

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİOMALZEME AMAÇLI Tİ-6AL-4V ALAŞIM TOZLARININ SPS İLE
SİNERLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mehmet Kemal COŞKUN
(506091231)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08 Temmuz 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Doç. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ (İTÜ)**

Haziran 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince paylaştığı bilgisi, sevgisi, hoşgörüsü ve çok kıymetli deneyimleri ile bana en anlamlı desteği veren, yalnızca bu aşamada değil lisans öğrenimimin başından beri üzerimdeki büyük emekleri için kendilerine minnettar olduğum çok sevgili ve değerli hocalarım Doç.Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN ve Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e,

Cihaz kullanımında yardımcı olan Prof. Dr. Gültekin Göller'e,

İhtiyacım olduğunda bütün öz verileriyle yanımda olan ve deneylerin yapımı ve karakterizasyonunda büyük emeği geçen Araş.Gör. Ahmet TURAN, Araç.Gör. Murat ALKAN ve Araş.Gör. Erdem ŞEŞEN'e,

Yüksek lisans öğrenimime yol gösterici olan ve mesleği anlamamda büyük emeği olan Metalurji Yüksek Mühendisi Fırat EŞİT ve Metalurji Yüksek Mühendisi Sedat İHVAN'a,

Her türlü yardımı ve desteği benden esirgemeyen Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi öğrencilerine ve çalışanlarına,

En son ve en önemli olarak yaşamım boyunca varlıkları en büyük desteğim olan, bana verdikleri büyük sevgi ve emek için minnettar olduğum, çok sevgili ve değerli aileme,

Lisans öğrenimimde olduğu gibi, yüksek lisansım boyunca da, okula her gün heyecan ve mutluluk gelip aynı şekilde ayrılıyor olmamda en büyük pay sahibi olan, benim için her birinin yeri ve anlamı çok büyük olan, çok sevgili ve değerli tüm arkadaşlarıma,

Sonsuz teşekkürlerimle...

Haziran 2011

Mehmet Kemal COŞKUN

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	5
2.1 Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Kristal Yapısı.....	5
2.1.1 Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Plastik ve Elastik Davranışları.....	6
2.1.2 Deformasyon Modları.....	7
2.2 Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Fazları.....	9
2.2.1 β/α Dönüşümü	9
2.2.1.1 Martenzitik Dönüşüm Mekanizmasıyla Gerçekleşen β/α Dönüşümleri.....	10
2.2.1.2 Çekirdeklenme ve Difüzyona Bağlı Gerçekleşen β/α Dönüşümleri.....	12
2.2.2 Faz Yapıları ve Faz Diyagramları	13
2.3 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması	18
2.3.1 Alfa Alaşımları.....	18
2.3.2 Alfa + Beta Alaşımları.....	20
2.3.2.1 Tamamen Lameller Mikroyapıya Sahip $\alpha+\beta$ Alaşımları	20
2.3.2.2 Dubleks Mikroyapıya Sahip $\alpha+\beta$ Alaşımları.....	23
2.3.2.3 Tamamen Eşeksenli Mikroyapıya Sahip $\alpha+\beta$ Alaşımları	25
2.3.2.4 $\alpha +\beta$ Alaşımlarındaki İkincil Fazlar ve İntermetalikler	29
2.3.2.5 $\alpha+\beta$ Alaşımlarının Kullanım Alanları	30
2.3.3 Beta Alaşımları.....	30
2.4 Ti-6Al-4V Alaşımları	31
2.4.1 Ti-6Al-4V Alaşımlarının Mekanik Özellikleri	34
2.4.2 Ti-6Al-4V Alaşımlarının Kimyasal Özellikleri	36
2.4.2.1 Difüzyon.....	36
2.4.2.2 Oksidasyon	37
2.4.2.3 Korozyon.....	38
2.4.2.4 Biyoyumluluk	39
2.5 Titanyum Üretimi	41
2.5.1 Titanyum Süngeri Üretimi	42
2.5.2 Vakum Ark Ergitme	44
2.5.3 Soğuk Yığın Ergitmesi.....	45
2.5.4 Primer İşlemler	46

2.5.5	Dövme	46
2.5.6	Dairesel Haddeleme	47
2.5.7	Döküm	47
2.5.8	Toz Metalurjisi	48
3.	Sinterleme ve Sinterleme kinetiği	49
3.1	Sinterleme Kinetiği	49
3.1.1	Sıvı Faz Sinterleme	49
3.1.2	Katı Faz Sinterleme	52
3.2	Yoğunluk Artışı ve Tane Büyümesi Hesaplamaları	61
3.3	Sinterleme Teknikleri	62
3.3.1	Soğuk Pres	62
3.3.2	Soğuk İzostatik Pres	63
3.3.3	Sıcak Pres	63
3.3.4	Sıcak İzostatik Pres	64
3.3.5	Spark Plazma Sinterleme Yöntemi	66
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	73
4.1	Kullanılan Alet ve Cihazlar	73
4.2	Deney Parametrelerinin Belirlenmesi	73
4.3	Deneylerin Yapılışı	75
5.	DENEY SONUÇLARI ve İRDELEMELER	77
5.1	Tozların karakterizasyonu	77
5.2	Sinterleme Sıcaklığının Sinterleme Üzerindeki Etkileri	77
5.3	Sinterleme Süresinin Sinterleme Üzerindeki Etkileri	90
5.4	Sinterleme Parametrelerinin Mikroyapı Üzerindeki Etkileri	94
5.5	Difüzyon Kinetiği ile Sinterleme Parametreleri Arasındaki İlişki	98
5.6	Sinterlenebilirlik Sınırı	102
6.	SONUÇLAR ve İRDELEMELER	105
7.	KAYNAKLAR	109
	ÖZGEÇMİŞ	111

KISALTMALAR

- DSC** : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA : Diferansiyel Termal Analiz
HIP : Sıcak İzostatik Presleme
HMK : Hacim Merkez Kübik
HSP : Hegzagonal Sıkı Paket
PREP : Plazma Dönen Elektrot Yöntemi
REP : Dönen Elektrot Yöntemi
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
SPS : Spark Plazma Sinterleme
XRD : X-Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : %99,9 safiyetteki çok kristalli α -Ti alaşımının oda sıcaklığındaki özellikleri	2
Çizelge 2.1 : HSP yapıdaki α -Ti kayma sistemleri	8
Çizelge 2.2 : Titanyum ve alaşımlarında mikroyapının bazı özelliklere etkisi.....	15
Çizelge 2.3 : Saf ve α Ti alaşımlarının yüksek korozyon direnci gerektiren uygulamaları.....	20
Çizelge 2.4 : Ti-6Al-4V alaşımlarının çeşitli özellikleri	32
Çizelge 3.1 : SPS yöntemi ile sinterlenebilecek bazı malzemeler	67
Çizelge 5.1 : Sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik, çekme ve akma dayanımı ile tane boyutu verileri.....	78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Sırasıyla α ve β fazlarına ait birim hücreler	6
Şekil 2.2 : HSP yapıdaki α -Ti'deki kayma yönleri ve kayma düzlemleri	8
Şekil 2.3 : İkizlenme sırasında kristalde gerçekleşen şekil değişimi	9
Şekil 2.4 : Burgers etkisine göre β/α dönüşümü	10
Şekil 2.5 : Ti-6Al-4V alaşımının karakteristik lameller mikroyapısı.....	10
Şekil 2.6 : Ti-6Al-4V alaşımının lameller martenzit yapısının solda optik mikroskop sağda ise taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	11
Şekil 2.7 : Ti-6Al-4V alaşımına ait lameller mikroyapının a) optik mikroskop b) taramalı elektron mikroskopu görüntüleri.....	12
Şekil 2.8 : Ti-6Al-4V alaşımının 800, 650 ve 1000 °C'den, suda soğutulması ve fırında yavaş soğutulması sırasında oluşan mikroyapılar. a) Lameller $\alpha+\beta$ b) $\alpha'+\beta$ martenzit yapısı c) Eşeksenli α ve taneler arasında β d) Primer α ve $\alpha'+\beta$ e) Eşeksenli α ve taneler arasında β f) $\alpha+\beta$	14
Şekil 2.9 : Ti-Al faz diyagramı	16
Şekil 2.10 : Ti-V faz diyagramı.....	17
Şekil 2.11 : Ti-Al-V üçlü sisteminin Ti-6Al ve V arasında ikili sisteme dönüştürülmüş şeklinin ötektoid altı bölgesi.....	17
Şekil 2.12 : Alaşım elementlerinin alaşım türüne göre sınıflandırılması ve bu elementlerin titanyum faz diyagramlarına etkisi	18
Şekil 2.13 : α -Ti alaşımının mikroyapısı ve Fe ile stabilize β fazının dağılımı.....	19
Şekil 2.14 : Lameller mikroyapı elde etmek için uygulanan proses adımları.....	21
Şekil 2.15 : Sırasıyla 1 °C/dak, 100 °C/dak ve 1000 °C/dak soğuma hızıyla üretilmiş $\alpha+\beta$ alaşımlarının mikroyapısı	21
Şekil 2.16 : Ti-6Al-4V alaşımlarında kırılma çatlağı başlangıç dayanımının soğutma hızına göre değişimi.....	22
Şekil 2.17 : Dupleks mikroyapı elde etmek için uygulanan proses adımları.....	23
Şekil 2.18 : Homojenizasyon tavlama sonrasında değişik hızlarda soğutulmuş Ti alaşımlarının dupleks mikroyapısı. a) Yavaş soğutulmuş. b) Hızlı soğutulmuş	24
Şekil 2.19 : Lameller ve %20 ve %30 primer α fazı oranına sahip dupleks sahip alaşımların kırılma çatlağı başlangıcı özellikleri.....	25
Şekil 2.20 : Dupleks yapıdaki bir alaşımın lameller β fazında başlamış ve ilerlemiş kırılma çatlağı	25
Şekil 2.21 : Eşeksenli mikroyapıya ulaşmak için izlenebilecek yol	26
Şekil 2.22 : Dupleks mikroyapıdan yavaş soğutmayla oluşturulmuş eşeksenli mikroyapı	26
Şekil 2.23 : Eşeksenli mikroyapıya ulaşmak için izlenebilecek yeniden kristallendirme yolu	27
Şekil 2.24 : Deformasyonla yeniden kristallendirme için izlenebilecek yol	27

Şekil 2.25 : Deformasyon ve yeniden kristallendirmeye oluşturulmuş eşeksensli mikroyapı.....	28
Şekil 2.26 : Ti-6Al-4V alaşımındaki ikincil α fazı	29
Şekil 2.27 : Sinterleme yöntemiyle üretilmiş Ti-6Al-4V alaşımının mikroyapısı.....	33
Şekil 2.28 : Ti-6Al-4V alaşımının soğutma hızına bağlı olarak % uzama ve akma dayanımının değişimi	33
Şekil 2.29 : Ti-6Al-4V alaşımlarının üretim yöntemlerinin yorulma özelliklerine etkisi	35
Şekil 2.30 : Ti-6Al-4V alaşımlarında sıcaklığın elastisite modülüne etkisi.....	35
Şekil 2.31 : Çeşitli alaşım elementlerinin saf Ti içinde difüzyon katsayılarını gösteren Arrhenius diyagramı, kesikli çizgi faz dönüşüm sıcaklığını gösterir	37
Şekil 2.32 : İmplant çevresindeki kemik oluşumu.....	40
Şekil 2.33 : Klorinasyon hücresinin ve giren çıkan maddelerin şematik gösterimi ..	42
Şekil 2.34 : Destilasyon ünitesi ve giren çıkan maddelerin şematik gösterimi	43
Şekil 2.35 : Kroll Prosesi'nin Yapıldığı otoklavlar ve giren çıkan maddelerin şematik gösterimi	44
Şekil 2.36 : Önceden alaşımlanmış vakum ark elektrotları.....	45
Şekil 2.37 : Vakum ark fırınının şematik gösterimi.....	45
Şekil 2.38 : Levicast Fırınının şematik gösterimi	48
Şekil 3.1 : Sıvı hal sinterlemesinde taneler arası bölgedeki sıvı fazın etkisiyle tanelerin tekrar istiflenmesinin şekilsel gösterimi.....	51
Şekil 3.2. : Sıvı hal sinterlemesinde, sinterlemenin ilerleyen aşamalarına göre ideal sıvı faz dağılımı	51
Şekil 3.3 : Katı hal ve sıvı hal sinterleme işlemlerindeki madde taşınımı mekanizmalarının karşılaştırılması	52
Şekil 3.4 : Sinterleme itici gücün tane büyümesi veya yoğunluk artışı için kullanılmasının tercihine göre gerçekleşen çeşitli kompaktanma olayları	53
Şekil 3.5 : Sinterleme esnasında por yapısının değişimi.....	56
Şekil 3.6. : Tane sınırı ilerlemesinin şematik olarak gösterimi	57
Şekil 3.7 : Sinterlenmiş parçaların yoğunluğunun kırılma tokluğuyla ilişkisi	61
Şekil 3.8 : Sıcak presleme işleminin şematik gösterimi.....	63
Şekil 3.9. : Sıcak İzostatik Pres Sisteminin Şematik Gösterimi	65
Şekil 3.10 : SPS ünitesinin şematik gösterimi.....	68
Şekil 3.11 : Sinterleme esnasında atımlı akımın izlediği yol	69
Şekil 3.12 : Mekanik basınç altındaki bir sistemde malzeme akış yönleri ve porların kapanması	70
Şekil 3.13 : Plazmayla malzeme transferinin şematik gösterimi.....	71
Şekil 3.14 : Sinterleme sırasında meydana gelen por geometrileri.....	72
Şekil 4.1 : Deneylerin yapıldığı sıcaklıklar ve bu sıcaklıkların β dönüşüm sıcaklığına göre konumu.....	74
Şekil 4.2 : Zamanla kalıntı gerilimin azalmasını gösteren diyagram.....	74
Şekil 4.3 : Ti-6Al-4V alaşımlarının akma dayanımının sıcaklıkla değişimi ve kayma mekanizmaları.....	75
Şekil 5.1 : Ti-6Al-4V tozlarının X-Işınları Analizi Sonuçları.....	77
Şekil 5.2 : Değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değişimi	79
Şekil 5.3 : Çekilmenin sıcaklıkla değişimi	80
Şekil 5.4 : 800, 900, 1000 ve 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerin çekilme hızlarının değişimini gösteren grafikler.....	83

Şekil 5.5 : Sertliğin sıcaklığa göre değişimi	84
Şekil 5.6 : 1100 °C’de 15 dakika sinterleme sırasında gaz basıncında meydana gelen değişimler ve işaret içinde Al’ın buharlaştığı bölge.....	84
Şekil 5.7 : 1100 °C’de 15, 10 ve 5 dakika sinterlenmiş numunelerin mühendislik gerilim gerinim eğrileri	85
Şekil 5.8 : 1000 °C’de 15, 10 ve 5 dakika sinterlenmiş numunelerin mühendislik gerilim gerinim eğrileri	86
Şekil 5.9 : 900 °C’de 15, 10 ve 5 dakika sinterlenmiş numunelerin mühendislik gerilim gerinim eğrileri	87
Şekil 5.10 : 800 °C’de 15, 10 ve 5 dakika sinterlenmiş numunelerin mühendislik gerilim gerinim eğrileri	89
Şekil 5.11 : Değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin tane boyut değişimi	90
Şekil 5.12 : Çekilme miktarının zamanla değişimi	91
Şekil 5.13 : % teorik yoğunluğun sinterleme süresiyle ilişkisi	92
Şekil 5.15 : 800 °C’de a) 1, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15 dakika süreyle sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (Ölçek = 20 µm).	95
Şekil 5.16 : 900 °C’de a) 1, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15 dakika süreyle sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (Ölçek = 20 µm).	96
Şekil 5.17 : 1000 °C’de a) 1, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15 dakika süreyle sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (Ölçek = 20 µm).	97
Şekil 5.18 : 1100 °C’de a) 1, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15 dakika süreyle sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (Ölçek = 20 µm).	98
Şekil 5.19 : Sinterlenebilirliği ifade eden rölatif yoğunluğa denk gelen tane boyutunun şematik gösterimi	103

SEMBOL LİSTESİ

- J : Madde Akışı
D : Sıcaklığa Bağlı Difüzyon Katsayısı
C : Konsantrasyon farkı
D_o : Sabit
Q : Molar Aktivasyon Enerjisi
R : Gaz Sabiti
T : Sıcaklık
G : Tane Boyutu
G_b : Başlangıç Tane Boyutu
t : Süre
K : Tane Geometrisi, Mobilite ve Spesifik Yüzeye Bağlı Sabit
m : 2 ile 4 Arasında Bir Eksponent
F_{net} : Yer Çekimi
M_b : Numune Kütlesi
g : Yer Çekimi İvmesi
B : Sıvının Kaldırma Kuvveti
ρ_s : Sıvı Yoğunluğu
R : su üstünde kalan kısmın oranı
V_b : numune hacmi
V_f : Taşan Su Miktarı
V_b : Numune Hacmi
d₁ : Numunenin Ölçülen Yoğunluğu
d₂ : Numunenin Teorik Yoğunluğu
d_T : Numune Yoğunluğunun Teorik Yoğunluğa Oranı
C_p : Malzeme Sabiti
N : Birim Alana Düşen Boşluk
γ_s : Yüzey Alanı
Ω : İyon Hacmi
n : Sinterleme Mekanizması Eksponenti

BİOMALZEME AMAÇLI Tİ-6AL-4V ALAŞIM TOZLARININ SPS İLE SİNERLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ti-6Al-4V alaşımları, yüksek çekme ve yorulma dayanımları, diğer biyomalzemelere göre düşük elastisite modülleri, kimyasal inertlikleriyle, dövme döküm ve sinterleme gibi konvansiyonel yöntemlerle üretilebilmesi ve diğer alaşımlara göre daha çok çalışıldığı için hakkında daha geniş bir bilgi birikimi olması gibi özellikleri ile ideal bir biyomalzemedir. Alaşımın biyomalzemeler dışındaki kullanım alanları, ön görülebilir yorulma davranışı sayesinde bu alaşımın esas geliştirilme amacı olan havacılık sektörüdür. Kullanım amacına bağlı olarak, Ti-6Al-4V lameller ve eşeksenli mikroyapıda üretilebilir. Alaşımın faz yapısı mekanik özellikler üstünde çok büyük etkisi vardır.

Yapılan çalışmada önceden alaşımlanmış Ti-6Al-4V alaşım tozlarının spark plazma sinterleme yöntemiyle sinterlenmesi amaçlanmıştır. Üstün korozyon dayanımları ve mekanik özellikleri sayesinde yüksek malzeme performansı gerektiren havacılık, uzay ve biyomedikal sektöründe önemli bir yere sahip olan Ti-6Al-4V alaşımlarının özelliklerinin iyileştirileceği yeni üretim sistemlerinin araştırılması giderek önem kazanmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında, fiziksel özellikleri (tane boyutu dağılımı, tanelerin görünümü) bilinen Ti-6Al-4V tozlarından 50 MPa basınç, 70 °C/dakika ısıtma hızıyla 800-1100 °C arasında değişen sinterleme sıcaklıkları ve 1-15 dakika arasında değişen sinterleme süreleriyle çeşitli numuneler üretilmiştir. Elde edilen numunelerin yoğunlukları, sertlikleri ve çekme dayanımları irdelenip, fazları ve mikroyapıları optik mikroskop ve X-ışınları analizi kullanılarak incelenmiştir. Analiz değerleri yardımıyla, sinterleme parametreleri ve nihai malzeme özellikleri arasındaki bağlantılar araştırılıp, tane büyümesi ve faz değişimi mekanizmaları incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, farklı parametreler; 800 – 1100 °C arasındaki sıcaklıklar ve 1 ile 15 dakika arasında değişen sıcaklıklar kullanılarak sinterleme yapılmıştır. Bu amaçla, önceden alaşımlanmış tozlar, belirlenen parametrelerde, SPS yöntemiyle

sinterlenmiş, daha sonra üretilen numuneler kumlanmış, kesilmiş, parlatılmış ve ardından dağlanmış. Optik mikroskop ile mikroyapı analizi yapıldıktan sonra numunelerin sertlikleri ve yoğunlukları ölçülmüştür. Belirli standartlarda kesilen numunelerle çekme dayanımları ölçülmüştür. Ek olarak üretilen numunelerin faz ve mikroyapı incelemeleri için XRD de kullanılmıştır. Böylece, üretim parametreleri mikroyapı, faz dağılımı ve mekanik özellikler arasında bağlantı kurulmuştur.

Sinterleme sonrası, 800 ve 900 °C'de sinterlenen numunelerde, en yüksek 350 HV sertlik, % 99,3 rölatif yoğunluk, 1005 MPa çekme dayanımı, 952 MPa akma dayanımı ve dönüşmüş eşksenli mikroyapı tespit edilmiştir. 800 °C'de sinterleme mekanizmaları aktive edilemediği için sinterleme tamamlanmamıştır ve yoğunluk ve mekanik değerler düşük kalmıştır. 1000 ve 1100 °C'de yapılan deneylerde ise en yüksek 361 HV sertlik değeri, % 99,5 rölatif yoğunluk, 1006 MPa çekme dayanımı, 869 MPa akma mukavemeti ve lameller mikroyapı görülmüştür. 1100 °C'de etkin bir tane büyümesi gözlenmiştir.

SINTERING AND CHARACTERIZATION OF TI-6AL-4V BIO-MATERIAL ALLOY POWDERS WITH SPS

SUMMARY

Ti-6Al4V alloys are ideal bio-materials for properties such as high tensile and fatigue strength, low elasticity modules compared to other bio-materials, chemical inertness, ease of production with conventional methods such as forging casting and sintering and being the most widely investigated Ti alloy.. The microstructure of the Ti-6Al-4V alloys can be either lamellar or equiaxed according to the process route. The phase type and composition of the alloy is the main contributor to the mechanical properties.

In present work, pre-alloyed Ti-6Al-4V alloys were sintered with spark plasma sintering method. The necessity for investigating novel production techniques which will improve the already excellent final properties of Ti-6Al-4V, is increasing in order to meet the high standard demands of bio-medical and aviation industries. For that purpose, various specimens were spark plasma sintered under 50MPa of uniaxial mechanical pressure, 70 °C/minute heating rate, with 1 to 15 minutes of sintering time and 800 to 1100 °C of sintering temperature from pre-alloyed Ti-6Al-4V powders. The densities, the micro-hardnesses and tensile strengths of the specimens were measured. The phases and microstructures of the specimens were investigated using an optical microscope and XRD analysis technique. With these data, an understanding of correlation between sintering parameters and the final alloy properties and grain growth and phase transformation mechanisms were developed.

In the experimental studies specimens were sintered at temperatures ranging from 800-1100 °C and sintering times from 1 to 15 minutes. Pre-alloyed powders were sintered with SPS method and after sintering they were sand blast, cut, polished and etched. The microstructures of the specimens were observed and photographed with an optical microscope before their micro-hardness, tensile strengths and densities were measured. Additionally the phases were analyzed by the XRD method. Hence

enough data was obtained to investigate connections between production parameters and final mechanical and micro-structural properties.

