, M.F.** (1997). Cellular Solids: Structure and Properties 2nd Edn. *Cambridge University Press*, Cambridge, UK.
- [9] **Ashby, M.F. Hutchinson, J.W., Evans, A.G.**, (1998). Cellular Metals, A Design Guide. Cambridge University, Engineering Department Cambridge, UK.
- [10] **Pliny the Elder**, (circa 77 AD). *The Natural History*, Book XXXIV, Chapter 20.
- [11] **Lefebvre, L.P., Banhart, J., Dunand, D. C.**, (2008). Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments, *Advanced Engineering Materials* 10(9), 775–787
- [12] **Meller, M. A.** (1925). *French Patent No. 615.147*.
- [13] **Sosnick, B.** (1948). *U.S. Patent No. 2,434,775*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [14] **Sosnick, B.** (1951). *U.S. Patent No. 2,553,016*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [15] **Ozan, S. Katı**, (2009). *Metal Köpükler*, Fırat Üniversitesi, Elazığ
- [16] **Polat, B.D. Keleş, Ö. Taptık, Y.** (2010). Metalik Köpükler, Alüminyum Metalik Köpük ve Üretim Yöntemleri. *Metal Dünyası*, İSTANBUL.

- [17] **Simancik, F.** (2003). *Metallic foams – ultra light materials for structural applications*. Materials Engineering Department Nr.5/2001, 823-828.
- [18] **Baumeister, J., Banhart, J. Weber, M.,** (1997). Aluminium Foams for Transport Industry, *Materials and Design*, 18, p. 217-220.
- [19] **Banhart, J.,** (2001). Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Progress in Materials Science*, 46, 559-632.
- [20] **Ashby, M.F. Evans, A., Fleck, N.A., Gibson, L.J. Hutchinson, J.W., Wadley H.N.G.,** (2000). *Metal Foams: A Design Guide*. Butterworth – Heinemann, UK.
- [21] **Kennedy, A.,** (2012). Porous Metals and Metal Foams Made from Powders, *Manufacturing Division, University of Nottingham*, Nottingham, UK
- [22] **Lutjering, G. Williams, J.** (2007). *Engineering Materials and Processes Titanium 2nd edition Engineering material and process: Titanium*, Springer, second edition.
- [23] **Welsch, G. Boyer, R. Collings E. W.** (1993). *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, Technology & Engineering.
- [24] **Emsley, J.** (2001). *Titanium, Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, England, UK: Oxford University Press. ISBN 0-19-850340-7.
- [25] **Donachie, M. J.** (2000). *Titanium a Technical Guide*, second ed., ASM International, Materials Park, OH.
- [26] **Fujishiro D., Froes S., Postans F.H.,** (1984). High-temperature titanium alloys- A review, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 1 55- 62.
- [27] **Boyer, R. R.** (1996). An overview on the use of titanium in the aerospace industry, *Materials Science and Engineering: A*, 213 (1996) 103- 114.
- [28] **Sefer R., Pederson B., Antti R.,** (2013). Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al- 4V, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 48 012002.
- [30] **Lefebvre, L. P., Baril, E. ve Camaret, L. D.** (2013). The effect of oxygen, nitrogen and carbon on the microstructure and compression properties of titanium foams. *Journal of Materials Research*. Vol. 28, No. 17, Sep 14, 2013. Downloaded: 4 May 2017.
- [31] **Leyens, C. and Peters, M.,** (2003). *Titanium and titanium alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH& Co. KGaA, Weinheim,
- [32] **Zhecheva A., Sha W., Malinov S., and Long A.,** (2005). Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, Issue 7, 2192-2207
- [33] **Chen, Z. Q., Li, Y. G., & Loretto, M. H.,** (2003). Role of alloying elements in microstructures of beta titanium alloys with carbon additions. *Materials Science and Technology*, 19(10), 1391-1398. doi: 10.1179/026708303225005999

- [34] Murray, J. I. (1987). Phase diagrams of binary titanium alloys. *ASM International*, Metals Park, OH.
- [35] Lia, Y., Yao, Y., Shaoa, W., Liua, F., Kanga, Y., Yina, G., Huang, Z., ve Liaoa, X. (2009). Preparation of titanium carbonitride nanoparticles from a novel refluxing-derived precursor. *Materials Letters*, China.
- [36] Wanhill R. and Barter S., (2012). Fatigue of beta processed and beta heat treated titanium alloys, *Springer Briefs in Applied Sciences and Technology*.
- [37] Moorhouse, B. (2013). *Controlling the interstitial element concentration in Ti-6Al-4V using Calciothermic Reduction*, (Doktora tezi), Imperial College London
- [38] Finlay W.L. and Snyder J.A. (1950). Effects of three interstitial solutes (Nitrogen, Oxygen and Carbon) on the mechanical properties of high-purity alpha titanium, *Journal of Metals*, 188 277-286.
- [39] Reynolds J.E., Ogden H.R., and Jaffee R.I., (1957). Transactions of the *American Society of Metals*, 49 280-299.
- [40] Oh, J.M., Lee B.G., Cho S.W., Lee, S.W., Choi, G.S., ve Lim, J.W. (2011). Oxygen effects on the mechanical properties and lattice strain of Ti and Ti-6Al-4V, *Metallurgical Materials International*, 17 733-736.
- [41] Singh, R., Lee, P. D., Dashwood R. J., ve Lindley T. C. (2013). *Titanium foams for biomedical applications: a review*, Pages 127-136, Published online: 19 Jul 2013.
- [42] Bram, M., Stiller, C., Buchkremer, H., Stover D., ve Baur, H. (2000). High porosity titanium, stainless steel and superalloy parts *Advanced Engineering Materials*, 2, (4), 196–199.
- [43] R. Singh, P. D. Lee, T. C. Lindley, R. J. Dashwood, E. Ferrie and T. Imwinkelried (2008). Characterization of the structure and permeability of titanium foams for spinal fusion devices, *Acta Biomaterialia* 5(1):477-487. 1 July.
- [44] Higuchi, Y., Ohashi Y., ve Nakajima H. (2006). Biocompatibility of Lotus-type Stainless Steel and Titanium in Alveolar Bone, *Advanced Engineering Materials*, 8, (9), 907–912.
- [45] Z. X. Guo, C. S. Y. Jee, N. Ozguven and J. R. G. Evans: Mater. Sci. Technol., 2000, 16, (7–8), 776–780.
- [46] Jee, C. S. Y., Ozguven, N., Guo, Z. X. ve Evans, J. R. G. (2000). Preparation of high porosity metal foams, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31, 1345–1352.
- [47] Chino Y., ve Dunand D. C. (2008). Directionally Freeze-cast Titanium Foam with Aligned, Elongated Pores, *Acta Materialia*, 56, (1), 105–113.
- [48] Ryan, G., Pandit A., ve Apatsidis, D. P. (2006). Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*, 27, (13), 2651–2670.
- [49] Xue, W., Krishna, B. V., Bandyopadhyay A., ve Bose, S. (2007) Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium, *Acta Biomaterialia*, 3, (6), 1007–1018.

- [50] **Heinl, P., Rottmair, A., Körner, C., Singer, R.** (2007). Cellular titanium by selective electron beam melting, *Advanced Engineering Materials*, 9 (5) pp. 360-364 doi:10.1002/adem.200700025.
- [51] **Hollander, D. A., Walter, M. von, Wirtz, T., Sellei, R., SchmidtRohlfing, B., Paar, O. ve Erli H.-J.** (2006). Structural, mechanical and in vitro characterization of individually structured Ti-6Al-4V produced by direct laser forming, *Biomaterials*, 27, (7), 955– 963, 27 March.
- [52] **Verdooren, A., Chan, H. M., Grenestedt, J. L., Harmer M. P. ve Caram H. S.** (2005). Fabrication of ferrous metallic foams by reduction of ceramic foam precursors, *Journal of Materials Science*, 40, (16), 4333–4339. August.
- [53] **Verdooren, A., Chan, H. M., Grenestedt, J. L., Harmer M. P. ve Caram H. S.** (2006). Fabrication of Low-Density Ferrous Metallic Foams by Reduction of Chemically Bonded Ceramic Foams, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, (10), 3101–3106.
- [54] **Verdooren, A., Chan, H. M., Grenestedt, J. L., Harmer M. P. ve Caram H. S.** (2004). Production of Metallic Foams from Ceramic Foam Precursors, *Advanced Engineering Materials*, 6, (6), 397–399.
- [55] **Centeno Sanchez, R.L., Fray, D.J. ve Chen, G. Z.,** (2004). Study of the Preparation of Porous Titanium by the FFC-Cambridge Process, *Euchem Molten Salts Conference Proceedings*, Piechowice, Poland, 145-152.
- [56] **Dunand, D. C.** (2004). Processing of Titanium Foams, *Advanced Engineering Materials*, 6, (6), 369–376
- [57] **Schwartzwalder, K. ve Somers, A. V.** (1963). *US Patent No. 3,090,094*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [58] **Montanaro, L., Jorand, O.Y., Fantozzi G. ve Negroa, A.,** (1998). Ceramic Foams by Powder Processing, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 1339-1350.
- [59] **Oliveira, C. F. A., Dias, S., Vaz, M. F. ve Fernandes, J. C.,** (2006). Behaviour of open-cell cordierite foams under compression, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, p. 179-186.
- [60] **Ota, T., Takahashi, M., Hibi, T., Ozawa, M., Suzuki, S., Hikichi, Y., Suzuki, H.,** Biomimetic process for producing SiC wood, *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 3409–3411.
- [61] **Li, J.P., Li, S. H., Blitterswijk, C. A. V. and Groot, K,** (2004). A novel porous Ti6Al4V: Characterization and cell attachment, *Wiley Interscience*, DOI: 10.1002, p. 223-233.
- [62] **Li, J. P., Blitterswijk, C. A. V. and Groot, K,** (2004). Factors having influence on the rheological properties of Ti6Al4V slurry, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15, p. 951-958.
- [63] **Zhu, X., Jiang D. and Tan, S.,** (2002). The Control of Slurry Rheology in the Processing of Reticulated Porous Ceramics, *Materials Research Bulletin*, 37, 541-553.