The specimens sintered at 800 and 900 °C had 350 HV hardness, % 99,3 relative density, 1005 MPa tensile strength, 952 MPa yield strength and transformed equiaxed microstructures. Because sintering mechanisms were not activated at 800 °C, sintering was not complete and density and mechanical features remained low. Specimens sintered at 1000 and 1100 °C had 361 HV hardness, % 99,5 relative strength, 1006 MPa tensile strength, 896 MPa yield strength and lamellar microstructures with extensive grain growth.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Titanyum yerkabuğunda % 0,6 oranıyla, alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en çok bulunan metaldir. Periyodik tabloda geçiş metalleri bölümünde yer alır ve 4B Grubu'ndadır. Doğadaki en önemli mineral formları ilimenit (FeTiO_3) ve rutildir (TiO_2) [1]. Demirdışı hafif metal olarak sınıflandırılan titanyumun, çok yaygın olarak bulunmasına rağmen, çok nadir olarak yüksek konsantrasyonda cevher olarak rastlanması ve üretiminin zor olması titanyumu pahalılaştırmaktadır [2].

Ti, ilk olarak 1790 yılında İngiltere'de ilimenit mineralinin içinde keşfedilmiştir. İlimenitten mıknatısla demir içeren kısımlar ayrıldıktan sonra, hidroklorik asitle yıkamanın ardından bu yeni elementin ilk oksitleri üretilmiştir. Ama Ti'a adını veren keşif dört sene sonra İngiltere'deki keşiften bağımsız olarak Almanya'da, Macaristan'dan alınan rutil mineraliyle gerçekleşmiştir. Rutilin içindeki yeni elemente oksit formunun kararlılığından ve oksidin metali "sıkıca tutmasından" dolayı titanyum adı verilmiştir [2]. İlerleyen senelerde, TiCl_4 üzerinden metalik titanyum üretilmeye çalışılmıştır, fakat titanyumun oksijen ve nitrojene olan yüksek afinitesi yüzünden bu yöntemde uzun yıllar başarı sağlanamamıştır [1].

İlk metalik Ti üretimi Matthew Albert Hunter tarafından 1910 yılında TiCl_4 'ün çelik bir kasada sodyumla indirgenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Fakat üretilen metalin miktarı kilogramlar mertebesini geçememiştir. Ancak, 1932'de Wilhelm Kroll, TiCl_4 'ü kalsiyum ile indirgeyip yüksek miktarda metalik Ti üretebilmiştir. Kroll Prosesi, indirgeyicinin Ca'dan Mg'a değiştirilmesiyle ticari anlam kazanmıştır ve günümüzde de kullanılan ana üretim yöntemi olmuştur [2]. Prosesin ana adımları, rutilin klorinasyonu, TiCl_4 'ün destilasyonu, TiCl_4 'ün Mg ile redüksiyonu, titanyum süngerinin rafinasyonu ve ergitme işlemi için köpüğün öğütülmesi olarak sayılabilir [1]. Kroll Prosesi kesikli bir procestir ve yerini alacak sürekli bir proses daha bulunamamıştır [2]. Kroll Prosesi'yle üretilen metalik sünger, vakum ark fırınlarında ergitilip, alaşımlanır ve ingot halinde dökülür [1]. İngotlardan, dövme, ekstrüzyon, haddeleme, döküm ve toz metalurjisi ile istenilen şekilde nihai veya ara ürünler elde edilir [3].

Ti, yüksek korozyon dayanımı, yüksek spesifik mukavemeti ve alaşım özelliklerine göre 530 ila 590 °C'ye varan sıcaklıklarda kullanılabilme özellikleriyle öne çıkan bir metaldir. Çizelge 1, yüksek safiyetteki Ti'un özelliklerini göstermektedir. Ti'un özgül ağırlığı, çeliklerin veya nikel bazlı süperalaşımların %60'ı kadardır. Mukavemeti östenitik veya ferritik paslanmaz çeliklerden daha yüksektir. Süperalaşımlarla rekabet edecek fiyata sahipken, çeliklerden daha pahalıdır. Vücut ortamındaki korozyon dayanımı paslanmaz çeliklerden daha yüksektir [3]. Bu özellikler de havacılık, medikal ve kimya sektöründeki geniş kullanımının temelini oluşturmaktadır [2].

Çizelge 1.1 : %99,9 safiyetteki çok kristalli α -Ti alaşımının oda sıcaklığındaki özellikleri [2]

Özellik	Değer
Yapısı	Mg
Pearson Sembolü	hP2
Uzay Grubu	P63/mmc (194)
Dönüşüm Sıcaklığı	882 °C
Latis Parametreleri	a=0.295 nm c=0.468 nm c/a=1.587
Yoğunluk	4,53 g/cm ³
Elastik Modülü	115 GPa
Shear Modülü	44 GPa
Poison Oranı	0.33

Ti'un en başta gelen iki kullanım alanı havacılık sektöründeki gövde ve motor parçalarıdır. Jet motorlarında ağırlıkça ortalama %25 oranında Ti alaşımı kullanılır. Kimya ve enerji sektöründe korozyona dayanıklı malzeme olarak, boru ve reaktörlerde kullanılır. Diğer önemli bir kullanım sahası ise biyo-medikal sektördür. Saat, bisiklet, golf sopası ve mücevher gibi tüketim mallarında artan bir kullanıma sahiptir. Otomotiv sektöründe ise çok özel yarış araçları dışında geniş bir talep yoktur. Kitle üretimle üretilen araçlarda çok özel valfler dışında sınırlı bir kullanımı vardır, çünkü alaşımın işlenmeden önceki ham fiyatı bile otomobil üreticilerinin işlenmiş ürün için belirledikleri maksimum maliyet sınırlarını aşmaktadır [1].

Ti alaşımları arasında en yaygın kullanıma sahip olanı Ti-6Al-4V alaşımıdır. Ti-6Al-4V üretimi dünyadaki Ti üretiminin %50'sini oluşturur ve üretilen miktarın %80'i havacılık endüstrisinde, %3'lük ufak bir kısmı ise biyo-medikal sektörde kullanılır [4]. 1950'lerde Amerika'da geliştirilen alaşımın en önemli iki özelliği bütün kimyasal ve mekanik özelliklerin dengeli bir biçimde optimize edilmiş olması ve

diğer Ti alaşımlarına oranla üzerinde en çok çalışılmış, en çok test edilmiş ve geliştirilmiş alaşım olmasıdır [3]. Yüksek akma ve yorulma dayanımı ile insan kemiğın elastik modülüne yakın olması nedeniyle de biyo-malzeme uygulamalarına çok uygundur [1].

Ti-6Al-4V alaşımları α -Ti alaşımlarına benzer olarak döküm, dövme ve haddeleme yöntemleriyle şekillendirilebilir [1]. Bu üretim yöntemlerinin yanı sıra toz metalurjisi ile de üretilebilirler. Ti-6Al-4V alaşım tozları %90'lık bir oranla toz metalurjisinde en yaygın kullanılan tozlardır. Sıcak izostatik presleme, soğuk izostatik presleme, atmosferik fırında sinterleme ve spark plazma sinterleme toz metalurjisinde uygulanabilecek başlıca sinterleme yöntemleridir [3]. Elektrik alan yardımıyla sinterleme yapılan bir teknik olan spark plazma sinterleme yönteminde, basınç, direnç etkisiyle hızla ısınma ve elektrik alan etkisiyle daha iyi kompaktanma sağlanır. Spark plazma prosesiyle çok kısa sürede, düşük sinterleme sıcaklıklarında, daha az proses adımı ve katkı maddesiyle çok yüksek yoğunluklara ulaşılır. Sinterleme esnasında plazma oluşumuyla ilgili olgular řu an için tam olarak açıklığa kavuşturulmamış olsa da, çok özel yüzey ve ara yüzey etkileşimleri gözlenmiştir. Bu etkiler bilinen yüzey etkilerinin yanı sıra, sinterleme esnasında iyon difüzyonu ve yüzeydeki oksit tabakasının kırılmasını da gündeme getirir ve böylece çok rafine nihai ürünler elde edilir. Devam eden çalışmalarda hala bu etkileri tam olarak açıklamak için uğraşılmaktadır [5].

Mevcut çalışmanın amacı, spark plazma sinterleme yöntemiyle en az 1000 MPa çekme dayanımına sahip, dubleks mikroyapıda, biyo-malzeme amaçlı Ti-6Al-4V alaşımlarının sinterleme parametrelerinin belirlenmesi ve bu parametrelere bağlı özelliklerin karakterizasyonunun yapılmasıdır. Elde edilen numunelerin yoğunlukları, sertlikleri, çekme dayanımı belirlenerek değişen sinterleme parametrelerinin nihai özelliklere etkisi irdelenmiştir. Numunelerin fazları XRD tekniği, mikroyapıları ise SEM ve optik mikroskop yöntemi ile incelenmiştir.

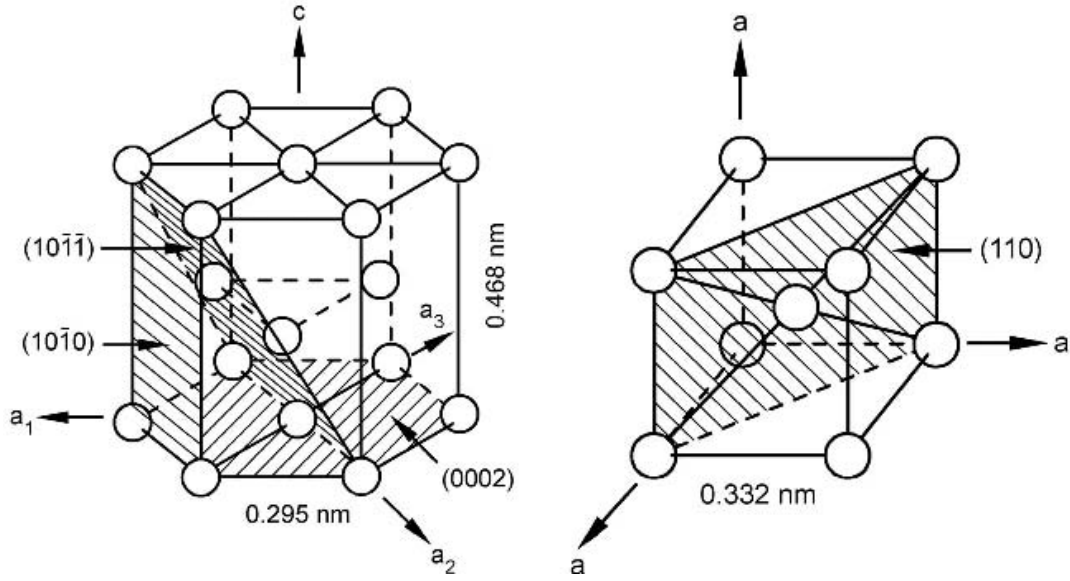
2. TEORİK İNCELEME

Ti-6Al-4V alaşımlarının SPS sistemiyle üretimi için alaşımların kristal ve faz yapıları, sınıflandırılması ve üretim yöntemleri, incelenmesi şarttır. Üretim yöntemleri başlığı altında da genel üretim yöntemleri ve özel olarak sinterleme, sinterleme mekanizmaları ve SPS sistemi hakkında bilgi edinmek gerekir. Böylece SPS ile üretimin avantajları, hangi üretim adımlarını kapsadığı daha iyi anlaşılır.

2.1 Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Kristal Yapısı

Birçok metalde olduğu gibi Ti da çeşitli kristal yapılarda kristalleşebilir. Her bir yapı belirli sıcaklık aralıklarında kararlıdır. Bir kristal yapıdan diğer bir kristal yapıya dönüşüme allotropik dönüşüm ve bu dönüşümün gerçekleştiği sıcaklığa da dönüşüm sıcaklığı denir [2]. Söz konusu dönüşüm saf Ti'da 882 °C'de gerçekleşir. Alaşımdaki yeralan ve arayer empüritelerinin miktarı dönüşüm sıcaklığını etkileyebilir. Dönüşüm sıcaklığına ulaşıldığında düşük sıcaklıklarda kararlı olan hegzagonal sıkı paket yapıya sahip α fazından hacim merkez kübik yapıya sahip olan β fazına dönüşüm gerçekleşir [1]. İki farklı kristal yapının varlığı ve gerçekleşen faz dönüşümleri, Ti alaşımlarının birçok nihai özelliğini belirleyen temel metalurjik olgudur [2].

Saf titanyumda, hegzagonal sıkı paket yapıdaki α fazının latis parametreleri $a=0,295\text{nm}$ ve $c=0,468\text{nm}$ ve c/a değeri de 1,587'dir. Görüldüğü gibi α -Ti'a ait c/a değeri 1,633 olan ideal değerden daha düşüktür. Sıkı paket düzlemi $\{0001\}$ ve sıkı paket yönü de $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 'dir. Hacim merkez kübik yapıya sahip β fazının latis parametresi $a=0,332\text{nm}$ ve sıkı paket düzlemi $\{110\}$ ve sıkı paket yönü 4 tane olan $\langle 111 \rangle$ yönleridir (Şekil 2.1) [1]. Plastik deformasyon ve difüzyon özellikleri kristal yapıyla yakından ilişkilidir. HSP yapısı özellikle mekanik özellikler bakımından anizotrop bir davranış sergiler [2].



Şekil 2.1: Sırasıyla α ve β fazlarına ait birim hücreler [1]

2.1.1 Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Plastik ve Elastik Davranışları

Plastik deformasyon bir kristalle bulunan kayma düzlemi ve bu düzlemlerdeki kayma yönlerinin sayısı ile yakından alakalıdır. HSP yapıda plastik deformasyon HMK yapıya göre daha zordur. Bu olgu, β fazına oranla, α fazında görülen sınırlı plastik deformasyonu açıklar. HSP yapıda $1 \times 3 = 3$ tane kayma sistemi varken, HMK yapıda $2 \times 6 = 12$ tane kayma düzlemi vardır. Kayma sistemi sayısı kayma yönü sayısı ve kayma düzlemi sayısının çarpımıdır. Bir kayma düzlemi ne kadar yoğunsa dislokasyonlar o düzlemde o kadar kolay ilerler. HSP yapıya ait sıkı paket düzleminde atomik yoğunluk %93'ken, HMK yapının sıkı paket düzleminde %83'tür. HSP yapıdaki sıkı paket düzlemin daha yoğun olması sıkı paket düzleminde kaymanın daha kolay olacağını gerektirse de durum gerçekte böyle değildir. HSP yapıda sıkı paket düzlemindeki atomlarının arasındaki uzaklık daha fazladır. HSP yapıda $b_{\min} = 1 - a$ kadarken HMK yapıda $b_{\min} = 0,87 - a$ uzunluğundadır ve a değeri söz konusu yapıdaki latis parametresinin değeridir. Bu bilgi ışığında HMK yapıda dislokasyonların ilerlemesi daha kolaydır ve bu fazın mukavemeti daha düşüktür [2].

HSP kristal yapının idealin altındaki c/a değeri kristallin yanal düzlemlerinin bir birinden daha uzakta olması anlamına gelir. Böylece yanal düzlemlerin paketleme yoğunluğu artarken taban prizmalarının yoğunluğu azalır ve taban düzlemleri yerine yanal düzlemlerde kayma da mümkün olur. Yanal ve taban düzlemlerin 3'er kayma sistemi bulunur fakat her düzlemde bunlardan sadece 2 tanesi bağımsızdır. Sonuç olarak 4 bağımsız kayma sisteminden bahsedebiliriz. Von Mises kriterine göre, bir

kristalde homojen deformasyon için en az 5 tane farklı kayma sistemi bulunmalıdır. Ti'da görülen sınırlı akma davranışı ve deformasyona karşı direnç bu özellikten gelmektedir. Sınırlı akma davranışı ikizcil kayma sistemleri ve ikizlenme mekanizmalarıyla gerçekleşir. Ti alaşımlarında deformasyondan bahsederken değinilmesi gereken bir diğer nokta ise anizotropi kavramıdır. Kristal yapıdaki kayma sistemlerinin özelliklerinden dolayı kristal yönüne göre yatay ve dikey deformasyon değerleri farklıdır [2].

HSP kristal yapısı Ti'un elastik özellikleri üstünde de metale özgü davranışlar oluşmasına sebep olur. Elastik özellikleri c eksenine olan açıya göre farklılık gösterir. C eksenine dik bir yük uygulandığında elastisite modülü daha düşüktür (100 GPa), yük paralel uygulandığında daha yüksektir (145 GPa). HMK kristal yapısının elastisite modülü ise metastabil alaşımlarda yapılan araştırmalara göre HSP yapıya göre daha düşüktür. Çünkü β fazını kararlı kılan aşım elementleri kristal yapının bağlarını zayıflatmaktadır. β fazındaki alaşımların elastisite modülü uygulanan ısı işleme göre 70 ile 100 GPa arasında değişmektedir [1]. Ti ve alaşımları üretim yöntemleri gereği genelde çok tekstürlü bir yapıda olduğundan nihai ürünlerde anizotropi ölçülemeyecek kadar düşüktür [2].

2.1.2 Deformasyon Modları

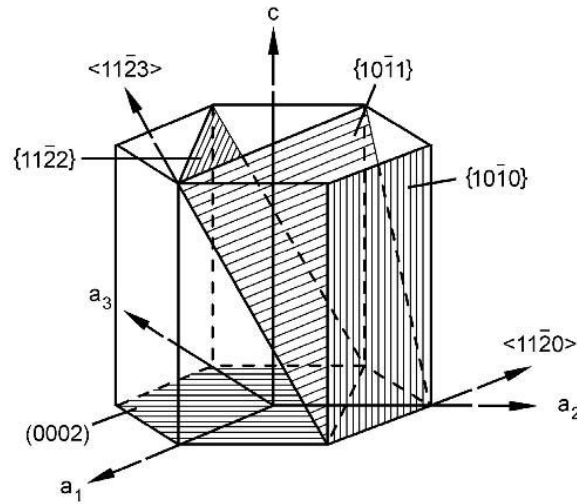
α -Ti'un oda sıcaklığındaki akma özellikleri ikizlenme ve konvansiyonel kayma sistemlerine dayanır. İkizlenme saf ve α Ti alaşımları için önemli bir mekanizma olsa da $\alpha+\beta$ fazındaki alaşımlarında ikizlenme etkisi kaybolur. $\alpha+\beta$ fazına sahip alaşımlarda ikizlenme etkin olmamasına rağmen faz boyutları küçük olduğu için akıcı bir davranış görülmeye devam edilir. β fazındaki alaşımlarda ikizlenme sadece tek fazlı alaşımlarda mümkündür. $\alpha+\beta$ yapısı görülmeye başlandıkça ikizlenme etkisini yitirir [1].

Kayma modları incelendiğinde a yönünde Burgers vektörüne sahip düzlemler sırasıyla 2 tane olan taban düzlemleri, (0002), 3 tane olan yanal düzlemler, $\{10\bar{1}0\}$, ve sayısı 6 olan prizma düzlemleridir, $\{10\bar{1}1\}$. Olası kayma yönleriyle beraber toplamda 12 tane farklı kayma sistemi vardır (Çizelge 2.1). Fakat 12 olan kayma düzlemi sayısı 4'e indirilebilir çünkü $\{10\bar{1}1\}$ düzlemi aslında 45° açıyla duran bir kristalin taban düzlemdir ve (0002) ve $\{10\bar{1}0\}$ düzleminde gerçekleşen kayma olaylarının toplamı bu düzlemdeki kayma olaylarıyla aynıdır. Plastik deformasyonun

mümkün olması için Von Mises kriterindeki 5. kayma sistemi ya c eksenine paralel tabana dik ya da c+a şeklinde bir Burgers vektörüne sahip olmalı. Von Mises kriteri doğru olsun veya olmasın c eksenine paralel bir yük uygulandığında bazı ikincil kayma sistemlerinin aktive olduğu bilinmelidir. Bu bağlamda c veya a eksenlerine paralel Burgers vektörlerinin Schmidt faktörü sıfır olduğu için mutlaka c eksenine paralel yüklerde c+a yapısında bir Burgers vektörüne sahip kayma sistemi harekete geçmelidir. Bu sistemin bulunabileceği tek yer Çizelge 2,1'de 4 numarada gösterilen $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ kayma yönüne sahip $\{11\bar{2}2\}$ düzlemidir (Şekil 2.2). Bu düzlemde a tipi Burgers vektörünün açısı çok küçüktür, bu nedenle c+a vektörünün harekete geçmesi için daha zordur. Tekstürsüz çok kristalli alaşımlarda c eksenini boyunca kaymanın daha zor olması da bu şekilde açıklanabilir [1].

Çizelge 2.1 : HSP yapıdaki α -Ti kayma sistemleri [1]

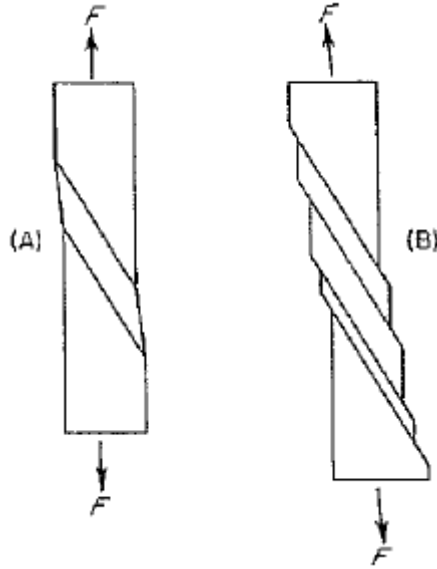
	Burgers Vektörü Türü	Kayma Yönü	Kayma Düzlemi	Kayma Sistemi Sayısı	Bağımsız Kayma Düzlemi Sayısı
1	a	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	(0002)	3	2
2	a	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{10\bar{1}0\}$	3	2
3	a	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{10\bar{1}1\}$	6	4
4	c+a	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\{10\bar{2}2\}$	6	5



Şekil 2.2 : HSP yapıdaki α -Ti'daki kayma yönleri ve kayma düzlemleri [1]

İkizlenme özellikle düşük sıcaklıklarda ve Burgers vektörüne dik yönde deformasyon uygulandığında önemli bir mekanizma haline gelir. İkizlenme sırasında baskı altında c ekseninin boyu kısalır çekme esnasında ise c ekseninin boyu uzar (Şekil 2.3). Al ve

O gibi arayer atomları arttıkça ikizlenmenin etkisi azalır çünkü bu atomlar ana ikizlenme düzlemleri olan $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$ ve $\{11\bar{2}2\}$ düzlemlerini kilitleyler. İkizlenme arayer atomlarının yüksek olduğu alaşımlarda ikincil bir deformasyon mekanizmasıdır [1].