- [64] **Archbold, A.**, (1999). *Sintering Temperature Effects On The Mechanical Properties of Porous-Coated Ti-6Al-4V ELI Alloy*, (Master Thesis) University of Toronto p. 4,13-14.
- [65] **Kang, S. L.**, (2005) *Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure*, Elsevier Butterworth Heinemann, p. 39-40.
- [66] **Cachinho, S. C. P. and Correia, R. N.**, (2008). Titanium scaffolds for osteointegration: mechanical, in vitro and corrosion behavior, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19, p. 451-457.
- [67] **Zhao, J., Lu, X. and Weng, J.**, (2008). Macroporous Ti-based composite scaffold prepared by polymer impregnating method with calcium phosphate coatings, *Materials Letters*, 62, p. 2921-2924.
- [68] **Lee, J. H., Kim, H. and Koh, Y. H.**, (2009). Highly porous titanium (Ti) scaffolds with bioactive microporous hydroxyapatite/TiO₂ hybrid coating layer, *Materials Letters*, 63, p. 1995-1998.
- [69] **Ahmad, S., Muhamad, N., Muchtar, A., Sahari, J. and Jamaludin, K.R.** (2008). Production of titanium foam using titanium alloy (Al₃Ti) by slurry method, *Brunei International Conference of Engineering and Technology (BICET)*, Brunei Darulssalam, 3-4 November.
- [70] **Manonokul, A., Tange, M., Srikudvien, P., Denmud, N., ve Wattanapornphan, P.**, (2004). Rheological properties of commercially pure titanium slurry for metallic foam production using replica impregnation method, *Powder Technology*, 266 (2014) 129–134
- [71] **Tange, M., Manonokul, A. ve Srikudvien, P.** (2015). The effects of organic template and thickening agent on structure and mechanical properties of titanium foam fabricated by replica impregnation method, *Materials Science & Engineering A*, 641 (2015) 54–61
- [72] **Manonokul, A., Srikudvien, P. ve Tange, M.** (2016). Microstructure and Mechanical Properties of Commercially Pure Titanium Foam with Varied Cell Size Fabricated by Replica Impregnation Method, *Materials Science & Engineering A*, retrieved from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.074>
- [73] **Danacı, E.** (2011). *Ti-6Al-4V Alaşımı İle Açık Hücreli Köpük Üretimi Ve Karakterizasyonu*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [74] **Niinomi, M.** (2002). Recent metallic materials for biomedical applications, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33(3): 477-486.
- [75] **Greiner, C., Oppenheimer, S. M., Dunand, D. C.** (2005). High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties, *Acta Biomaterialia* 1(6): 705-716.
- [76] **Spoerke, E.D., Murray, N. G., Li, H., Brinson, L.C., Dunand, D.C., ve Stupp, S. I.** (2005). A bioactive titanium foam scaffold for bone repair. *Acta Biomaterialia* 1(5): 523-533