Şekil 2.3 : İkizlenme sırasında kristalde gerçekleşen şekil değişimi [6]

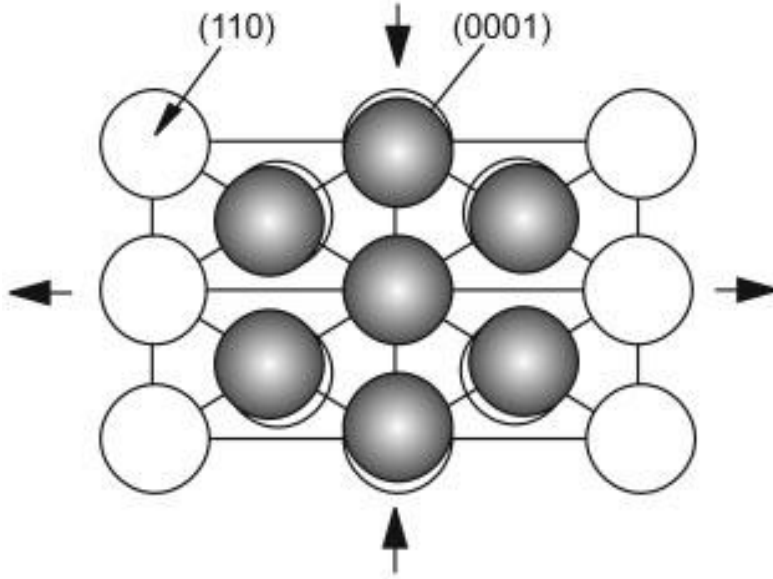
2.2 Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Fazları

Ti alaşımlarında HMK kristal yapısına sahip β fazında HSP kristal yapıdaki α fazına dönüşümü soğutma hızına ve alaşım bileşimine bağlı olarak martenzitik dönüşüm ve difüzyon kontrollü çekirdeklenme ve ardından gerçekleşen tane büyümesi olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Dönüşüm esnasında HMK yapı, kendisinden farklı yöne sahip 12 tane HSP kristaline dönüşebilir. Hem martenzitik hem de difüzyona bağlı dönüşümler Burgers ilişkisine uymaktadır [1].

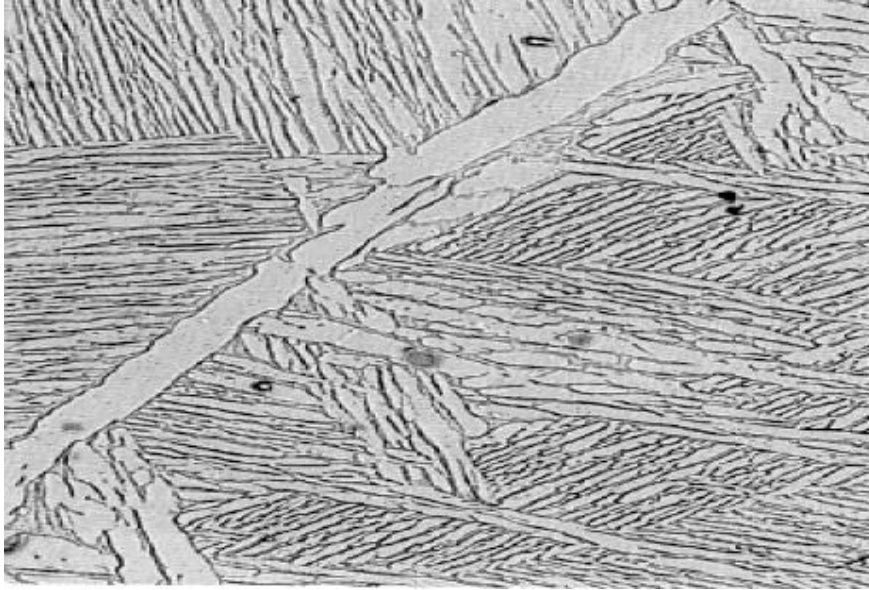
2.2.1 β/α Dönüşümü

Soğuma sırasında β dönüşüm sıcaklığının altına inilince HMK yapıdaki β fazının sıkı paket düzlemi olan $\{111\}$, α fazında görülen HSP yapının taban düzlemine dönüşür. Taban düzlemi HMK yapıdaki sıkı paket düzlemindeki atomların arasındaki uzaklıktan daha büyük olduğu için dönüşüm sırasında ufak da olsa atomik distorsiyon oluşur (Şekil 2.4). Bu olay c ekseninde çekilmeye sebep olur ve c/a değeri idealin altına düşer. Makroskopik olarak soğutma ve faz dönüşümleri esnasında hacim değişimi gözlemlenebilir. Burgers ilişkisi olarak adlandırılan bu olgu

aynı zamanda Ti ve alaşımlarının karakteristik lameller mikroyapısını oluşturur (Şekil 2.5) [1].



Şekil 2.4 : Burgers etkisine göre β/α dönüşümü [2]

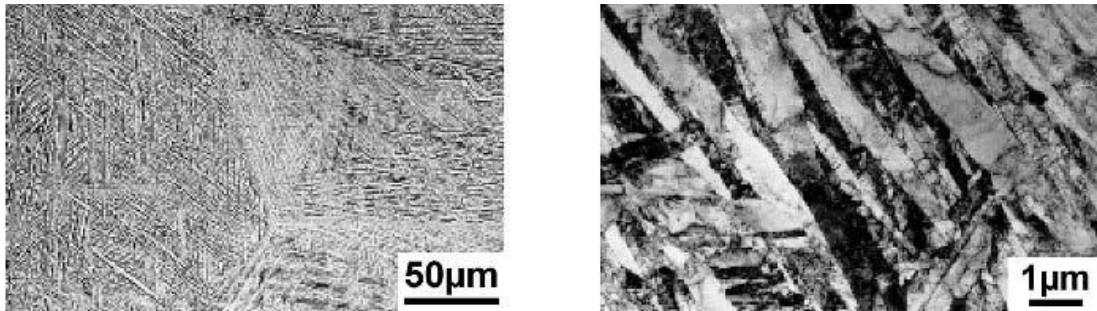


Şekil 2.5 : Ti-6Al-4V alaşımlarının karakteristik lameller mikroyapısı [2]

2.2.1.1 Martenzitik Dönüşüm Mekanizmasıyla Gerçekleşen β/α Dönüşümleri

Martenzitik dönüşüm, tıpkı kaymada olduğu gibi atomların toplu ve homojen olarak hareket etmesiyle gerçekleşen HMK yapıdan HSP yapıya dönüşümünü ifade eder. Dönüşüme uğrayan kısım genelde plaka veya birçok Ti alaşımına tam ifadesiyle disk şeklindedir. Oluşan kayma β fazındayken $[111]$ yönü ve $(11-2)$ yönünde, α fazında

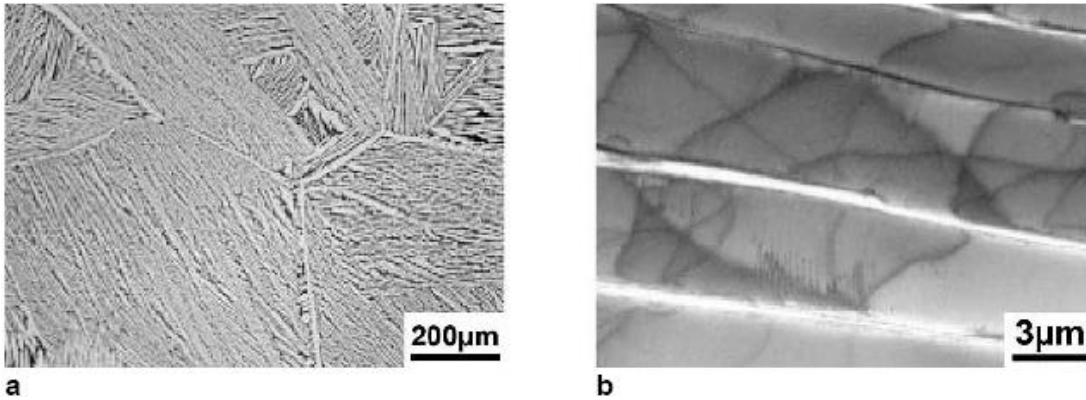
ise $[2\bar{1}\bar{1}3]$ yönünde (2112) düzlemindeki $[2\bar{1}\bar{1}3]$ yönünde ve $(\bar{1}011)$ düzlemi üstünde de $[2\bar{1}\bar{1}3]$ yönünde gerçekleşir. Oluşan bu martenzite α' adı verilir ve morfolojisinde yoğun bir lameller martenzit yapısı gözlenir. Yoğun martenzit dönüşümü saf Ti'da veya çok düşük alaşım elementi içeren yapılarda görülür ve mikroyapı birbiriyle aynı Burgers vektörüne sahip paralel α lamellerinde oluşur. Lameller martenzit ise alaşım oranı yüksek alaşımlarda birbiriyle farklı yönde Burgers vektörüne sahip birbiriyle iç içe girmiş ve çok yakın konumlarda bulunan lameller α kümeleri şeklinde görülür (Şekil 2.6). Martenzit yapılarında dislokasyon yoğunluğu çok yüksektir ve ikizlenmeler görülebilir. Bunlara ek olarak, α' martenziti β yapıcı elementler bakımından aşırı doygun olduğundan, $\alpha+\beta$ bölgesinde yapılacak bir ısıl işlem sonrası β fazı ya inkoherent taneler halinde dislokasyonların etrafında veya plakalar halinde tane sınırlarında çöker. Alaşım elementi miktarı arttıkça martenzit yapının kristali distorsiyona uğrar ve simetrisini kaybederek ortorombik bir şekle yaklaşır. Bu yapı α'' şeklinde gösterilir. Martenzitik dönüşümleri alaşım elementi miktarıyla ilintili olduğu görülmektedir. Martenzit başlangıç sıcaklığını aşağı çekenler olduğu gibi yükseltenler de vardır. Sıcaklığı aşağı çeken elementlerin en önemlisi Mo'dur. Diğer alaşım elementlerinin Mo benzeri etkileri $[Mo]_{eş.} = [Mo] + 0,2 [Ta] + 0,28 [Nb] + 0,4 [W] + 0,67 [V] + 1,25 [Cr] + 1,25 [Ni] + 1,7 [Mn] + 1,7 [Co] + 2,5 [Fe]$ formülüyle hesaplanır ve Mo eşdeğeri olarak ifade edilir. Oda sıcaklığına çekmek için gereken $[Mo]_{eş}$ değeri de 10'dur. Martenzit başlangıç sıcaklığını yükselten Al ve benzeri etkiyi gösteren elementlerin eşdeğer formülü ise $[Al]_{eş.} = [Al] + 0,17 [Zr] + 0,33 [Sn] + 10 [O]$ şeklindedir [1].



Şekil 2.6 : Ti-6Al-4V alaşımının lameller martenzit yapısının solda optik mikroskop sağda ise taramalı elektron mikroskop görüntüleri [1]

2.2.1.2 Çekirdeklenme ve Difüzyona Bağlı Gerçekleşen β/α Dönüşümleri

Ti β faz bölgesinden $\alpha+\beta$ bölgesine yeterince düşük soğutma hızlarında soğutulursa, β fazının tane sınırlarında, β fazına göre inkoherent α fazı çekirdeklenmeye ve tane sınırlarında sürekli bir α tabakası oluşmaya başlar. Soğutmaya ilerledikçe yeni α taneleri, ya tane sınırlarında oluşmuş sürekli α tabakası veya β tane sınırları üzerinde çekirdeklenir ve böylece α fazı, β fazı içine birbirine paralel plakalar halinde ilerler. Bu plakalar aynı Burgers vektörüne sahiptir ve farklı Burgers vektörüne sahip ve farklı düzlemlerden büyümeye başlamış α plakalarına ulaşana kadar tanenin içindeki β fazına doğru büyümeye devam ederler. Plakaların oluşumu Burgers ilişkisine sadıktır. $(110)\beta // (0002)\alpha$ düzlemleri ve $[1\bar{1}1]\beta // [11\bar{2}]\alpha$ yönlerinin dönüşümü gerçekleşir. Oluşan yeni kristallerin sıkı paket düzlemleri birbirine paraleldir fakat kristalin doğrultusu sıkı paket yönüne göre değişik yönlerde olabilir. Bir diğer deyişle çekirdeklenme büyüme yönü bakımından homojen bir davranış göstermez [1]. Ortak sıkı paket düzleminde atomik eşleşme daha fazla olduğu için α fazı dikey yönde yavaş büyürken yatayda daha hızlı büyür. Böylece plakalar halinde büyüme gerçekleşir [3]. Sonuç olarak β fazından oluşan matrisin içinde çeşitli yönlerde büyümüş α plakaları içeren bir mikroyapı oluşur. Yanlış olsa da matris kısmına da genelde β plakaları adı verilir. Genel olarak mikroyapı lameller veya Widmanstätten yapısı olarak isimlendirilir ve sepet örgüsü şeklindedir (Şekil 2.7) [1].



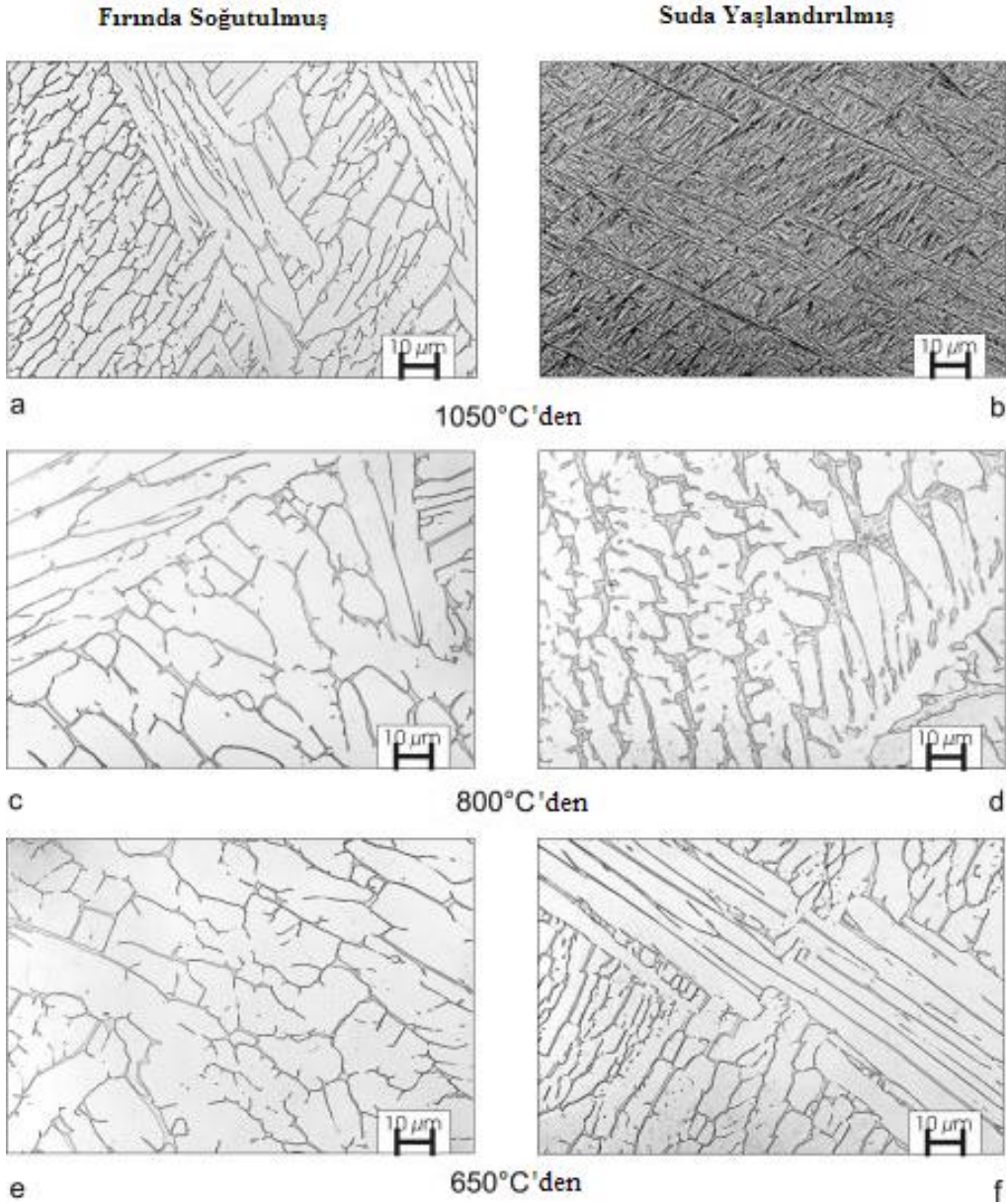
Şekil 2.7 : Ti-6Al-4V alaşımına ait lameller mikroyapının a) optik mikroskop b) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri [1]

Artan soğutma hızıyla beraber α plakalarının boyu ve kalınlıkları azalır. β faz sınırında çekirdeklenen α faz tanecikleri artan soğutma hızıyla beraber tane sınırının tamamını dolduramaz hale gelir ve oluşan elastik gerilmelerden dolayı α fazı paralel plakalar olarak büyümek yerine, soğutma hızına bağlı olarak giderek artan bir açıyla

β fazının içine ilerlemeye başlar. Özellikle difüzyonu yavaş olan β yapıcı alaşım elementlerinin oranı arttıkça sepet örgüsü şeklindeki yapıya daha sık rastlanır [1].

2.2.2 Faz Yapıları ve Faz Diyagramları

Ti'un faz oluşumu ve faz yapısı ile ilgili bilinmesi gereken ilk özellik arzu edilen alaşımın kimyasal birleşimi seçildikten sonra mikroyapı ısı ve mekanik işlemlerin bileşimiyle oluşturulur. Saf ve α Ti alaşımlarında ancak tane boyuyla alakalı ufak mikroyapı modifikasyonları uygulanabilirken, geriye kalan diğer Ti alaşımlarında α ve β fazları arasında veya fazların içinde gerçekleşen ısı dönüşümlere bağlı olarak birçok mikroyapı kombinasyonu elde edilebilir [3]. Uygulanabilecek işlemler arasında ısı işlem, soğuk deformasyon, yeniden kristallendirme ısı işlemi, yaşlandırma ve tavlama sayılabilir. Termomekanik işlemlerin en önemli odak noktası β faz bölgesini $\alpha+\beta$ faz bölgesinden ayıran β dönüşüm sıcaklığıdır. Lameller mikroyapı β faz bölgesinden basitçe bir soğutmayla oluşturulabilir. Soğuma sırasında α lamelleri β taneleri içine doğru büyür. Soğutma hızı lamellerin ince veya kaba olmasında etkili olur. Su verme ile soğutma yapılırsa, çok ince yapıda iğne şeklinde martenzitik bir mikroyapı oluşur (Şekil 2.8). Çeliklerinin aksine kristal distorsiyonu çok az olduğu için su verme sırasındaki sertlik artışı çok düşüktür. Soğuma sırasında fazların kimyasal yapısı da değişir. Difüzyonu zor olan V gibi elementlerin oranı β fazında zenginleşir. Oluşan kimyasal segregasyondan dolayı β fazında β yapıcı elementlerin oranı yükselir ve bu faz oda sıcaklığında da stabil hale gelir [2].



Şekil 2.8 : Ti-6Al-4V alaşımının 800, 650 ve 1000 °C'den, suda soğutulması ve fırında yavaş soğutulması sırasında oluşan mikroyapılar. a) Lameller $\alpha+\beta$ b) $\alpha'+\beta$ martenzit yapısı c) Eşeksenli α ve taneler arasında β d) Primer α ve $\alpha'+\beta$ e) Eşeksenli α ve taneler arasında β f) $\alpha+\beta$ [2]

Lameller yapıların aksine eş eksenli yapılar yeniden kristallenmenin ürünüdür. Bu yüzden alaşım $\alpha+\beta$ faz bölgesinde yeterince deformasyona tabi tutulmalı. Takip eden $\alpha+\beta$ bölgesinden yapılacak ısı işlemlerden ve yeniden kristallendirmenin sonunda eş eksenli yapı elde edilebilir. Isıl işleme devam edilirse tane büyümesi ile birlikte taneler daha kaba hale gelir. Isıl işlem sıcaklığı nihai mikroyapıdaki α fazı oranını belirler. Eğer ısı işlem β dönüşüm sıcaklığının hemen altındaysa lameller matris içinde dağılmış eşeksenli α mikroyapısı bir arada görülür [2].

Ti alaşımlarında α ve β fazlarının alışla gelmiş formlarının dışında, yapısal olarak değişime uğramış ikincil α ve β geçiş fazları ile intermetalik fazlar da oluşabilir. Bunlar, kimyasal olarak Ti_3Al olarak ifade edilen α_2 ve ortorombik yapıdaki ω fazlarıdır. ω fazının oluşumu bu günkü üretim teknikleriyle önlenirse de α_2 fazının oluşumu sebep olduğu lokal stres yoğunlaşması ve korozyon çatlakları oluşumuyla büyük bir sorundur. Faz dönüşümleri difüzyon kontrollü veya difüzyonsuz oluşabilir. Difüzyonsuz hızlı dönüşümler gerçekleştiğinde, oda sıcaklığında dengede olmayan fazlar varlıklarını sürdürebilir [3].

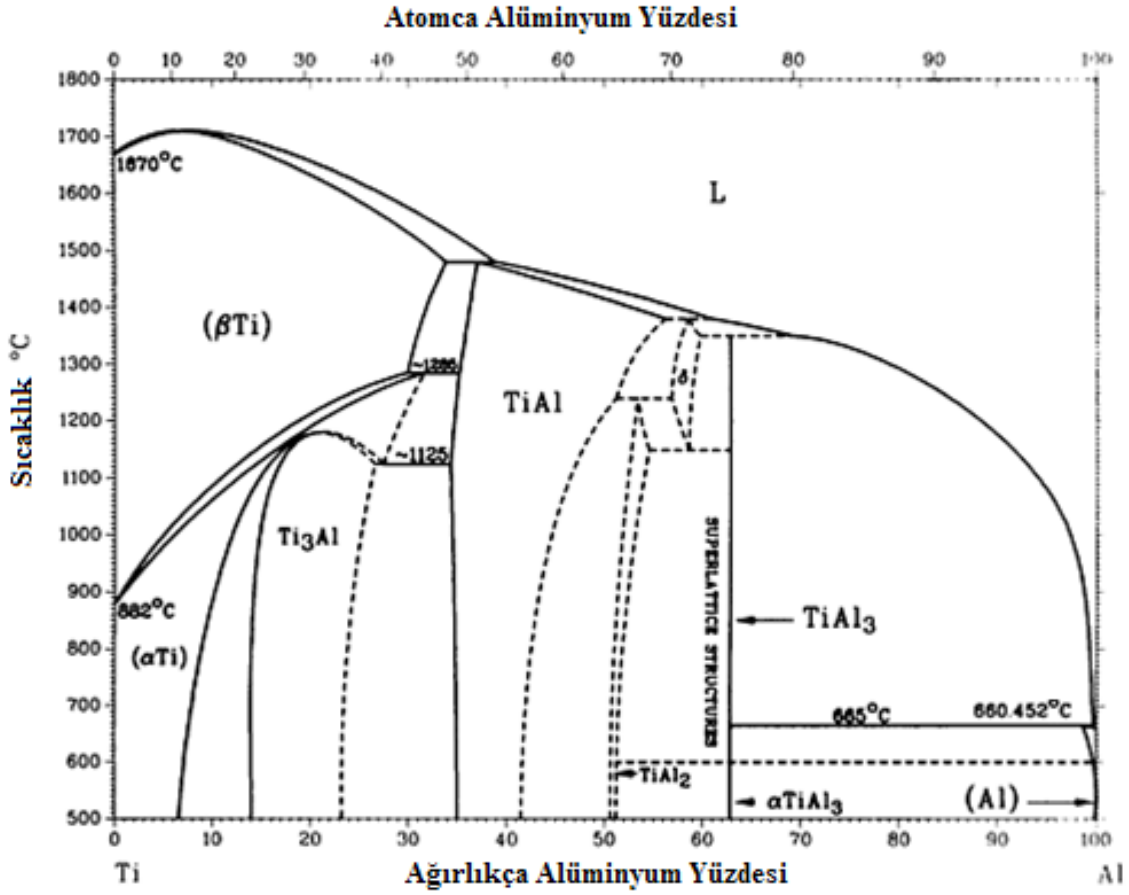
Mikroyapı mekanik özellikleri temelden etkileyen bir olgudur. Çizelge 2,2’de bu bazı malzeme özelliklerinin mikroyapıya göre değişimi görülmektedir. İnce taneli mikroyapılar mukavemet ve akıcılığı arttırırken yorulma çatlakları oluşumunu geciktirir ve süperplastik deformasyon için önşart teşkil eder. Kaba taneli mikroyapılar ise yorulma çatlakları ilerlemesini geciktirir ve sürünme dayanımını arttırır. Eşeksenli mikroyapılar genelde daha iyi süneklik ve yorulma dayanımı özelliklerine sahipken, lameller yapıdaki alaşımlar ise daha iyi çekme dayanımı, sürünme ve yorulma çatlakları ilerlemesi özelliklerine sahiptir. Çift yapıli mikroyapı bu özellikleri ikisini de birleştiren dengeli bir yapıdır [2].

Çizelge 2.2 : Titanyum ve alaşımlarında mikroyapının bazı özelliklere etkisi [2]

Özellik	Lameller	Eşeksenli	İnce Taneli	Kaba taneli
Elastik Modül	/	+/-	/	/
Mukavemet	-	+	+	-
Süneklik	-	+	+	-
Çekme Dayanımı	+	-	-	+
Yorulma Çatlakları Oluşumu	-	+	+	-
Yorulma Çatlakları İlerlemesi	+	-	-	+
Sürünme Dayanımı	+	-	-	+
Süperplastisite	-	+	+	-
Oksidasyon Özellikleri	+	-	+	-

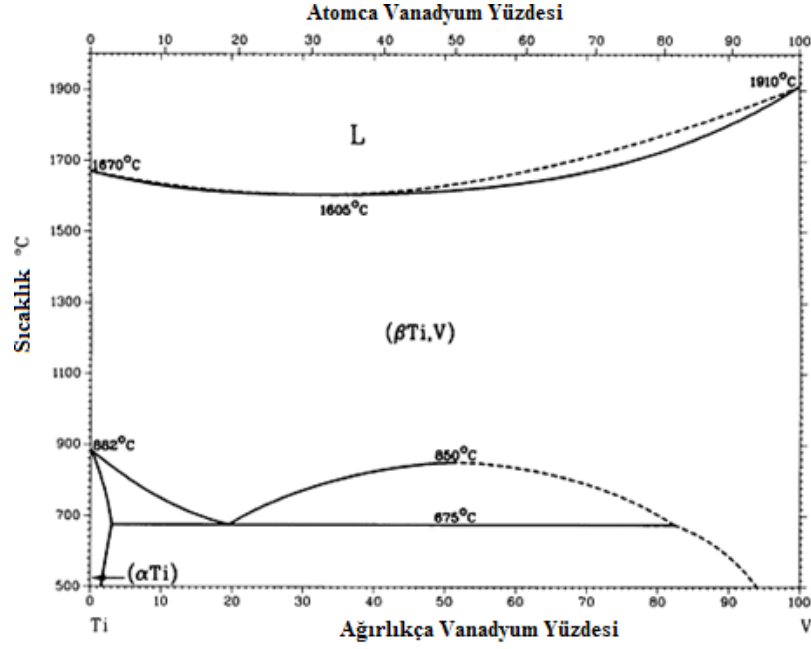
Endüstriyel Ti alaşımlarının faz diyagramlarında üç önemli bölge vardır. Bunlar, α faz bölgesi, $\alpha+\beta$ faz bölgesi ve β bölgesidir. Örneğin en önemli faz diyagramlarından biri olan Ti-Al faz diyagramı ele alındığında, Al’un α faz bölgesini genişleten etkisiyle oluşan $\alpha+\beta$ faz bölgesi görülmektedir (Şekil 2.9). Al miktarı arttıkça β dönüşüm sıcaklığı giderek yükselmektedir. Alaşımın ergime sıcaklığı ise ağırlıkça %6 bileşimine kadar artmaktadır. Bu faz diyagramındaki diğer önemli olgu ise çeşitli

Ti alaşımlarında varlığı bilinen Ti_3Al intermetalığının kararlılık bölgesi ve oluşumu için gereken bileşim şartlarıdır [1].



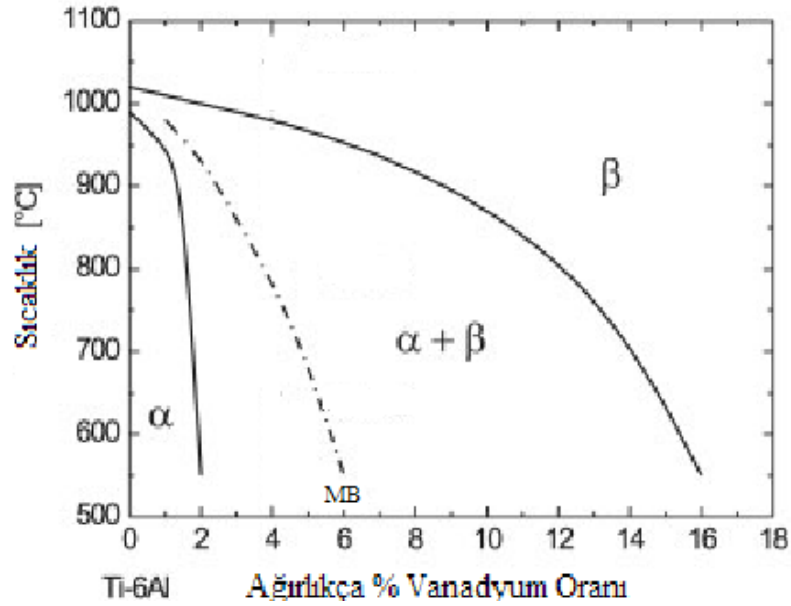
Şekil 2.9 : Ti-Al faz diyagramı [7]

Ti-V faz diyagramındaki önemli olgu küçülen α faz bölgesi ve V'nin izomorf yapıcı etkisiyle genişleyen iki fazlı $\alpha+\beta$ faz ve β faz bölgesidir (Şekil 2.10). Ötektoid bileşimine kadar artan V oranıyla beraber, β dönüşüm sıcaklığı giderek artan bir seyirle azalmaktadır. Bu iki metalin bir birinin içindeki yüksek çözünürlüğü ve kimyasal yakınlığı dolayısıyla intermetalik oluşumu görülmemektedir [2].



Şekil 2.10 : Ti-V faz diyagramı [7]

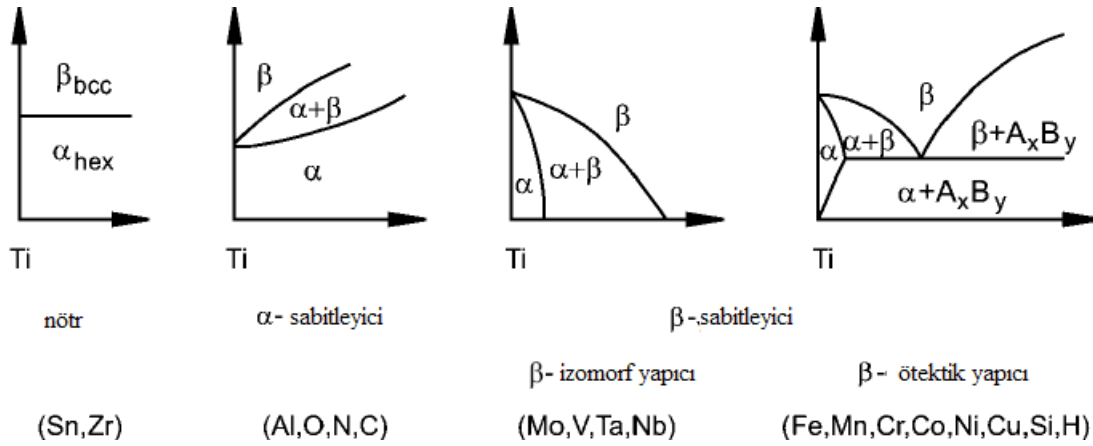
Ti-Al-V sisteminin Ti-6Al-V'a dönüştürülerek ikili sistem haline indirildiği denge diyagramını incelendiğinde, ilk olarak göze çarpan olgu V oranı arttıkça, giderek azalan bir oranla düşen β dönüşüm sıcaklığıdır (Şekil 2.11). Bu etki V elementinin β yapıcı etkisinin α yapıcı Al etkisine egemen olduğunu göstermektedir. Saf Ti'da 882 °C olan β dönüşüm sıcaklığının, Ti-6Al-4V bileşiminde bu sıcaklığın üstüne çıkarak 985-995 °C arasında olduğu görülmektedir. V'un izomorf yapıcı etkisiyle α bölgesi daralmış ve genişleyen bir $\alpha+\beta$ ve β faz bölgesi ortaya çıkmıştır [2].



Şekil 2.11 : Ti-Al-V üçlü sisteminin Ti-6Al ve V arasında ikili sisteme dönüştürülmüş şeklinin ötektoid altı bölgesi [2]

2.3 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

β dönüşüm sıcaklığına etkisine göre Ti'un alaşım elementleri α stabilizatörü ve β stabilizatörü olmak üzere ikiye ayrılır. α stabilizatörü olarak sınıflandırılan elementler dönüşüm sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara çekerken, β stabilizatörü elementler dönüşüm sıcaklığını aşağı çeker [2]. Alaşım elementlerine göre Ti alaşımları fazları göz önünde bulunarak 3 ana sınıfa ayrılır: alfa, alfa + beta ve betadır (Şekil 2.12) [3].

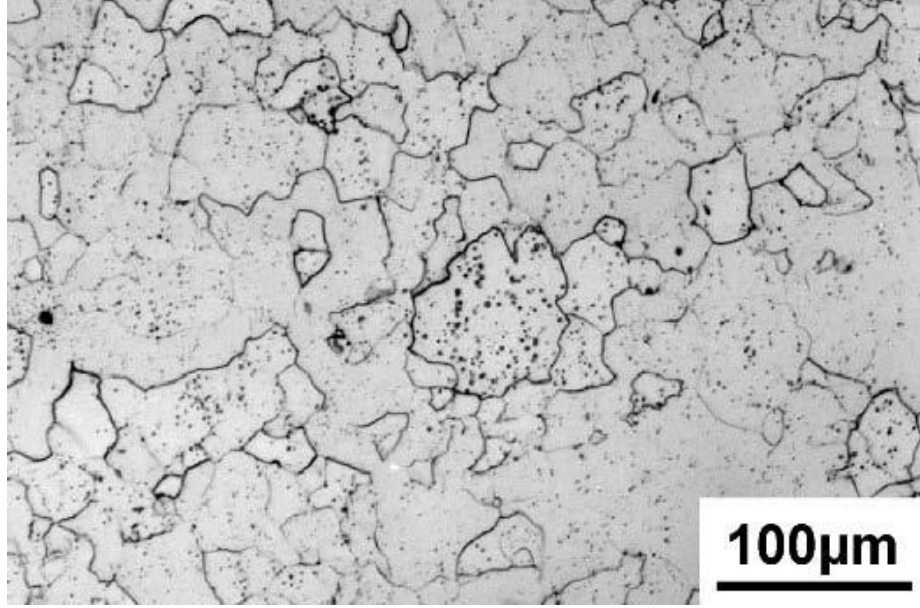


Şekil 2.12 : Alaşım elementlerinin alaşım türüne göre sınıflandırılması ve bu elementlerin titanyum faz diyagramlarına etkisi [2]

2.3.1 Alfa Alaşımları

Alfa alaşımları saf ve α mikroyapısına sahip alaşımları kapsar (Şekil 2.13). En önemli α stabilizatörü Al'dur. Diğer önemli α stabilizatörü elementler arayer şeklinde kristalde yer alan N, O ve C'dur [2]. Bu alaşımlardaki C ve Fe gibi empüriteler üretimden gelirken, O bilhassa alaşım elementi olarak kullanılır. Alaşımlar havada ısıtılarak O ile case-hardening benzeri bir etkiyle yüzey sertleştirilmesi yapılabilir. En temel mukavemet arttırıcı işlem arayer elementleri olan N, O ve C ve yer alan elementleri olan Al, Sn ve Zr ile yapılan katı eriyik sertleştirmesidir. Özellikle Sn içeren Ti-5Al-2Sn alaşımı mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılabilir. Bu sınıftaki Ti alaşımlarının mukavemetini arttırmak için yapılacak işlemler çok sınırlıdır ve bu yöntemler pratikte zordur. Çeşitli mikroyapı modifikasyonları ve α_2 fazı ile yapılan çökelme sertleşmesi de mukavemet arttırmakta kullanılabilir. Fakat bu yöntemler çeşitli dezavantajlar yaratabilir. Arayer alaşım elementleriyle yapılan katı eriyik sertleşmesi ve α_2 fazı ile yapılan çökelme sertleşmesi lokal gerilme yoğunlaşmalarına sebep olur. Ayrıca katı eriyik sertleşmesi, tekstür modifikasyonları

ve tane boyu modifikasyonları ikizlenme mekanizmasını etkisizleştirdiği için malzemenin şekillendirilebilirliği azalır [1]. Bunların dışında α alaşımları, genelde haddelenmiş, yeniden kristallendirilmiş ve tavllanmış şekilde kullanılır. Fe, α fazı içinde çok düşük çözünürlüğe sahiptir bu yüzden soğuma sırasında giderek artan oranlarda β fazı içinde karlılar ve oda sıcaklığında bu fazın kararlı olmasını sağlar. β fazı, α tane sınırlarında kalarak yeniden kristallenme esnasında tane büyümesini engeller [1].



Şekil 2.13 : α -Ti alaşımının mikroyapısı ve Fe ile stabilize β fazının dağılımı [1]

Diğer yüksek mukavemetli alaşım sınıflarının aksine, α -Ti alaşımlarında genelde α/α faz sınırları ve tane içinde dislokasyonların ilerlemesini engelleyecek bir yapı olmadığından dolayı mukavemetleri çok düşüktür. Bu sınıftaki alaşımlar genelde yüksek mekanik özelliklerinden dolayı değil, yüksek korozyon direnci ve yüksek şekillendirilebilirliğiyle kullanım bulmaktadır. Saf ve α Ti alaşımları, oluşturdukları sürekli koruyucu oksit tabakası ile korozyon direnci en yüksek yapısal metallerden biridir. Kimya ve petrokimya sanayinde proses kazanlarında, ısı eşanjörlerinde ve boru hatlarında kullanılır [1]. Bazı kullanım alanlarını Çizelge 2.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 : Saf ve α Ti alaşımlarının yüksek korozyon direnci gerektiren uygulamaları [1]

Sanayi	Donanım	Ortam Şartları
Enerji	Yoğunlaştırıcılar, ısı eşanjörleri, baca gazı tıkama tesisleri	SO ₂ içeren gazlar ve çeşitli sulu ortamlar
Petrokimya	Boru Hatları, Isı Değiştiriciler, Kuyu Kafaları	H ₂ S içeren ortamlar
Kağıt Kimya	Ağartma kazanları, Elektrot, proses kazanları, boru hatları	Klorür içeren sıvılar, Klor gazı içeren ortamlar
Metal	Cu, Au ve Zn kazanma elektrolizinde katot	Korozif asitli çözeltiler
Madencilik	Yüksek sıcaklık ve basınçta çalışan kazanlar	Çeşitli korozif sıvılar

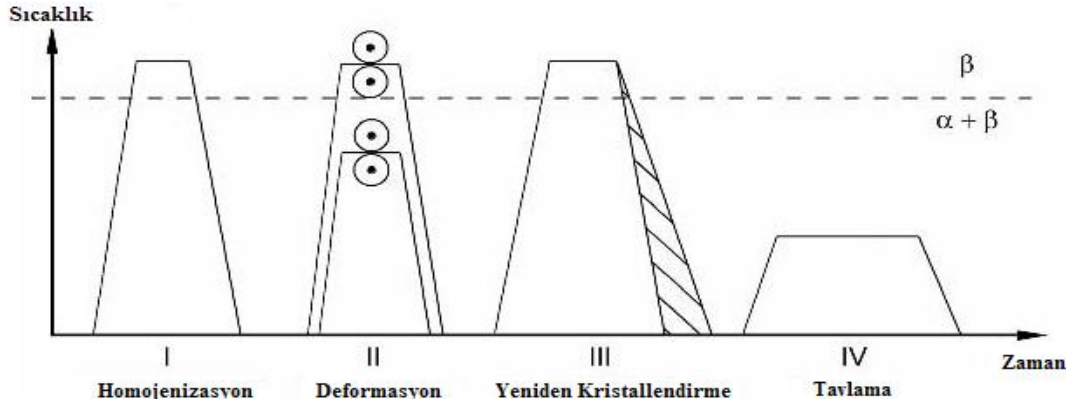
2.3.2 Alfa + Beta Alaşımları

En yaygın kullanılan alaşım sınıfı $\alpha+\beta$ alaşımlarıdır. Bu tür alaşımlarda oda sıcaklığında %5 ile %40 arasında değişen β fazı oranına sahiptir [2]. İzlenen termomekanik işlem yöntemine göre tamamen lameller, tamamen eşeksenli ve dubleks mikroyapılar elde edilebilir [1].

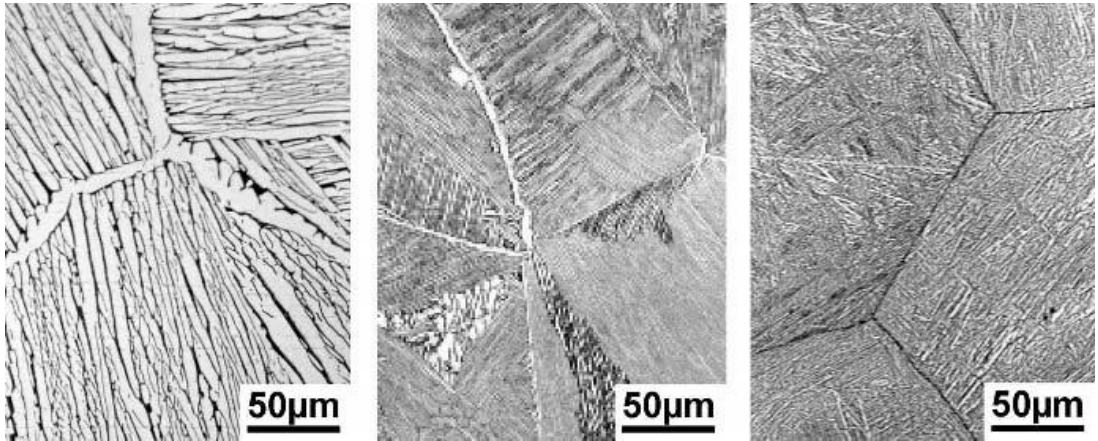
2.3.2.1 Tamamen Lameller Mikroyapıya Sahip $\alpha+\beta$ Alaşımları

Tamamen lameller mikroyapıları homojenizasyon ve deformasyonu takiben, β faz bölgesinde yapılacak yeniden kristallendirme ısıl işlemiyle elde edilir (Şekil 2.14). Endüstriyel uygulamalarda β dönüşüm sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta yapılan homojenizasyon tavlamaıyla bütün yapı β fazına dönüştürülür, ardından malzeme dövme, haddeleme vs. gibi bir yöntemle iki aşamalı plastik deformasyona tabi tutulur. Akma dayanımı daha düşük olan β faz bölgesinde deformasyonun ardından malzeme tane büyümesini önlemek için $\alpha+\beta$ faz bölgesine inilerek devam edilir. Deformasyonla elde edilen yapı β dönüşüm sıcaklığının 30-50 °C üzerinde yeniden kristallendirilir. Söz konusu sıcaklıklarda sınırlı tane büyümesi görülür ve tipik olarak tanelerin büyüklüğü 600 μm büyüklüğündedir. Lameller $\alpha+\beta$ fazının oluşumunda en önemli parametre yeniden kristallendirme işleminden sonraki soğutma hızıdır çünkü bu parametre α kolonilerinin (aynı Burgers vektörüne sahip lameller) dağılımını ve boyutunu ve β tane sınırlarındaki α tabakalarının kalınlığını belirler. Soğutma hızı arttıkça lameller arası mesafe ve lamel kalınlıkları azalır (Şekil

2.15). 100 °C/dak soğutma hızı sanayide kullanılan en yaygın parametredir. 1000 °C/dak civarındaki soğutma hızlarında yapısal parçalarda istenmeyen martenzitik yapılar görülür. 1°C/dak soğutma hızlarında α lamellerinin kalınlığı 5 μm iken, 100 °C/dak ile soğutulmuş parçalarda bu boyut 0,5 μm 'a düşer. Düşük soğutma hızlarında, tane içindeki α lamelleriyle tane sınırlarındaki plakaların boyutlarını bir birine yaklaştırırken, soğutma hızı değişse de β faz sınırlarındaki sürekli α plakaları yok olmaz [1]. Yeniden kristallenme aşamasından sonra toparlama tavlaması yapılabilir. Toparlama sırasında en önemli parametre sıcaklıktır. Tavlama sıcaklığı 550 °C civarındaysa α fazı içinde Ti_3Al partikülleri çöker. 600 °C'de ise stres giderme tavlaması yapılır. 700-800 °C arasındaki tavlama işlemlerinde ise martenzitik yapılar ince taneli $\alpha+\beta$ yapısına dönüştürülebilir [1].



Şekil 2.14 : Lameller mikroyapı elde etmek için uygulanan proses adımları [1]

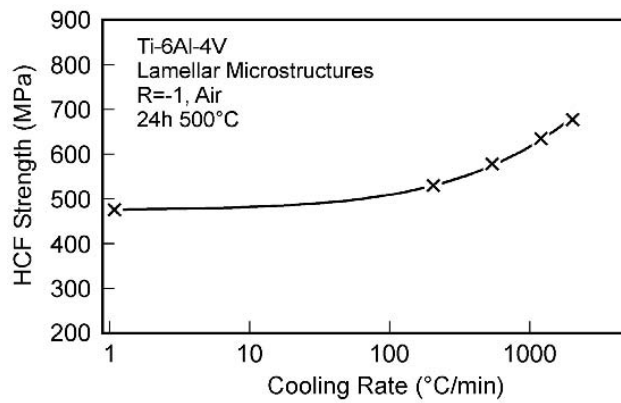


Şekil 2.15 : Sırasıyla 1 °C/dak, 100 °C/dak ve 1000 °C/dak soğuma hızıyla üretilmiş $\alpha+\beta$ alaşımlarının mikroyapısı [1]

Bir diğer lamelli $\alpha+\beta$ yapısı ise işlem görmüş yeniden kristallendirilmemiş β yapısıdır. Bu proses dizaynında β dönüşüm sıcaklığında yapılacak homojenizasyon ısıl işleminin ardından yeniden kristallendirmeye yol açmayacak kadar miktarda ve

sıcaklıkta önce β faz bölgesinde ve ardından α faz bölgesinde deformasyon uygulanır. Deformasyondan sonra yeniden kristallendirme ısıl işlemi uygulanmadığı için oluşan mikroyapıyı uygulanan deformasyon işlemi belirler. Bu uygulamanın avantajları α koloni büyüklüğünün β taneleri tarafından sınırlandırılması ve tane sınırlarındaki sürekli α plakalarının kırılmasıdır. Böylece tane sınırlarında α fazı olmayan bir yapı elde edilir [1].