- [77] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., Gogia, A.K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. *Progress in Materials Science* 54(3): 397-425.
- [78] Singh, R., Lee, P. D., Lindley, T. C., Dashwood, R. J., Ferrie, E, ve Imwinkelried, T. (2009). Characterization of the structure and permeability of titanium foams for spinal fusion devices. *Acta Biomaterialia* 5(1): 477-487.
- [79] Lu, T., Stone, H.A. ve Ashby M. F. (1998). Heat transfer in open-cell metal foams. *Acta Materialia* 46(10): 3619- 3635.
- [80] Liu, P. S. ve K. M. Liang (2001). Review Functional materials of porous metals made by P/M, electroplating and some other techniques, *Journal of Materials Science*, 36(21): 5059- 5072.
- [81] Davies, J. (1990). *Conduction and Induction Heating*. Stevenage, U.K.: Peregrinus.
- [82] Mühlbauer A., (2008). *History of Induction Heating and Melting*. Essen, Germany: Vulkan-Verlag.
- [83] Erickson, C. J., (1995). Handbook of electrical heating for industry. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers. xxi, 629 p.
- [84] Hermel, W., Leitner, G. ve Krumphold, R. (1980). Review of induction sintering: fundamentals and applications. *Powder Metallurgy*. No.3, 130-135.
- [85] Lucia, O. (2014). Induction Heating Technology and Its Applications: Past Developments, Current Technology, and Future Challenges. *IEEE Transactions On Industrial Electronics*. Vol. 61, No. 5, May 2014
- [86] Moreland, W. C. (1973). The induction range: Its performance and its development problems. *IEEE Transactions On Industrial Electronics*. vol. 9, no. 1, pp. 81–85, Jan. 1973.
- [87] Erickson, C.J. (1995). *Handbook of electrical heating for industry*. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers. xxi, 629 p.
- [88] Rudnev, V. (2003). *Handbook of induction heating. Manufacturing engineering and materials processing*. 61. New York: Marcel Dekker. xi, 777.
- [89] Kupp, D., Claar, D. ve Flemmig, K. Processing of Controlled Porosity Titanium-based Materials. *Global Symposium on Materials Processing and Manufacturing*. Center for Manufacturing and Advanced Materials Fraunhofer USA.
- [90] Bhosle, V., Baburaj, E.G., Miranova, M., Salama, K. (2012) Dehydrogenation of TiH₂, Department of Mechanical Engineering, University of Houston, Houston, TX 77204, USA Received 18 November 2002.
- [91] Ahmad, S., Muhamad, N., Muchtar, A., Sahari, J., Jamaludin, K.R. ve Nor, N. H. M. (2010). Development and Characterization Of Titanium Alloy Foams. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME)*, Vol. 5 (2010), No.2, 244-250.

- [92] **Zheng, Y.F., Yao, X., Su, Y.J. ve Zhang, D.L.** (2016). Fabrication of an in-situ Ti-2.6vol%TiC metal matrix composite by thermomechanical consolidation of a TiH₂-1vol%CNTs powder blend. *Materials Science & Engineering A*. A 667 pages 300-310.
- [93] **Kim, Y. J., Chung, H. ve Kang, S. J. L.** (2001). In situ formation of titanium carbide in titanium powder compacts by gas-solid reaction. *Composites Part:A Applied Science and Manufacturing*. 32, pages 731-738.
- [94] **Pham, H. N., Fujita, H., Ozaki, K.,and Uchida, N.,** (2012) “Estimating method of heat distribution using 3-D resistance matrix for zone-control induction heating systems,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 27, no. 7, pp. 3374– 3382, Jul.
- [95] **Totten, G. E., Xie, L. and Funatani, K.,** (2004) *Handbook of Mechanical Alloy Design*. Marcel Dekker, New York, p. 539-547.
- [96] **Miracle, D. B. ve Lipsitt, H. A.** (1983). *Mechanical Properties of Fine-Grained Substoichiometric Titanium Carbide*. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 66, No. 8 pages:592-597.
- [97] **Chouan, A.** (2015). *Synthesis and Characterization of Ti-foam Using NaCl as Space Holder*. (Yüksek lisans tezi). Department of Biotechnology & Medical Engineering National Institute of Technology Rourkela, Odisha.
- [98] **Hong, E., Ahn, B. Y., Shoji, D., Lewis, J.A. ve Dunand, D.C.** (2011). Microstructure and Mechanical Properties of Reticulated Titanium Scrolls. *Advanced Engineering Materials*. 13, No. 12, pages: 1122-1127.
- [99] **Sirikul Wisutmethangoon, S., Prathumrat Nu-Young, P., Sikong, L. ve Plookphol, T.** (2008). Synthesis and characterization of Porous titanium. *Songklanakarin Journal of Science & Technology*. 30 (4), 509-513, Jul. - Aug. 2008.





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gökçe Çalışam
Doğum Tarihi ve Yeri : Erzurum, 25.07.1992
E-posta : calisangokce@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- **Yükseklisans** : 2018, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Malzeme Mühendisliği.

MESLEKİ DENEYİM:

- Çolakoğlu Metalurji – Yurtdışı Satınalma Departmanı (2017 -)

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Çalışan, G., Akyıl, C., Polat, B.D., Akkaya, M., ve Keleş, Ö. (2016). Characterization of Alkaline Resistant Sealing Mechanism, (Poster). *Aluminum Anodizers Council Congress*, Montreal, Kanada.