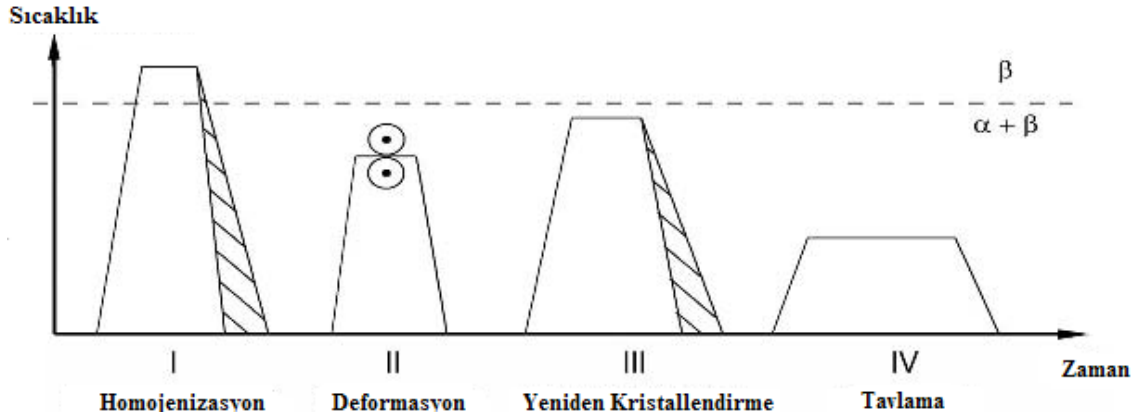
Mekanik özellikleri en çok etkileyen parametre ısıl işlem sırasında β bölgesinden soğutma hızına bağlı olan α kolonilerinin boyutudur çünkü α kolonileri boyutu kaymayı yakından etkiler. Kaymanın oluşması için iki inkohherent faz olan α ve β fazları ayrı olarak deformasyona uğramalı fakat iki fazdaki kayma sistemleri bir birine paralel olduğu için kayma kolayca iki faz arasında geçiş yaparak ilerleyebilir. Düşük soğutma hızıyla üretilmiş malzemelerde tane içi kayma gerçekleşirken, yüksek soğutma hızlarıyla martenzitik yapı oluşturulmuş malzemelerde kayma tane arası bölgede ilerler (Şekil 2.16). Isıl işlem sonrası soğutma hızı arttıkça mukavemet, kırılma çatlak başlangıcı direnci ve yorulma dayanımı artarken yüzde uzama azalır. Yorulma ve kırılma çatlakları tane sınırlarında bulunana sürekli α plakalarında başlar ve soğutma hızına bağlı olarak ya tane içlerinde ya da tane sınırlarında devam eder. Kayma ve çatlak ilerlemesi koloni sınırlarında yavaşladığından, bu özellikleri etkileyen ana parametre koloni boyutlarıdır. İlerleyen çatlak daha çok koloniye ve daha çok lameller plakaya rastladıkça engellenir ve yavaşlar [1]. Lameller mikroyapıya sahip $\alpha+\beta$ alaşımlarının yorulma çatlak başlangıcı direnci diğer mikroyapı türlerine göre daha düşüktür. Yorulma özelliklerinin iyileştirilmesi adına lameller mikroyapıdaki alaşımların yüzeyine sürekli, poroz olmayan kaplamalar uygulanarak bu özellik iyileştirilebilir [8].



Şekil 2.16 : Ti-6Al-4V alaşımlarında kırılma çatlak başlangıç dayanımının soğutma hızına göre değişimi [1]

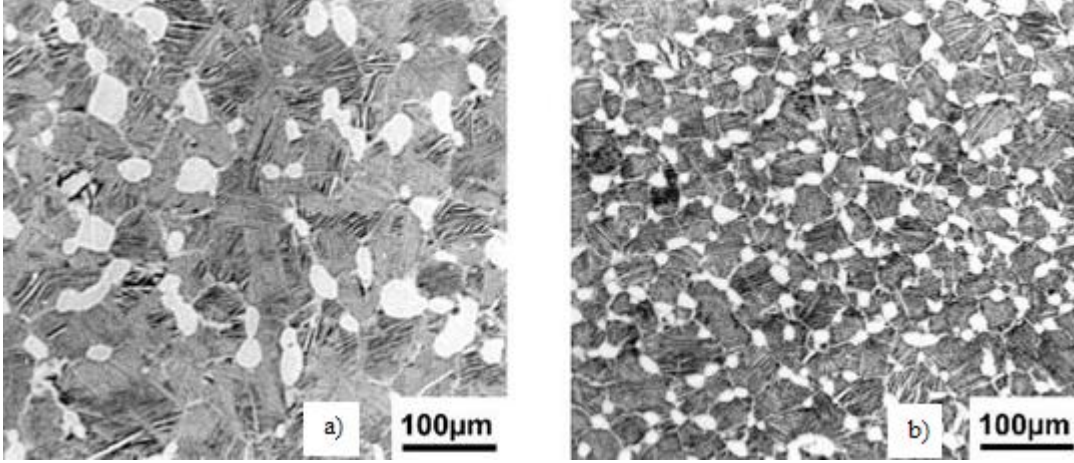
2.3.2.2 Dupleks Mikroyapıya Sahip $\alpha+\beta$ Alaşımları

Dupleks mikroyapı lameller $\alpha+\beta$ matrisi içinde dağılmış eşekslenli α fazından oluşur. β dönüşüm sıcaklığının üstünde yapılan bir homojenizasyon tavlamasını takiben yapılacak $\alpha+\beta$ bölgesinde yapılacak deformasyon, yeniden kristallendirme ve tavlama ile dupleks yapı elde edilir (Şekil 2.17). Homojenizasyon tavlamasından sonraki soğuma hızı daha sonra oluşacak eşekslenli α fazlarının boyutları ve dağılımıyla, lameller kısmında kalacak α lamellerinin kalınlığını belirler (Şekil 2.18). Homojenizasyon sonrası yapılan deformasyonda yeniden kristallendirme adımıyla yeniden kristallendirme için yeterince enerji oluşması için malzemeye olabildiğince çok plastik gerilim yüklenmeli. Deformasyon sıcaklığı tekstürü belirler. Yüksek deformasyon sıcaklıklarında β deformasyon tekstürü, düşük sıcaklıklarda α deformasyon tekstürü oluşur [1].



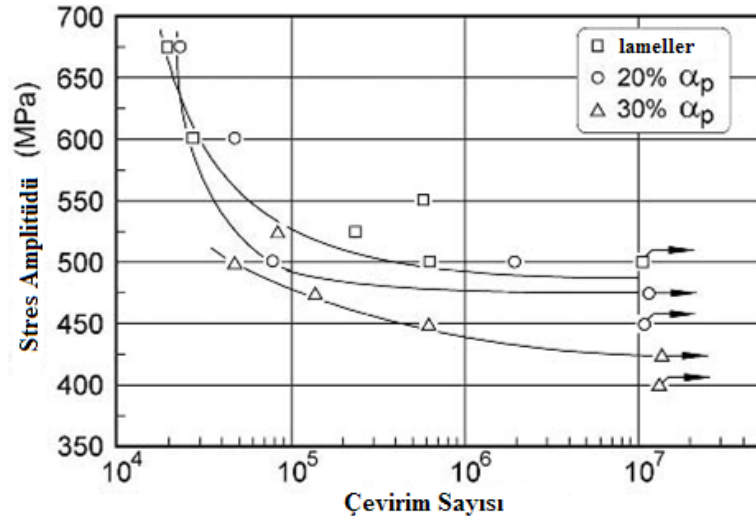
Şekil 2.17 : Dupleks mikroyapı elde etmek için uygulanan proses adımları [1]

Eşekslenli α fazının üçlü tane sınırlarında oluştuğu ve dupleks yapının oluştuğu adım yeniden kristallendirme adımıdır. Oluşan eşekslenli α miktarını belirleyen parametre yeniden kristallendirme sıcaklığıdır. Isıl işlem sırasında β tane sınırlarında oluşmuş sürekli α plakaları, plakalara doğru ilerleyen β fazı tarafından kırılır ve plakaların sürekliliği bozulduğu için eşekslenli bir görünüm ortaya çıkar. Yeniden kristallendirme sırasında α ve β arasında alaşım elementleri segregasyona uğrar ve β içinde konsantrasyonu artan alaşım elementleri β içinde α lamellerinin oluşmasına yol açar. Yeniden kristallendirme ısıl işleminden sonraki soğutma hızı β fazı içindeki α lamellerinin kalınlığını etkiler. Soğutma hızı α tanelerinin büyüüp $\alpha+\beta$ yapısını bozmaya kadar yüksek olmalıdır. En son işlem olan tavlama sırasındaki parametreler kritik değildir çünkü, iki farklı faz yapısının olduğu bu alaşımlarda tane büyümesi çok düşük hızlarda gerçekleşmektedir [1].

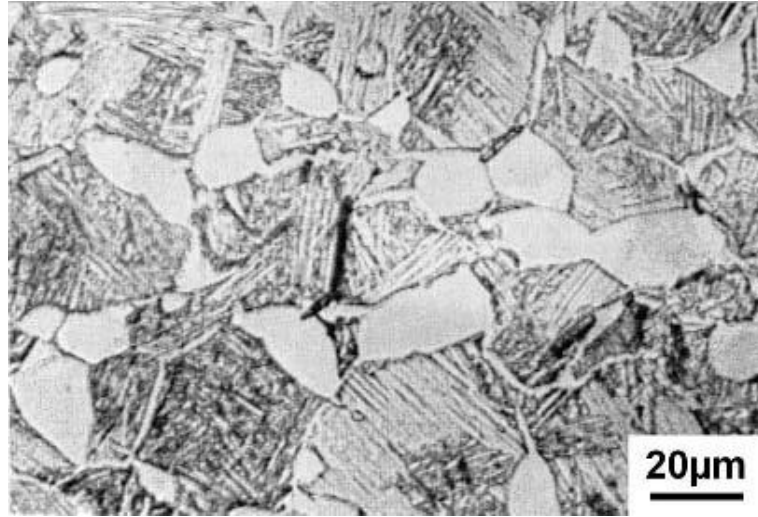


Şekil 2.18 : Homojenizasyon tavlamaının ardından değişik hızlarda soğutulmuş Ti alaşımlarının dubleks mikroyapısı. a) Yavaş soğutulmuş. b) Hızlı soğutulmuş [1]

Dubleks sahip malzemelerde mekanik özellikleri ilgilendiren en temel mikroyapı özeliği β fazı tanelerinin boyutudur. Bu fazın boyutları homojenizasyon tavlamaından sonra β faz bölgesinden soğutma hızına dayanır ve işlem sonrası β tanelerinin olabileğince küçük olması istenir. Dubleks yapılarda endüstriyel ısıt işlemler sonucunda genelde α ve β fazlarının boyutları bir birine yakın olduğundan, geometri olarak lameller mikroyapıdakilerden daha küçüktürler. Bu da dubleks yapıya sahip $\alpha+\beta$ Ti alaşımlarının, aynı soğutma hızıyla üretilmiş lameller yapıya sahip alaşımlara göre daha iyi akma dayanımına, sünekliğe ve kırılma çatlağı başlangıcı, yorulma, yorulma çatlağı başlangıcı direncine sahip olacaktır (Şekil 2.19). Sadece yorulma çatlağı ilerleme direnci ve çekme dayanımı daha düşük olacaktır. Dubleks yapılarda mekanik özelliklere etki eden bir diğer etken ise primer α oranı yükseldikçe artan alaşım elementlerinin segregasyonudur. Dubleks yapılar maksimum mekanik özelliklere %20 civarında primer α fazı oranına sahip olduklarında ulaşmaktadır. Lameller kısımdaki β fazı mikroyapıdaki α_p tanelerine göre daha zayıftır. Kırılma çatlakları dubleks yapıların lameller β fazında başlar ve bu fazlar segregasyon yüzünden zayıfladığı için daha kolay ilerler (Şekil 2.20). Bu etkiye rağmen kırılma çatlağı başlangıcı ve ilerleme özellikleri lameller mikroyapılara göre daha iyidir [1].



Şekil 2.19 : Lameller ve %20 ve %30 primer α fazı oranına sahip dubleks sahip alaşımların kırılma çatlak başlangıcı özellikleri [1]

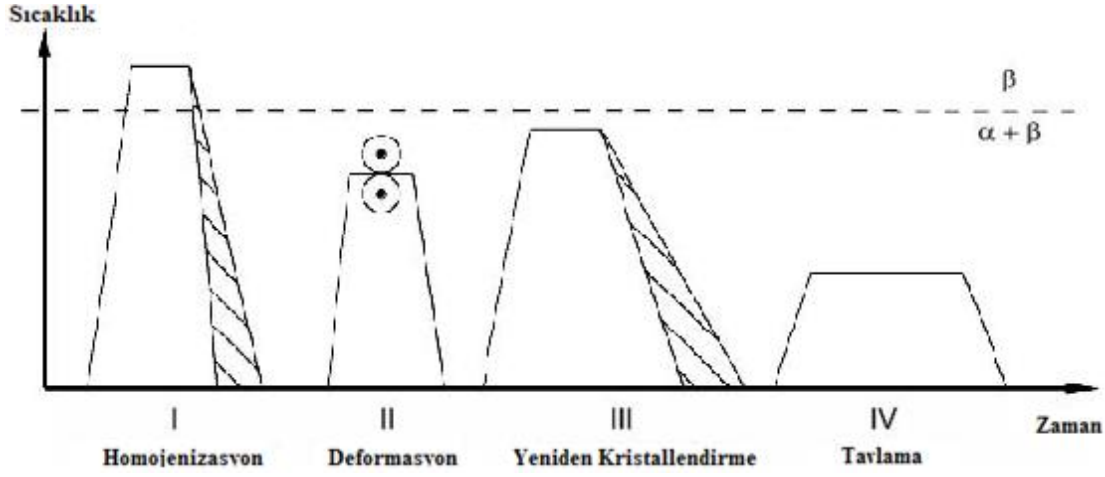


Şekil 2.20 : Dubleks yapıdaki bir alaşımda lameller β fazında başlamış ve ilerlemiş kırılma çatlakları [1]

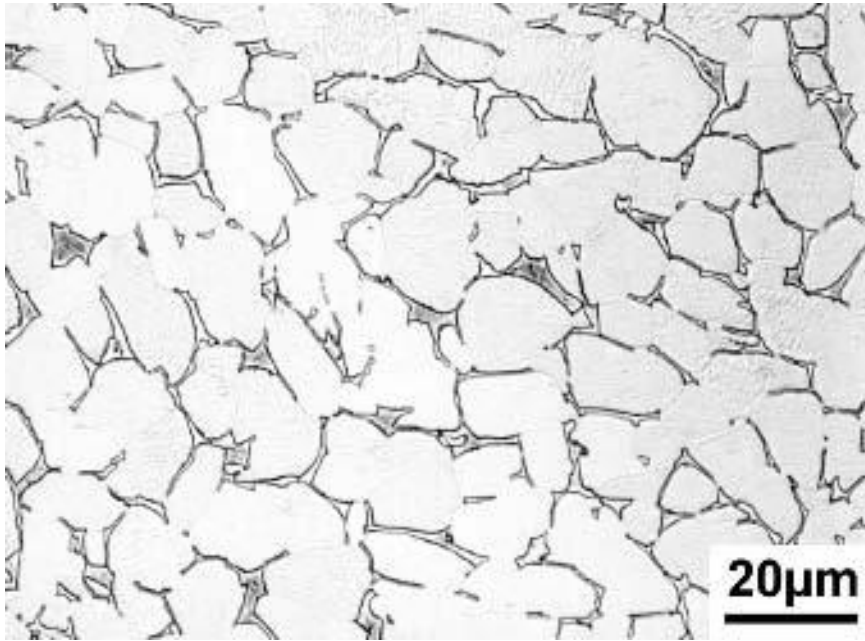
2.3.2.3 Tamamen Eşeksenli Mikroyapıya Sahip $\alpha+\beta$ Alaşımları

Tamamen eşeksenli mikroyapılar iki yöntemle üretilebilir. İki yöntemde de homojenizasyon tavlaması ve deformasyon adımları aynıdır. Yeniden kristallendirme tavlamasına kadar izlenen yöntemler dubleks yapı elde etmek için izlenen yöntemle ortaktır. İlk yöntemdeki yeniden kristallendirme tavlaması sıcaklığı dubleks mikroyapı için gereken tavlama sıcaklığıyla aynıdır ve β dönüşüm sıcaklığının hemen altındadır (Şekil 2.21). Fark yeniden kristallendirme sonrası soğutma hızındadır. Eğer soğutma hızı yeterince düşükse soğuma esnasında sadece primer α taneleri büyür ve aynı esnada soğutma hızı düşük olduğu için dubleks yapı oluşumundaki gibi β taneleri içinde α lamelleri oluşmaz. Soğutma hızı düşük olduğu

için α taneleri büyümeye devam eder ve β tanelerinin sürekliliğini bozarak, β fazını, üçlü α faz sınırlarında izole eder (Şekil 2.22). Bu yöntemle üretilen mikroyapıdaki primer α taneleri, tavlama sonrası soğutma hızı daha yüksek olan dubleks yapıdaki primer α tanelerinde her zaman büyük olur [1].



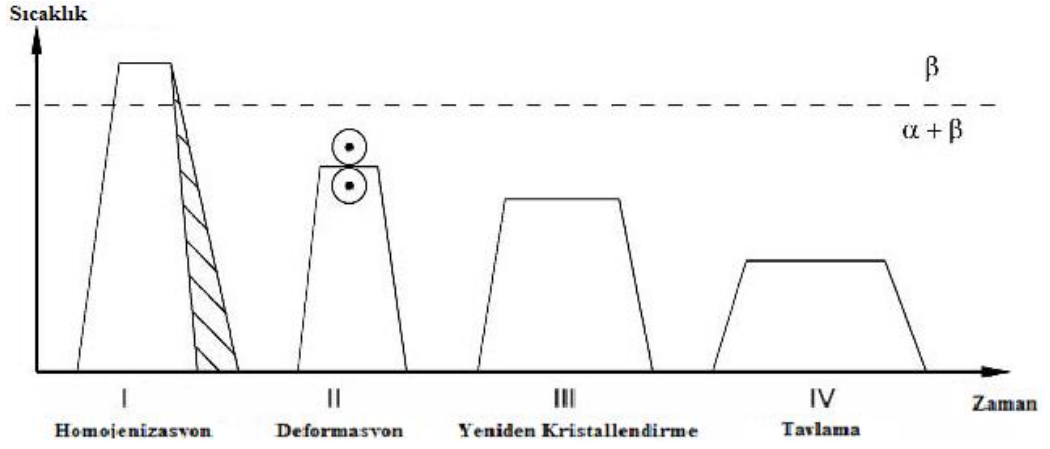
Şekil 2.21 : Eşeksenli mikroyapıya ulaşmak için izlenebilecek yol [1]



Şekil 2.22 : Dubleks mikroyapıdan yavaş soğutmayla oluşturulmuş eşeksenli mikroyapı [1]

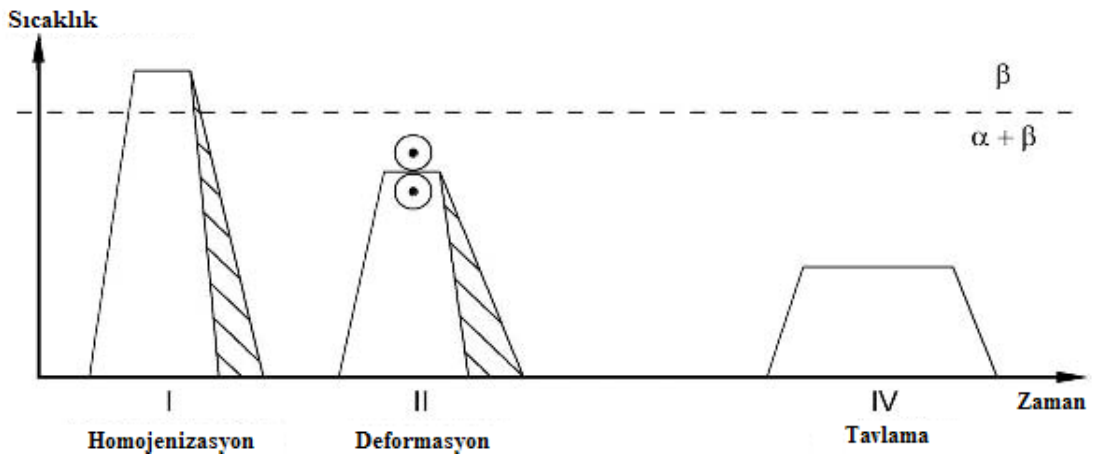
Eşeksenli mikroyapı elde edilebilecek diğer proses yolu ise, yeniden kristallendirme ısıl işleminin, deforme edilmiş lameller yapıdan direk olarak eşeksenli yapıyı oluşturacak kadar düşük bir sıcaklıkta yapılmasıdır (Şekil 2.23). Deforme edilmiş lameller yapıyı eşeksenli mikroyapıya dönüştüren itici güç dubleks mikroyapıyı oluşturan itici güçle aynıdır. Fakat değişimin yönü farklıdır: bu sefer, β taneleri, faz

sınırlarındaki α plakalarına doğru ilerleyip bu plakaları kırmak yerine, α fazı β/β tane sınırlarından β tanelerinin içine doğru ilerler ve nihai mikroyapıda β tanelerinin bir birinden izole olmuş şekilde bulunmasına sebep olur [1].

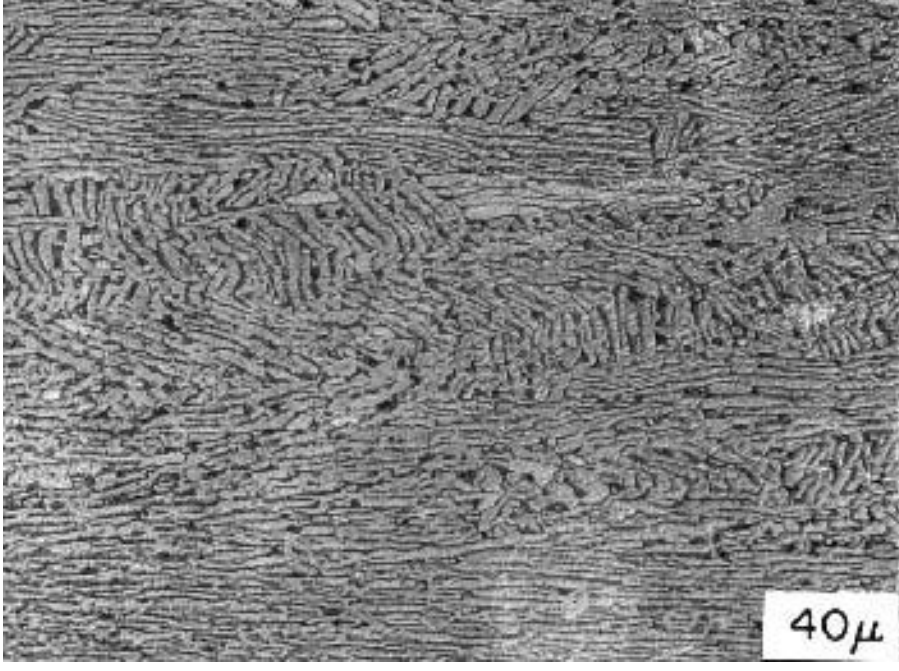


Şekil 2.23 : Eşeksenli mikroyapıya ulaşmak için izlenebilecek yeniden kristallendirme yolu [1]

Çok kullanılan ama üretimi çok az bilinen bir yapıda deforme edilmiş-tavlama yapısıdır (Şekil 2.24). Bu uygulamada yeniden kristallendirme aşaması tamamen atlanır. Deformasyon aşaması belirleyici özelliktedir. Deformasyonda çeşitli ısıtma ve soğutma rejimleri uygulanarak üretim yapılır. İzlenen proses yolu üreticiden üreticiye değiştiği için, deforme edilmiş-tavlama mikroyapısı, yeniden kristallendirilmiş bir yapıdan bozulmuş lameller yapıya kadar değişim gösterir (Şekil 2.25). Son aşamadaki gerilim giderme tavlaması Ti_3Al çökmesini engelleyecek kadar yüksek sıcaklıklarda yapılır [1].



Şekil 2.24 : Deformasyonla yeniden kristallendirme için izlenebilecek yol [1]



Şekil 2.25 : Deformasyon ve yeniden kristallendirmeye oluşturulmuş eşeksenli mikroyapı [1]

Eşeksenli mikroyapı üretiminde, önemli parametreler, α fazının tane boyutunu etkileyen homojenizasyon tavlamasından sonraki soğutma hızı, deformasyon adımıdaki deformasyon sıcaklığı, eşeksenli mikroyapının oluşturulduğu yeniden kristallendirme tavlamasında soğutma hızı ve ısıtma işlem sıcaklığı ile eşeksenli α faz taneleri etrafında Ti_3Al çökmesini ve β fazı içinde ikincil α oluşumunu etkileyen gerilim giderme tavlamasının sıcaklığıdır [1].

Eşeksenli mikroyapıya sahip malzemeler, istenilen eşeksenli α miktarına tekabül eden, $\alpha+\beta$ bölgesinde yeniden kristallendirme sıcaklığına ısıtılıp ardından β içinde α lamelleri oluşumunu mümkün kılacak şekilde yeterince hızlı şekilde soğutulursa dubleks mikroyapı elde edilir. İşlem tersine uygulanırsa dubleks mikroyapıdan, eşeksenli mikroyapı oluşturulabilir. Fakat bu dönüşümlerin her birinde tane büyümesi gerçekleşecektir [1].

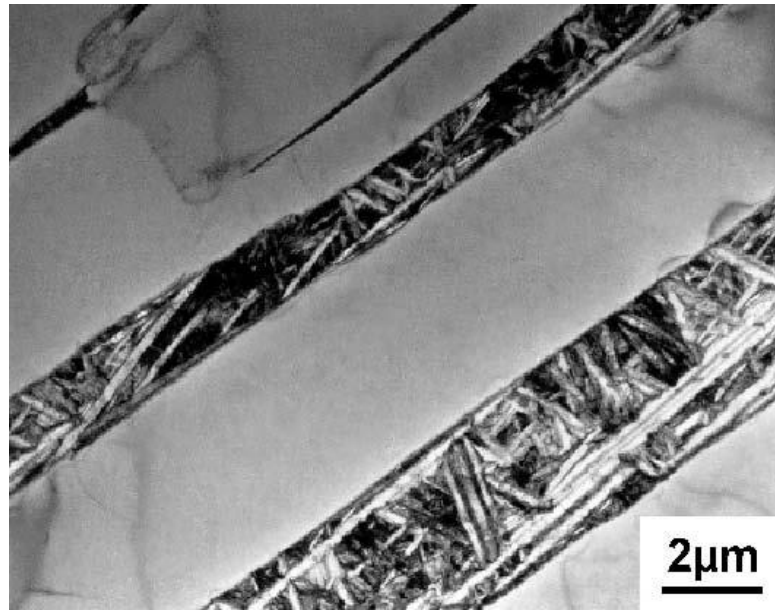
Eşeksenli $\alpha+\beta$ alaşımlarının mekanik özellikleri α tane büyüklüğüne dayanır. Eşeksenli yapıdaki tane boyutu lameller yapılarında söz konusu olan koloni büyüklüğüyle karşılaştırılabilir. Eşeksenli mikroyapı $\alpha-Ti$ alaşımlarında görülen mikroyapıyla kıyaslanabilir. Eşeksenli yapılar dubleks yapılardan daha yüksek çekme dayanımı değerlerine ulaşılabilir. En yüksek değerler %60 primer α içeren yapılarda görülür. Kırılma çatlak başlangıcı dayanımları lameller mikroyapıya sahip

alaşımlara göre daha yüksektir. İnce taneli yapılarda yorulma dayanımı yüksekken, yorulma çatlakları ilerleme özellikleri düşüktür [1].

2.3.2.4 $\alpha + \beta$ Alaşımlarındaki İkincil Fazlar ve İntermetalikler

Ti-Al sisteminde Ti ve Al'un aktiviteleri, aktivite ve stokiometrinin lineer seyretmesini öngören Raoult davranışından sapar ve intermetalik fazların oluşumu mümkün hale gelir [2]. Ti ve alaşımlarında en çok görülen intermetalik fazı Ti_3Al 'dur. Yaşlandırmayla sertleştirme α_2 olarak bilinen Ti_3Al fazlarının çökmesiyle yapılır. Bu faz Al oranı %5 ten fazla yapılarda görülebilir. Bu faz hegzagonal (DO_{19}) mikroyapıya sahip olduğu için diğer fazlara koherenttir. Tane boyları büyüdükçe küresel yapıları bozularak, elips şeklini alırlar [1]. Yaşlandırma sonrası akma dayanımı artarken, koherent α_2 fazı kırılma çatlakları oluşumuna ve hızlı çatlak ilerlemesine imkan sağlayan kayma bantlarının oluşmasına neden olur. Ti-6Al-4V alaşımlarında çökme 550-600 °C arasında olur. Eğer yaşlandırma olması istenmiyorsa gerilim giderme tavlama 600-700 °C arasında yapılır [1].

Diğer bir ikincil faz ise β içinde ikincil α fazlarının oluşturulmasıdır (Şekil 2.26). Bu olgu β fazının mekanik özelliklerini iyileştirir. İkincil α lamellerinin oluşturulması için β fazının oranı yeterince yüksek olmalı. İkincil α fazı son tavlama işlemi öncesi yapılacak ara bir yeniden kristallendirme adımıyla mümkün olur. Yapılan ısıtma işlemde metastabil β oluşturulmalı ve ardından soğuma sırasında β fazı içinde çok ince α lamelleri çökeltir [1].



Şekil 2.26 : Ti-6Al-4V alaşımındaki ikincil α fazı [1]

2.3.2.5 $\alpha+\beta$ Alaşımlarının Kullanım Alanları

$\alpha+\beta$ alaşımlarının en önemli kullanım alanı havacılık sanayisindeki yapısal parçalardaki uygulamalarıdır. Yüksek akma, sürünme ve yorulma dayanımı ile yüksek elastik modülü ve korozyon direnci yüksek mukavemetli Al alaşımlarına tercih edilmesini sağlar. Havacılığı ilgilendiren en önemli özellik modellenabilir ve öngörülebilir yorulma çatlakları ilerleme özelliğidir. Büyük dövme parçaları için ekonomik üretim yöntemi $\alpha+\beta$ fazında deformasyonu ile yapılacak deforme edilmiş-tavlanmış üretim yöntemini izlemek olmuştur. Bu yapılar değişen miktarda yeniden kristallenmiş α içerir. Bu yapıda yorulma çatlakları ilerleme hızı lameller yapılarına göre daha yüksektir. β bölgesinde yeniden kristallendirilmiş lameller mikroyapıya sahip parçalar ısıl işlem maliyet dolayısıyla daha pahalıdır. Ama yüksek yorulma dayanımı gerektiren kritik bağlantı paralarında kullanıldıkları için bu maliyete değer. Yapısal parçaların dışında hareketli motor parçalarında da $\alpha+\beta$ alaşımları kullanılır. Alaşımın, kullanımını motor girişlerindeki kompresör pervanelerine sınırlayan en önemli etken kullanım sıcaklığının 400 °C civarında olmasıdır. Kompresör pervane kanatlarında kullanılan alaşımlar, yorulma çatlakları başlangıcı özelliğinin iyi olması istendiği için ya dubleks ya da deforme edilmiş-tavlanmış mikroyapıda üretilir. Ayrıca, uçak motorlarında borularda, manifoldlarda vs. yorulmaya maruz kalmayan parçalarda da kullanılır [1].

Enerji sektöründe jeneratör tribün kanatlarında deforme edilmiş-tavlanmış ve lameller mikroyapıda Ti-6Al-4V alaşımları kullanılır. Jeneratörlerde daha iyi oyuklanma korozyonu dayanımı dolayısıyla, paslanmaz çelik parçaların yerini Ti-6Al-4V alaşımı almaktadır. Uçaklardaki hareketli parçalarda olduğu gibi tribün kanatlarında da üstün yorulma dayanımı özellikleri beklenir. Bu yüzden genelde bu parçalarda dubleks mikroyapı istenir. Ayrıca petrokimya sektöründe petrol platformlarındaki delicilerin baş kısımlarında ve basınçlı borularda kullanılır. Bu uygulamada genelde lameller mikroyapılar kullanılır. Bunlara ek olarak savunma sanayinde, biyomedikal uygulamalarda, otomotiv sektöründe ve spor araç gereçlerinde $\alpha+\beta$ alaşımları kullanılır [1].

2.3.3 Beta Alaşımları

Oda sıcaklığında β fazı bulunması için, hızlı soğutulmuş martenzit fazı içinde metastabil β oluşturulması gerekmeyen, alaşım elementlerinin yardımıyla yavaş

soğutmaya bile β fazı stabil kalan alaşımlar beta alaşımı olarak sınıflandırılır. β yapıcı elementler arasında Mo, V, Ta, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si ve H gibi elementler sayılabilir [3].

Gerçekte β alaşımları karlı yapılar değildirler. Yüksek sıcaklıklarda tutulduklarında, en yüksek oranda alaşımlanmış β yapılarında bile, ω ve Ti_3Al çökelecektir. Bütün β alaşımlarında, ısıtılma işlemlerinden sonra düşük miktardaki kalıntı α fazını güçlendirmek için düşük miktarda α stabilizatörü olarak Al bulunur. B faz bölgesinde ne kadar yüksek sıcaklıklara çıkılırsa kalıntı α miktarı o kadar artar. Alaşımların üretimindeki en önemli faktör termomekanik işlemler sonunda oluşacak mikroyapıda kalıntı α fazlarının ve ikincil çökelti fazlarının homojen olarak dağılmasıdır. Bu bağlamda çeşitli tavlama ve deformasyon işlemler art arda uygulanarak ince taneli çökelti elde etmek mekanik özellikleri olumlu açıdan etkiler [3].

Beta alaşımlarının kullanım alanları arasında yüksek mukavemetleri ve düşük elastisite modülü gerektiren parçalar olan iniş takımları, yaylar, helikopter rotor göbeği, motor bağlantı parçaları ve bağlantı ataçlarında kullanılmalarıyla havacılık endüstrisi, biyomedikal sektörü ve yüksek sıcaklık basınç kazanları sayılabilir [1].

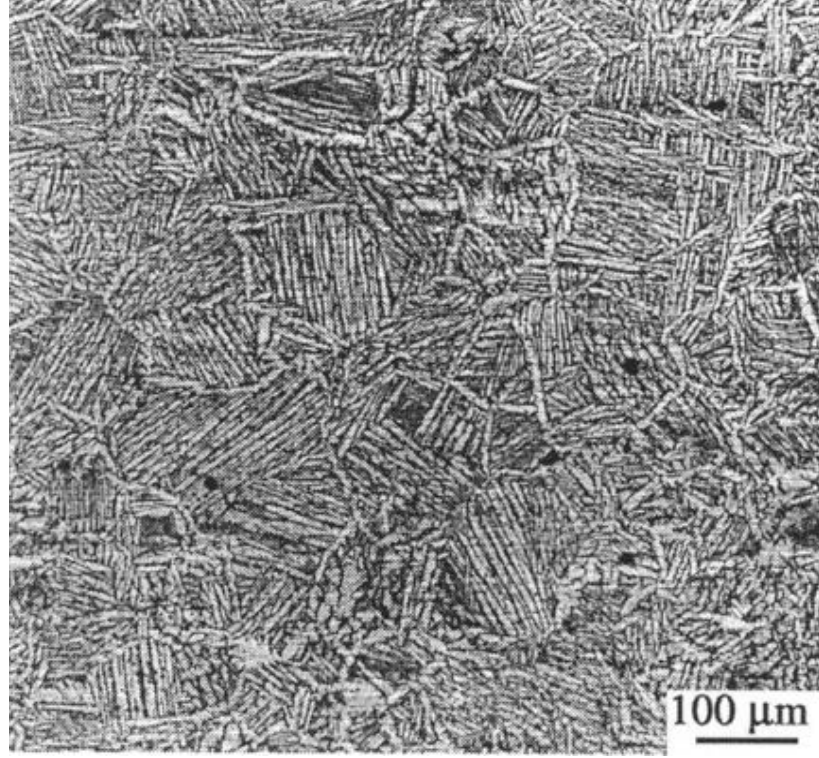
2.4 Ti-6Al-4V Alaşımları

En önemli $\alpha+\beta$ alaşımı bu çalışmada da tozları kullanılan Ti-6Al-4V alaşımıdır. Çeliklere göre daha iyi mukavemet ağırlık oranları vardır. Ti-6Al-4V bu güne kadar üretilmiş bütün alaşımların tonajının %50'sini oluşturur. Bütün özellikleri dengeli olarak birleştirilmesi ve kolay işlenebilirliği açısından Ti alaşımları arasında benzersizdir. Dövme, haddeleme, ekstrüzyon ve döküm gibi konvansiyonel üretim yöntemleriyle üretilip şekillendirilebilir. Bu açıdan Ti-6Al-4V diğer bütün alaşımların seçiminde ve özelliklerinin kıyaslanmasında ana kriteri oluşturur [3]. Havacılık sektörü için Amerikan'da geliştirilen bu alaşım kimya sektöründen biyomedikal sektörüne kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir [1]. Tek dezavantajı en fazla 350-400 °C arasında kullanılabilmesidir [3]. Saf Ti alaşımlarına göre elektrik direnci daha yüksek, ısı iletimi daha düşüktür [1]. Ti-6Al-4V alaşımlarının bazı özellikleri Çizelge 2.4'te görülmektedir.

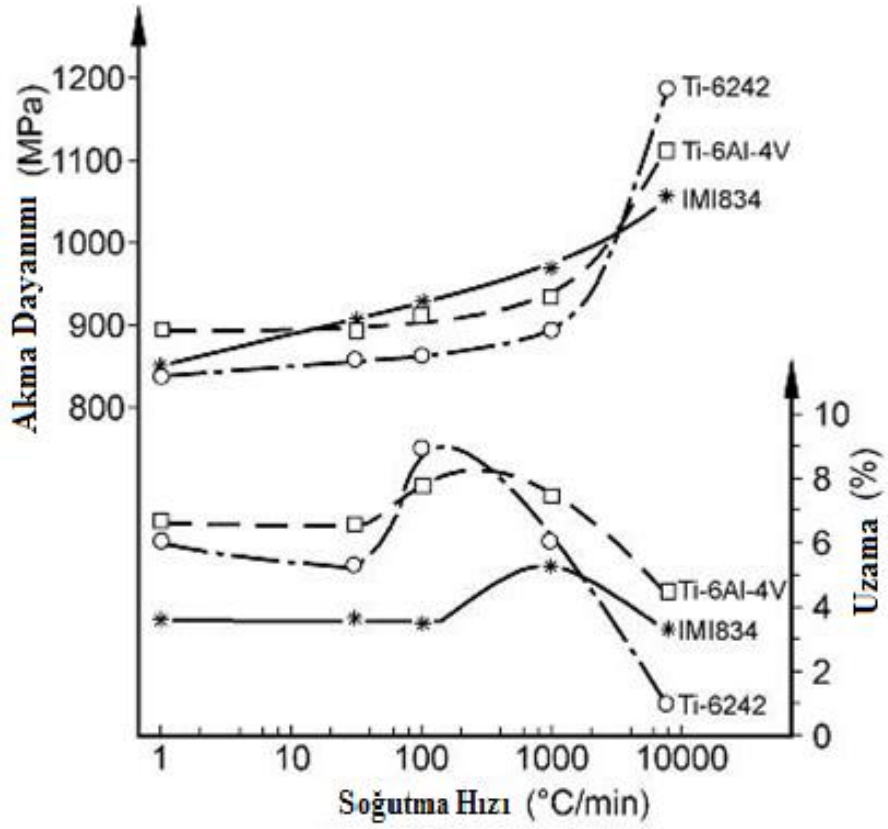
Çizelge 2.4 : Ti-6Al-4V alaşımlarının çeşitli özellikleri [4]

Özellik	Değer
Ergime Sıcaklığı	1649 °C
Dönüşüm Sıcaklığı	980 - 990 °C
Yoğunluk	4,43 g/cm ³
Çekme Dayanımı	890 – 1000 MPa
Rockwell Sertliği	36
Poison Oranı	0.33

Alaşımın özelliklerini, β veya $\alpha+\beta$ bölgesinden izlenen yol ve alaşım elementlerinin oluşturduğu katı eriyik sertleşmesiyle tanelerin rafinasyonu belirler. Oda sıcaklığında alaşım %90 civarında α fazı içerir ve bu fazın mekanik özellikleri ve gördüğü işlemler alaşımın nihai özelliklerini etkiler (Şekil 2.27). Alaşımdaki α stabilizatörü Al atomları, α fazının stabilizasyonu ve bu fazın mukavemetinin artırılması için gereklidir. Al dilenirse Ti_3Al oluşumunda kullanılarak çökeltme sertleşmesini mümkün kılar. %7'nin üstündeki Al oranlarında sıcak işlem yapılamaz ve de zamanla malzeme kendi kendine yaşlanır. V ise soğuma sırasında α fazına daha zor difüze olduğu için β fazında zenginleşir ve β fazında artan V oranı hem bu fazı kimyasal olarak stabil hale getirir hem de yaptığı yeralan türü katı eriyik oluşturur [1]. Analitik mikroskop yöntemi kullanılarak yapılan bir araştırmaya göre α fazının merkezinden uzaklaştıkça Al bileşimi ve β fazının merkezinden uzaklaştıkça V bileşimi düşmektedir [9]. V, α oluşumunu geciktirerek martenzitik yapıların oluşmasını mümkün hale getirir. Yeralan ve arayer alaşım elementleri Ti-6Al-4V alaşımlarının mukavemetinin temelidir. Diğer bir mukavemet arttırıcı işlem, süneklik sabit kalırken mukavemetin %10 kadar arttırılabileceği yaşlandırma prosesidir (Şekil 2.28). Ek olarak tane boyutu, tekstür ve α fazının Al ile rafinasyonu da mukavemet arttırıcı işlemler arasında sayılabilir [1]. Tane büyümesi ve çekirdeklenme mekanizmalarına bakıldığında bu iki fazın büyümesi çok yüksek miktarda tane sınırı difüzyonu gerektirdiği için bu fazların karışımı tane büyümesine karşı stabil olduğu söylenebilir. Yapılan incelemelerde, oda sıcaklığından β dönüşüm sıcaklığının üstüne çıkıldığında Ti-6Al-4V alaşımlarında, bütün yapı β fazına dönüşürken, bu faza ait tanelerin α faz sınırlarında çekirdeklenip büyümek yerine zaten alaşımda oda sıcaklığında da stabil olan β fazlarından büyüdüğü görülmüştür [9].



Şekil 2.27 : Sinterleme yöntemiyle üretilmiş Ti-6Al-4V alaşımının mikroyapısı [10]



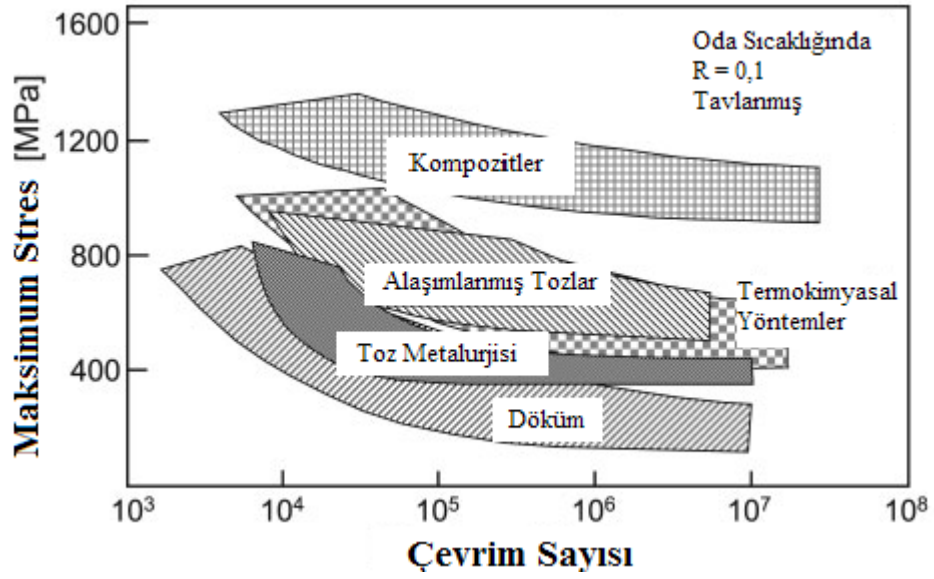
Şekil 2.28 : Ti-6Al-4V alaşımının soğutma hızına bağlı olarak % uzama ve akma dayanımının değişimi [1]

2.4.1 Ti-6Al-4V Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

Ti-6Al-4V alaşımlarının mekanik özelliklerini iyileştirmek için proses ve alaşımlama olmak üzere iki temel yol izlenebilir. Alaşımlama ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, ikincil fazların çökeltilmesi, yaşlandırmaya veya mevcut fazların stabiliteilerinin modifikasyonunu içerir. Prosesse, yapılan termomekanik işlemleri kapsar [1].

Ti-6Al-4V alaşımların mukavemeti dökümle üretilmiş parçalarda 800 MPa'lık çekme dayanımından, deformasyon ve sonrasında ısıl işlem görmüş parçalarda 1000 MPa'lık çekme dayanımı değerlerine kadar değişiklik gösterir [2]. Mukavemeti etkileyen önemli faktörlerin başında mukavemeti daha yüksek olan β fazının oranı, ikincil fazların varlığı, ısıl işlem sonrası soğutma hızı, mikroyapı türü, fazların koloni boyutları ve tane büyüklüğü gelir. Eşeksenli, ince taneli ve β faz bölgesinden soğutulmuş yaşlandırılarak, metastabl β oranı yükseltilmiş ve ortorombik α fazı çökeltilmiş yapılarda daha yüksek mukavemet gözlenir. Soğuma sırasında α fazında segregasyondan dolayı Al oranı artar ve artan Al oranları daha fazla Ti_3Al tanelerinin çökmesini sağlayarak mukavemeti arttırır. Aynı segregasyon ve difüzyon fenomeni β fazının mukavemetini de etkiler. V gibi elementler β içinde segregasyona uğrayarak alaşımlama ve latis distorsiyonu etkisini arttırarak bu fazın mukavemetini yükseltir [1].

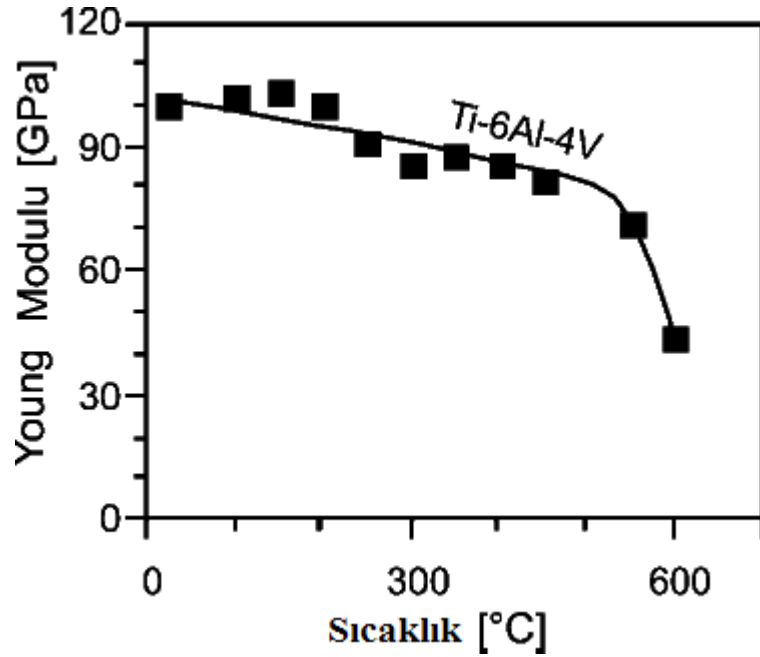
Yorulma özellikleri mukavemet gibi koloni boyutlarına ve bu özelliği kontrol eden özellik olan yeniden kristallendirme sonrası yapılan soğutmanın hızına bağlıdır. Soğutma hızı arttıkça yorulma özellikleri iyileşir. Yorulma çatlakları hızlı soğutulmuş yapılarda bağımsız α plakaları çok olduğu için, genelde kayma bandı aktivitesi yüksek olan en geniş ve en uzun plakalarda başlar. Yavaş soğutulmuş yapılarda ise tane sınırlarındaki α plakalarında başlar. Çatlak ilerleme özelliklerin bakarsak, yorulma çatlağı dubleks yapılarda lameller kısımdan ilerlerken, eşekseli yapılarda bir birine bağlı α fazlarını izler. Üretim yöntemleri de yorulma özelliklerini etkiler (Şekil 2.29). Dubleks yapılarda çatlak eşeksenli yapılara göre daha yavaş ilerler. En yavaş çatlak ilerlemesi ise lameller yapılardadır [1].



Şekil 2.29 : Ti-6Al-4V alaşımlarının üretim yöntemlerinin yorulma özelliklerine etkisi [2]

Ti-6Al-4V alaşımlarının sertlik özellikleri soğutma hızına bağlıdır. Sertlik martenzit oluşumu ve oda sıcaklığında artan β miktarıyla artar. Martenzit yapı oluşturularak 36 HRC'ye ulaşan sertlikler elde edilebilir [1].

Ti-6Al-4V dirençlik atomik bağ yapısına bağlıdır. Al ile alaşımlama kristal yapısını değiştirip dirençliği arttırır. Ti-6Al-4V alaşımlarının dirençliği artan sıcaklıkla beraber düşer. 500 °C sonrasında düşüş çok hızlı seyreder (Şekil 2.30).



Şekil 2.30 : Ti-6Al-4V alaşımlarında sıcaklığın elastisite modülüne etkisi [2]

Sürünme özelliklerine de kısaca değinilecek olursa, diğer Ti alaşımlarında olduğu gibi Ti-6Al-4V alaşımında da sürünme mekanizması dislokasyon tırmanması mekanizmasına bağlıdır. Çökelti faz miktarının arttırıldığı durumlarda alaşımın sürünme özellikleri iyileşme gösterir. Çok sınırlı olan bu iyileşme yerine Si ve diğer çökelti fazları oluşturan elementlerle alaşımlanmış $\alpha+\beta$ benzeri alaşımları kullanmak daha iyi bir seçimdir [1].

2.4.2 Ti-6Al-4V Alaşımlarının Kimyasal Özellikleri

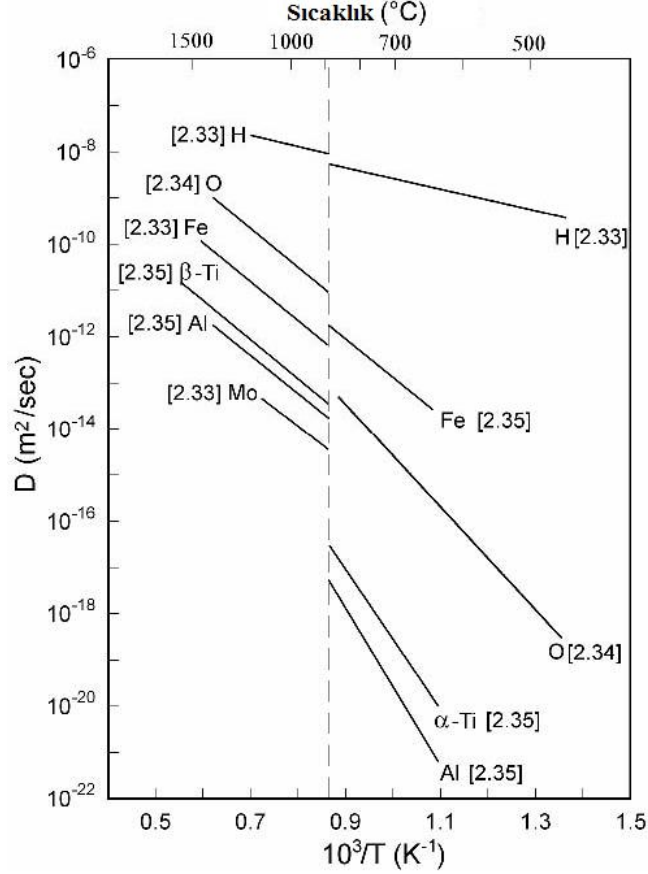
Ti alaşımlarının birçok uygulamasında kimyasal özellikler önem açısından mekanik özelliklerin gerisinde kalır. Oluşan koruyucu oksit tabakası ve buna bağlı kimyasal özellikler biyomedikal, petrokimya, kimya ve madencilik sektörlerindeki uygulamalarda önemlidir. Öne çıkan kimyasal özellikler arasında difüzyon, korozyon, oksidasyon ve biyoyumluluk özellikleri gelir [1].

2.4.2.1 Difüzyon

Al ve V alaşım elementlerinin α ve β fazları içindeki ve Ti'un kendi içindeki difüzyon özellikleri, mekanizmaları difüzyona dayanan yaşlandırma çökeltmeyle sertleştirme, sıcak deformasyon ve yeniden kristallendirme prosesleri açısından kritik öneme sahiptir [1]. HSP yapısındaki atomlar daha sıkı paketlenmiş için, HMK yapıdaki β alaşımlarında difüzyon daha hızlıdır (Şekil 2.31) [2]. Ti atomlarının β fazındaki difüzyon katsayısı, α fazındaki katsayıdan 3 kat daha fazladır. Ti'un kendi içinde yayılma katsayısından daha yüksek katsayıya sahip elementler hızlı difüze olan, altındakiler ise yavaş difüze olan elementler olarak adlandırılır. Al her iki fazda da yavaş yayılır. V, Al'dan daha hızlı yayılır fakat yine de yavaş difüze olan alaşım elementleri sınıfında sayılır. Alaşım elementleri arasında karşılaştırma yapılırsa, Al, β fazında α fazına göre daha yavaş difüze olurken, V ise β yavaş difüze olur. O ve H hızlı difüze olan elementler sınıfındadır ve her ikisinin de β fazındaki yayılım katsayıları α fazındakine göre daha fazladır. Bu dört element arasındaki difüzyon farklılığı V ve Al'un yeralan şeklinde difüze olması, O ve H'in ise arayer ve boşluk difüzyonu mekanizmalarıyla yayılmasıdır. H'in hızlı difüze olması, yük altında sulu ve nemli ortamlardaki çalışma performansını etkiler [1].

β dönüşüm sıcaklığının altında sıcaklığa ve zamana bağlı difüzyon özellikleri daha düşüktür. Bu açıdan ergitme sonrası, hızlı soğutma ince yapılı lameller yapıya, yavaş soğutma ise iri taneli lameller yapıya olanak sağlar. Martenzit dönüşüm sıcaklığının

üstündeki bir sıcaklığından hızlı soğutma yapıldığında, difüzyonsuz bir dönüşümle $\beta \rightarrow \alpha$ dönüşümü gerçekleşir ve ince lamelli martenzitik bir yapı oluşur. Martenzitik dönüşümde gevrekleşme olmazken, mukavemet çok az artar. Martenzitik dönüşüm difüzyonsuz olduğu için iğne benzeri lameller bir yapı oluşur [2].



Şekil 2.31 : Çeşitli alaşım elementlerinin saf Ti içinde difüzyon katsayılarını gösteren Arhenius diyagramı, kesikli çizgi faz dönüşüm sıcaklığını gösterir [1]

2.4.2.2 Oksidasyon

Ti'un oksijenle reaksiyonu sonucu ortaya çıkan reaksiyon ürünü tetragonal rutil yapısına sahip olan TiO_2 'dir. Balık pulu olarak adlandırılan oksit yapının anyon eksikliği olduğu için, içinden oksijen difüzyonu gerçekleşir. Reaksiyon yüzeyi oksit metal yüzeyidir ve oksitlenme metalin içine doğru ilerler. Reaksiyonun itici gücü Ti'un oksijene olan yüksek afinitesidir. Reaksiyon sırasında, hem oksit tabakası oluşur hem de oksijenin Ti içerisindeki çözünürlüğü $\sim\%14,5$ olduğu için metalin yüzeye yakın kısmında oksijen çözünümü gerçekleşir. Bu kısma α -case denir çünkü α stabilizatörü olan O yüzeye yakın bu kısımda sürekli bir α yapısı oluşur. Oksit

tabakasından O difüzyonu 550 °C üzerinde hızlanır ve alttaki metalik kısma oksijen geçişi başlar. Altteki tabakanın 550 °C üzerinde hızla oksitlenmesi Ti alaşımlarının bu sıcaklığın üstündeki kullanımını sınırlar [1].

Oksijenin oksit tabakası içinden difüzyonunu yavaşlatmak için Al, Si, Cr, Nb, Ta, W ve Mo gibi alaşım elementlerinin kullanımı gündeme gelmiştir. Al, Si ve Cr gibi elementler sürekli ve stabil oksit tabakaları oluştururken, Nb gibi elementler ise Nb⁵⁺ şeklinde TiO₂'te Ti⁴⁺ iyonunun yerini alıp anyon eksikliği daha düşük ve dolayısıyla O difüzyonu daha yavaş yapılar oluştururlar. Bütün bu etkiler kıyaslandığında O difüzyon hızını yavaşlatma ve stabil bir oksit tabakası oluşturma açısından en etkili çözümün Al ile alaşımlama olduğu görülmektedir. Oluşan oksidin yapısı TiO₂ tabakasının altında uzanan heterojen bir TiO₂/Al₂O₃ tabakası şeklindedir [1]. Ayrıca Ti₂O₃, V ve Al oksitleri görülür. Oksit tabakasında Al₂O₃ oranı ~%26 civarındayken, V₂O₅ oranı ~%1 kadardır [8]. Al ve Ti'un O'ye olan afinitesi ile Al₂O₃ ve TiO₂'in termal stabilitesi bir birine çok yakındır. Bu durumda Al selektif olarak oksitlenmez ve Ti da oksitlenir [2].

TiO'in latis yapısı kararsız olduğu için oksit tabakası hızla büyür ve koruyucu tabaka oluşturmaz. Bu yüzden oksidasyon dayanımı ancak Al₂O₃ katkısıyla oluşur. TiO daha ileri oksidasyonla TiO₂'e dönüşür. İki oksit de oluşan intermetalik fazlardan ötürü ideal Raoult davranışından sapar. Oksitlerin stabilitesi oluşan intermetalik fazların oranına dayanır. TiO₂ Al₂O₃'ten daha hızlı büyür ve üstteki tabakayı oluşturur. Altteki tabaka ise difüze olan oksijenin Al ve Ti ile reaksiyonuyla oluşur. Oksidasyon dolayısıyla, metal yüzeyindeki oksijence zenginleştirilmiş bölgenin kalınlığı azalır ve bu bölgede Al'ca fakirleşme gerçekleşir. Fakirleşme sonucu Al oranı düşünce alümina oluşum kinetiği değişir ve oksit oluşumu yavaşlar [2].

2.4.2.3 Korozyon

Koruyucu oksit tabakası oluşumu sayesinde Ti-6AL-4V alaşımının korozyon direnci yüksektir. İnce oksit filmi bozulup kırılmadığı sürece alaşıma pasifizasyon sağlar. Klorürlü, hipokloritli, sülfatlı ve sülfütlü ortamlarla, tuzlu, nitrik ve kromit asitli çözeltilerde koruma sağlanır. Koruyucu oksit tabakasının kırıldığı HF, H₂SO₄, HCl ve H₃PO₄ gibi asitlerden oluşan indirgeyici ortamlarda ise korozyon direnci çok düşüktür. Örnek olarak HF içeren ortamlarda korozyon direnci düşüktür çünkü HF oksit tabakasını kırar ve alttaki metalik kısmın oksidasyonuna neden olur. Örnek bir

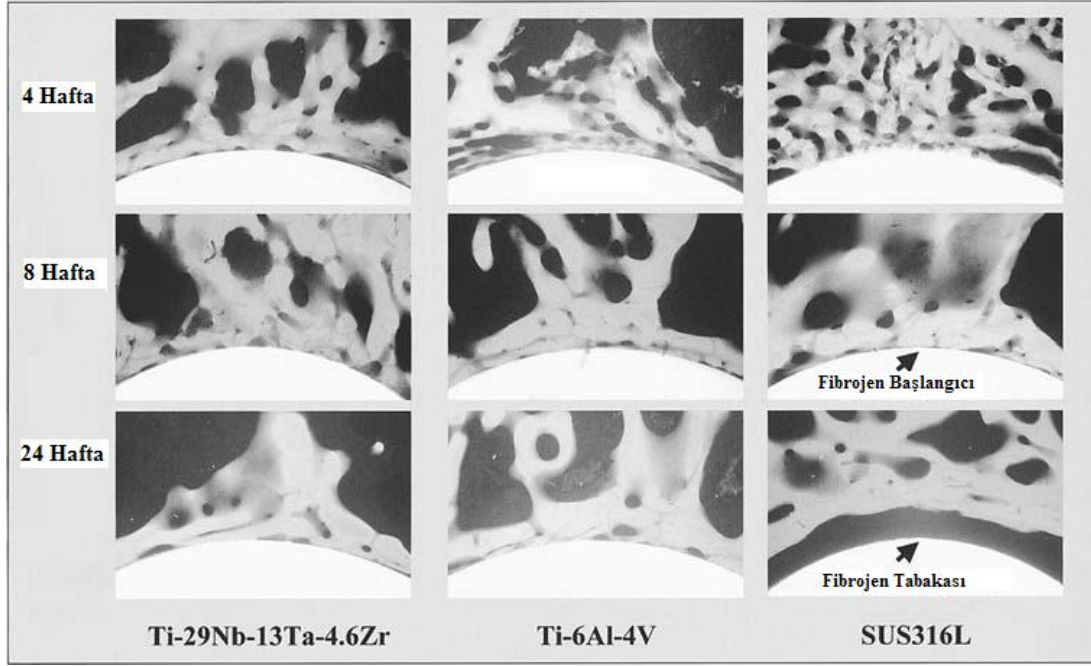
kullanım ise HF ve HNO₃ asitlerinin bulunduğu çözeltiler metalografide dağlamada kullanımıdır. Deniz suyunda Ti-6Al-4V'un deniz suyundaki korozyon direnci paslanmaz çeliklerden daha yüksektir. Ti alaşımlarında inklüzyon bulunmadığı için oyuklanma korozyonuna direnci diğer metallere göre daha yüksektir [1].

Korozif ortamda yük uygulanan parçalarda bazı mekanik özelliklerde bozulma görülür. Korozif ortamlarda malzeme yüzeyinde çatlak başlangıcı kolaylaşır ve kopma ve yorulma dayanımı düşer. En hızlı difüze olan element H'dir. Ortamdan gelen H'in en önemli olumsuz etkisi, yük uygulanan durumlarda oluşan hidrojen gevrekliğidir. Ticari alaşımlarda bu yüzde çözülmüş H miktarı 125-150 ppm arasında tutulur. Yüzeye geçmiş H, hareket eden dislokasyonlarla malzeme içine ilerleyebilir. Kayma bandı çevresinde artan H konsantrasyonu, çatlak oluşumunu ve çatlak ilerlemesini kolaylaştırarak daha düşük stres altında kaymaya olanak sağlar. Taban düzleminde kaymayı kolaylaştıran bu olgu nedeniyle Ti-6Al-4V alaşımları hidrojen gevrekliğine karşı duyarlıdır Bu olgunun etkisini azaltmak için H çözümlülüğü yüksek olan HMK yapılı β fazının oranı yaşlandırma ile arttırılır [1].

2.4.2.4 Biyouyumluluk

Bir alaşımın biyomalzeme olarak sınıflandırılabilmesi için o alaşımın, canlı deneylerde bir hayvan vücudunda denenmesi lazımdır. Sert dokuların yerini alacak alaşımlarda ufak bir örnek hayvanların uyluk veya femur kemiğine yerleştirilerek, malzeme etrafındaki hücrelerin davranışı gözlenir. Eğer malzeme vücut tarafından yabancı ve zararlı bir yapı olarak görülürse örnek etrafında fibroz kapsülasyon dokusu oluşur. Eğer uygulanan alaşım iyi kimyasal stabiliteye ve aktif olmayan bir yüzeye sahipse, vücut reaksiyon gösterip alaşım çevresinde fibroz doku oluşturmaz. Fibroz doku olmadığı için o bölgenin orijinal dokusu direk implant yüzeyiyle temasa geçebilir ve bağlanmaya olanak doğar. Ek olarak alaşım yüzeyi kalsiyum fosfat içeren kemik benzeri bir bileşikle kaplanırsa kimyasal ve biyolojik bağlanma gerçekleşir. Özetle fibroz dokunun kalınlığı ve yapısı ile implant çevresinde oluşan kimyasal ve biyolojik bağlanma biyouyumluluk derecesini gösterir [11]. Ti dünya üzerinde yaygın olarak bulunmasına rağmen canlılarda çok az miktarda Ti bileşiği ve iyonu bulunur. Vücutta bulunmayan yabancı bir element olmasına rağmen vücut ona reaksiyon göstermez. Canlı metabolizmasında Ti içeren bir reaksiyon yoktur. Kimyasal olarak reaksiyon vermediği için Ti çok iyi biyouyumluluk sergiler [8]. Ti-6Al-4V, Ti-29Nb-13Ta-4,5Zr alaşımlarıyla 316 paslanmaz çeliğin kullanıldığı

tavşanlarda uygulanmış bir deneyde, Ti esaslı alaşımlarda ana kemik dokusuyla sorunsuz bir bağlanma ve kemik iyileşmesi gözlenirken paslanmaz çelikte fibroz doku oluşumu görülmüştür (Şekil 2.32) [11].



Şekil 2.32 : İmplant çevresindeki kemik oluşumu [11]

Bir metalik malzemelerin biyouyumluluk özelliğinin belirlenmesindeki en önemli parametre o malzemenin korozyon direncidir. Metalik malzemelerde korozyon direnci malzeme yüzeyinde oluşan pasif oksit filmine ve bu filmde yayılan iyon miktarına bağlıdır. Fakat oluşan yüzey filmi kullanım sırasında veya aşınmadan dolayı kırılıp sürekliliğini kaybeder. Aşınma ve yüzey filminin kırılması, çevreye metal iyonu yayılımını hızlandırır [8]. Ti-6Al-4V alaşımında oksit filmi kırılabilir bu film tekrar oluşarak iyon yayılımını önler. Oksit filmin tekrar oluşma hızı diğer NiAl ve paslanmaz çelik gibi biyomalzemelere göre daha iyidir. Kendi kendine tamir özelliği Ti-6Al-4V alaşımlarını kalça implantı uygulamalarında öne çıkartmaktadır [8]. Biyomedikal sektöründe en yaygın kullanıma sahip Ti-6Al-4V alaşımı protein ve vücut sıvısını simüle eden çözeltilerde paslanmaz çelik, Co ve Ni bazlı alaşımlardan daha iyi korozyon dayanımı göstermiştir. Fakat alaşımının içerdiği Al'un Alzheimer hastalığına ve osteomalacia adlı kemik hastalığına yol açmaktadır. Ti-6Al-4V alaşımının oksit filminin kırılmasının kimyasal çözünümüyle gerçekleştiği görülmüştür. Araştırmalarda α fazının selektif olarak oksitlendiği ve β fazının zenginleştiği görülmüştür [8].

Alaşım elementlerinin yayılımının toksik etkisini inceleyen çeşitli araştırmalarda Ti ve V'un hücre içindeki dağılımı incelenmiştir. Araştırmalarda Ti'un toksik etkisi olmadığı ve V'un 10 g/ml'nin altında toksik olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca Ti'un hücre içindeki konsantrasyonu V'un 10 katı iken, Ti yayılımı, V'un hücre içine yayılımını engellemiştir. Ayrıca toksik olduğu düşünülen V iyonlarının yayılımının sadece protez etrafındaki hücrelerle sınırlı kaldığı gözlenmiştir [8]. Bu bulgular ışığında yapılan diğer çalışmalarda Ti-6Al-4V alaşımından yayılan iyonlarının, kemik iliği hücrelerinin büyüerek kemik hücresine dönüşümünü sekteye uğratmıştır [8 p116]. 500 °C veya 700 °C'de 1 saatlik bir termal oksidasyonun hücre bağlanma özelliklerini iyileştirdiği ve iyon yayılımını yavaşlattığı görülmüştür. Ayrıca hücre bağlanması yüzey pürüzlülüğüne bağlı olduğu için yüzey pürüzlülüğünü arttıracak poroz kaplamalar veya yüzeyi kumamla gibi tribolojik işlemler biyoyumluluğu arttırmaktadır [8].

Saf Ti ve Ti-6Al-4V ELI (%0,05 N, %0,08 C, %0,0125 H, %0,25 Fe, %0,13 O) biyomedikal sektöründe en çok yaygın olarak kullanılır. Ti-6Al-4V alaşımındaki V'un toksik olduğu düşünülmekte olduğu için, toksik olmayan Fe ve Nb gibi β yapıcılarının bulunduğu diğer alaşımların kullanımı da öne çıkmaktadır. Son zamanlarda dokuya ve kemiğe bağlanma olgusu konusunda kimyasal özelliklerden çok, implantla kemik arasındaki stres dağılımı ve mekanik uyumluluk incelenmektedir. Her ne kadar Ti-6Al-4V alaşımının rijitliği Co-Cr alaşımlarından ve paslanmaz çelikten düşük de olsa, elastisitesi insan kemiğine yakın olan Ti alaşımlarının geliştirilmesi için çalışmalar sürmektedir [11]. İyileştirilmesi istenen ve biyoyumluluğa etkisi olan diğer bir mekanik özellik ise sertliktir. Sertlik artırılarak aşınma ürünleri azaltılır ve aşınma kalıntılarının neden olduğu alerjik reaksiyona bağlı şişme ve su toplamaya mani olunabilir. Ni ve O ile sertleştirme α -caseleri oluşturma yoluyla çeşitli yüzey sertleştirme işlemleri uygulanabilir. Bu iyileştirmede dikkat edilmesi gereken nokta sertleştirilmiş yüzey ile malzemenin yumuşak merkezi arasında mekanik uyumsuzluk yaratmamaktır [8].

2.5 Titanyum Üretimi

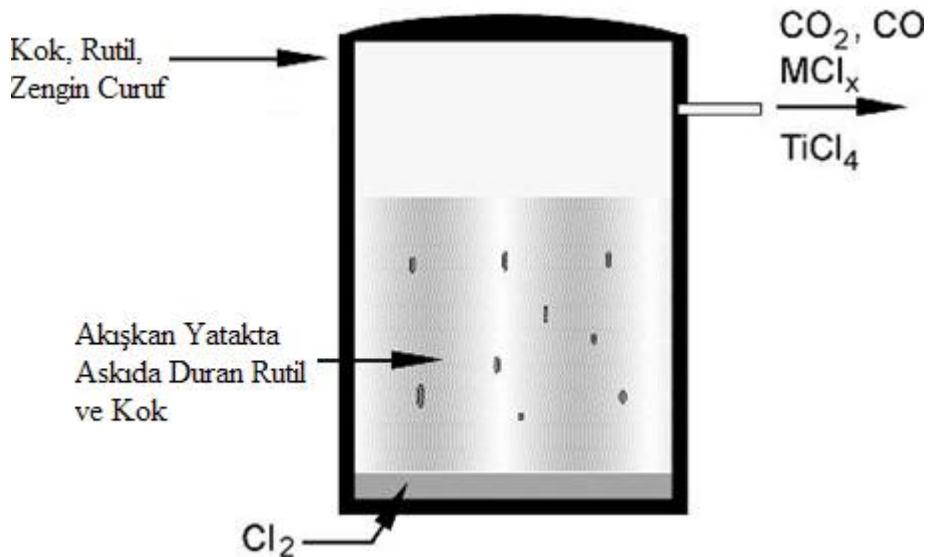
Prosesin ana adımları, rutilin klorinasyonu, $TiCl_4$ 'ün destilasyonu, $TiCl_4$ 'ün Mg ile redüksiyonu, titanyum süngerinin rafinasyonu ve ergitme işlemi için köpüğün öğütülmesi olarak sayılabilir [1]. Kroll Prosesi kesikli bir procestir ve yerini alacak

sürekli bir proses daha bulunamamıştır [2]. Kroll Prosesi'yle üretilen metalik sünger, vakum ark fırınlarında ergitilip, alaşımlanır ve ingot halinde dökülür [1]. İngotlardan, dövme, ekstrüzyon, haddeleme, döküm ve toz metalurjisi ile istenilen şekilde nihai veya ara ürünler elde edilir [3].

2.5.1 Titanyum Süngeri Üretimi

Cevherden elde edilen metalik titanyuma, boşluklu yapısı dolayısıyla titanyum süngeri denir. Titanyum üretiminde başlangıçta cevher rutil, TiO_2 , ve ilimenittir, $FeTiO_3$. Cevherden titanyum üretimi beş adımda gerçekleşir: klorinasyon, $TiCl_4$ 'ün destilasyonu, $TiCl_4$ 'ün redüksiyonu, titanyum süngerinin rafinasyonu ve titanyum süngerinin öğütülüp alaşımlama için uygun kopmakların üretimi [1].

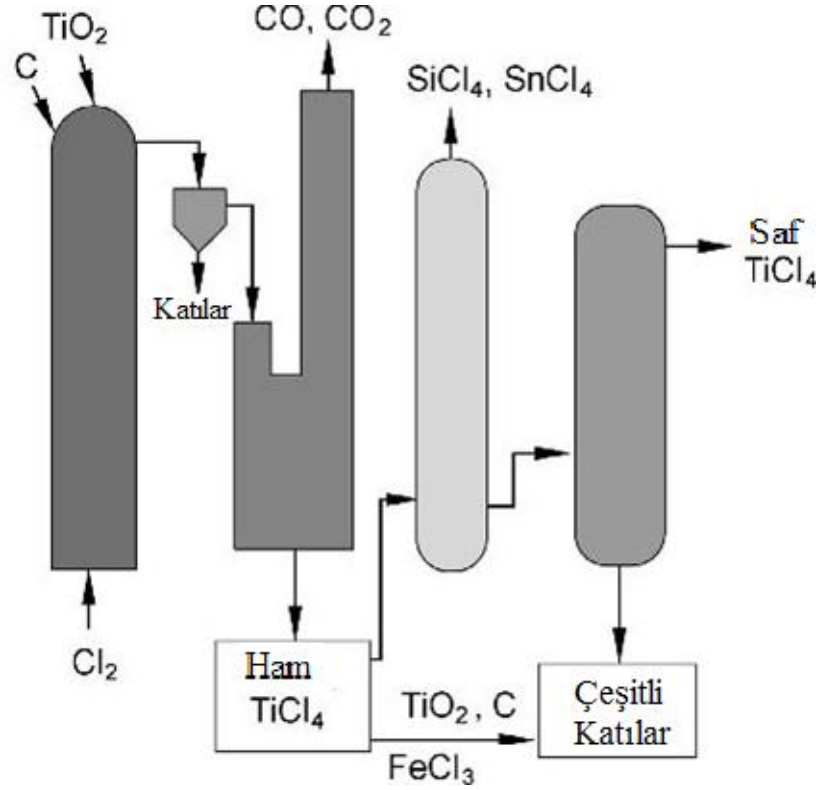
Klorinasyona saflığı düşük rutille veya ark fırınında karbonla indirgenerek demir üretiminde çıkan curufta zenginleştirilmiş ilimetinle başlanır. Klorinasyon akışkan yataklı bir fırında TiO_2 ve karbon şarjıyla yapılır (Şekil 2.33). Fırının dibinden Cl_2 üflenir ve gaz TiO_2 ve C ile reaksiyona girer. Reaksiyon ürünleri MCl_x formuna dönüşmüş empüriteler, CO_2 , CO ve gaz fazında $TiCl_4$ 'dür. Klorinasyon reaksiyonları: $TiO_2 + 2Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO_2$ ve $TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightarrow TiCl_2 + 2CO$ şeklindedir. Gaz fazındaki reaksiyon ürünleri klorinatörün üst bölümünden çekilerek destilasyon ünitesine alınır [1].



Şekil 2.33 : Klorinasyon hücresinin ve giren çıkan maddelerin şematik gösterimi [1]

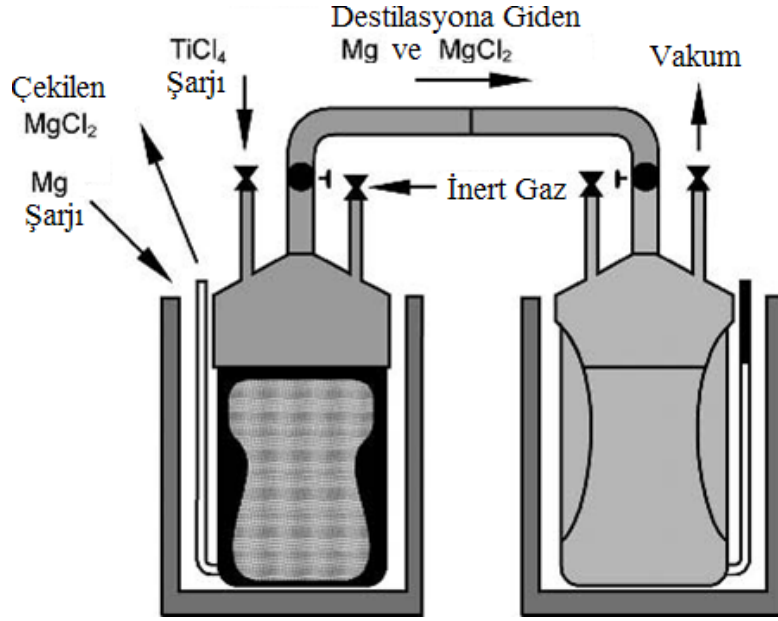
Klorinasyondan sonra çıkan $TiCl_4$ gazı saf olmadığı için üretimin ikinci adımında $TiCl_4$ saflaştırılmalıdır. İki adımlı destilasyon uygulanır birinci adımda CO, CO_2 ve

gazla taşınan kurum, TiO_2 ve $FeCl_3$ tozları uzaklaştırılır (Şekil 2.34). İkinci adımda ise cevherden gelen $SiCl_4$ ve $SnCl_4$ gibi empüritelere uzaklaştırılır. Daha sonra $TiCl_4$ inert gaz atmosferine sahip bir tutucuya alınır [1].



Şekil 2.34 : Destilasyon ünitesi ve giren çıkan maddelerin şematik gösterimi [1]

İzleyen adım Kroll prosesi olarak bilinen $TiCl_4$ 'ün indirgenmesi adıdır. $TiCl_4$ tabanında ergimiş metalik Mg bulunan 800-850 °C sıcaklığa ve inert gaz atmosferine sahip bir reaktöre beslenir (Şekil 2.35). Redüksiyon sırasında gerçekleşen iki adımlı reaksiyon $TiCl_4 + Mg \rightarrow TiCl_2 + MgCl_2$ ve $TiCl_2 + Mg \rightarrow Ti + MgCl_2$ şeklindedir. Reaksiyon ekzotermik olduğu için $TiCl_4$ reaktörün ısını kontrol edilebileceği bir hızda şarj edilmeli. Sıcaklık kontrol edilerek reaksiyon ürünü metalik Ti'un yoğunluğunun artması ve uçucu $MgCl_2$ 'ün metal içinde hapsolmesi engellenir. İndirgeyici olarak Na da kullanılabilir fakat reaksiyon ürünü NaCl'ün ekonomik değeri yoktur. $MgCl_2$ ise metalik Mg üretiminde kullanılabilir. Mg üretimi ile paralel çalışan bir proses işletilirse, Mg üretiminden Kroll prosesine sürekli Cl_2 gazı ve redükleyici Mg sağlanarak proses daha ekonomik hale gelir [1].



Şekil 2.35 : Kroll Prosesi'nin Yapıldığı otoklavlar ve giren çıkan maddelerin şematik gösterimi [1]

Üçüncü adım ise Ti süngeri içinde kalan $MgCl_2$ 'ün destilasyonu vakum altında, inert gaz yıkaması veya asit liçiyile yapılabilir. İnert gaz destilasyonunda ise $MgCl_2$ 'ün yüksek gaz basıncı kullanılarak selektif olarak buharlaştırılıp ayrı bir bölmede kondanse edilir. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılır. Vakum destilasyonunda vakum ile ikinci bir reaktöre alınan $MgCl_2$ gazı ve artık Mg orada çöktürülür. İkinci reaktörde çöktürme sonrası tekrar Mg eklenir ve bu ikinci reaktör bir sonraki proses için kullanılır. Böylece yarı sürekli bir proses işletilebilir. Kroll Prosesi kapalı bir prosestir, neredeyse prosese tekrar indirgeyici eklemeye ihtiyaç yoktur. Kroll Prosesi'nin tek dezavantajı Ti süngerin paslanmaz çelik reaktörden Ni ve Fe kapmasıdır. Ti süngeri destile edildikten sonra kırılıp 3-5 cm arasında granüllerin üretildiği kırma ve kompaktlama adımı gerçekleştirilir [1].

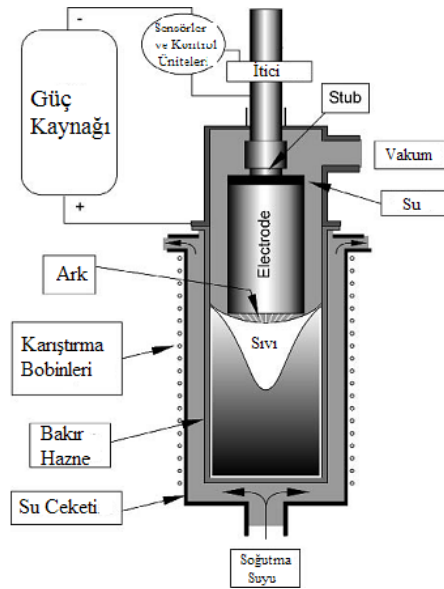
2.5.2 Vakum Ark Ergitme

Vakum ark ergitmesi alaşımlanmış Ti ingotlarının üretiminde kullanılan en yaygın yöntemdir. Her geçen gün daha büyük ingotlar üretilmektedir. İngotların boyu büyüdükçe ergitme ve mekanik işlemler sırasında kayıplar azalır. Vakum ark ergitmesi öğütülmüş granüllerin mekanik küp şeklinde kompaktlanır ve kaynakla birleştirilerek ilk elektrot oluşturulur (Şekil 2.36). Kompaktlar istenilen alaşım bileşiminde yapılır. Ayrıca geri dönüşümden gelen bileşimi sağlayan Ti alaşımları da bu elektrota paçallanır [1].



Şekil 2.36 : Önceden alaşımlanmış vakum ark elektrotları [1]

Elektrot doğru akımla ergitilir, ergimiş havuzun altından da ingot çekilir. Havuzun çevresindeki yapı bakırdır ve su ile soğutulur (Şekil 2.37). Ergitme işlemi son derece dar parametre aralıklarında dikkatle yapılması gereken işlemlerdir çünkü nihai ürünlerdeki birçok mikroyapı hatası bu adımdan gelir. Ergitme bölgesine hava sızması engellenemezse son üründe N ve O kirlenmesi olur. Ergimiş metal havuzunun boyutu sürekli kontrol edilerek hızlı soğuma gerçekleşmesi engellenerek segregasyon önlenmelidir. Ayrıca eritme hızı ve soğutma miktarı ayarlanarak segregasyon oluşumuna engel olunmalı [1].



Şekil 2.37 : Vakum ark fırınının şematik gösterimi [1]

2.5.3 Soğuk Yığın Ergitmesi

Soğuk yığın ergitmesi yeni bir ergitme prosesidir. Bu proseste su ile soğutulan bakır yolluk üstüne önden alaşımı hesaplanmış granüller şarj edilir. Daha sonra yolluk üstüne elektron beam veya plazma ark yoluyla enerji yollanarak ergitme yapılır ve

bakır yolluk tarafından çekilen ısıya denk ısı ertirme boyunca yine bu yöntemle sağlanır. Yöntem sırasında şarj edilen Ti sadece ertimiş Ti ile temas eder. Yolluk uzunluğu ve Ti'un ertimiş şekilde kalma süresi ayarlanarak erimeden gelen sorunların giderilmesinde kullanılır [1].

2.5.4 Primer İşlemler

Primer proses üreticiye bağlı olarak β faz bölgesinde yapılan homojenizasyon tavlamaıyla başlar. Homojenizasyon tavlama β dönüşüm sıcaklığının 20-30 °C üzerinde 20-30 saat süreyle yapılır. Tavlama sırasında vakum ark ertirmesinden gelen hatalar giderilmez. Tavlama ardından sıcak deformasyon yapılır. Deformasyon β dönüşüm sıcaklığının üzerinde yapılır ve yuvarlak olan ingot kare veya dikdörtgen şekilde getirilir. İlk deformasyonun ardından β sıcaklığının altına inilerek yeniden kristallenmeyle beraber ikinci deformasyon yapılır. Takip eden adımlarda β dönüşüm sıcaklığının üstünde ve altında uygulanan deformasyon döngüleriyle homojen segregasyonsuz yapı elde edilir. Primer haddeleme sonrası ardından bilet, tel, plaka ve sac şeklinde mamüller elde edilir [1]. Primer işlemler arasında ekstrüzyon da sayılabilir. Ekstrüzyonla dikişsiz boru ve dikişsiz tüp gibi uzun mamüller üretilir. Ekstrüzyon sonrası mikroyapılar dövme ve haddelenmiş alaşımların mikroyapısına benzese de, dövme ve haddeleme sonrası oluşan termomekanik işlem görmüş mikroyapı ekstrüzyon mikroyapısından farklıdır [3].

2.5.5 Dövme

Ti alaşımlarının ana şekillendirme yöntemi dövmedir. Dövme bilette yapılır. Dövme boyut, şekil ve mikroyapı kontrolü sağlar. Ti alaşımları dikey çekiçlerle veya hidrolik preslerle yapılır. Ti alaşımlarının akma dayanımı çeliklere ve Al alaşımlarına göre daha yüksek olduğu için kullanılan presler ve ekipman diğer alaşımlar için kullanılan ekipmana göre daha pahalıdır. Dövme açık veya kapalı kalıplarda yapılır. Genelde şekillendirme birkaç adımda gerçekleştirilir [1]. Ti alaşımlarında dövme işlemi yapıldığı sıcaklığa göre $\alpha+\beta$ ve β dövme olma üzere ikiye ayrılabilir [2]. Ti-6Al-4V alaşımları genelde $\alpha+\beta$ faz bölgesindeki sıcaklıklarda dövülür [1]. Dövme sırasında deformasyon miktarı, deformasyon hızı, sıcaklık ve dövme süresi oluşan mikroyapıyı etkilediğinden çok iyi kontrol edilmelidir. Deformasyon miktarı işlem sonunda gerçekleşen yeniden kristallendirme gibi ısı işlemleri etkiler. Örneğin deformasyon miktarı ısı işlemler sonucunda ortaya çıkacak mikroyapının eşksenli, dubleks veya

lameller olmasını etkileyen önemli bir parametredir. Sıcaklık ve süre ise tane büyümesi açısından önemli iki parametredir [2].

2.5.6 Dairesel Haddeleme

Dikişsiz silindirik ürünler elde etmek için geliştirilmiş bir prosestir. Silindirik haddeleme dairesel bir biletlin içine bir delik açmakla başlar. Bu delik deformasyonla genişletilerek istenilen şekilde parçalar elde edilir. Bu tür parçalar roket gövde parçası, uçak motoru kaplamaları, basınç kazanları gibi uygulama sahalarına sahiptir [1].

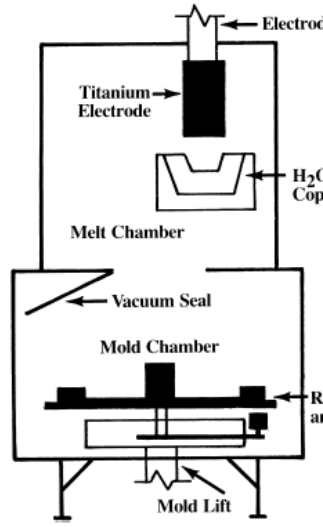
2.5.7 Döküm

Ti reaktif bir metal olduğu için dökümü zordur. Bu yüzden deformasyon ile şekillendirme tekniklerine göre Ti alaşımlarının dökümü daha pahalıdır. Ti ergitme fırınlarının ortak noktası inert gaz veya vakum atmosferi kullanımındır. Ergimiş metal kalıp ile temas halindedir ve metal ile kalıp arasında bir reaksiyon gerçekleşebilir. Diğer metaller için kullanılan Al_2O_3 veya SiO_2 bazlı kalıplar Ti için kullanılamaz Çünkü Ti alaşımları Si, Al ve O'ı çözerek α -case oluşturur ve ek olarak çözünmeyle kalıbı zayıflatarak kalıbın delinmesine yol açabilir. Bu yüzden Ti ve Ti alaşımlarının dökümünde oksidinin oluşum entalpisi Ti oksitlerinininkinden daha yüksek seramik kalıplar, ergime sıcaklığı Ti'dan daha yüksek refrakter metal kalıplar ve hızlı soğutmalı kalıplar kullanılabilir [2]. Ti dökümünde itme grafit veya seramik hassas döküm kalıpları kullanılır [3]. Kalıp tasarımı açısından bakıldığında ise Ti alaşımları aslında döküm için uygun alaşımlar olmadığı için kompleks şekillerin dökülebilirliği açısından bazı sınırlar vardır [2]. Yine de döküm için özel alaşım geliştirilmemiş olsa da akıcılık ve kalıp doldurma ile ilgili problemlere sık rastlanmaz [3].

Diğer metallerin aksine, dökümle üretilmiş Ti parçalar, deformasyonla şekillendirilmiş Ti parçalarına yakın mekanik özellikler sergilerler. Mukavemet ve yüzde uzama özellikleri bir az daha kötü olsa da tokluk ve çatlak ilerleme özelliklerinde dramatik gerilemeler görülmez. Özellikle dökümden sonra sıcak izostatik presleme yönteminin kullanılmasıyla deformasyonla üretilmiş alaşımlarınkine yakın mekanik özellikler elde edilmiştir. HIP ile parçalardaki poroziteler büyük oranda giderilmektedir. Pahalı olsa da poroziteleri gidermek için tungsten inert gaz kaynağıyla tamirat da uygulanmaktadır. Bu aşamalardan sonra,

mekanik özellikleri ve mikroyapıyı iyileştirmek için dökülmüş parçalara çeşitli ısı işlemler uygulamak sanayide yaygın bir yöntemdir. [3].

Biyomalzeme uygulamalarında segregasyonu önlemek için ikili ergitmenin uygulanabildiği Levicast tipi ergitme fırınları kullanılır (Şekil 2.38). İngotlarda segregasyon olma ihtimali yüksek olduğu için bu ingotlar ilk adımda ergitilir ve su soğutmalı Cu kalıplarda karıştırılarak katılaştırılır. Ardından elde edilen yeni ingot kesilir ve bu parçalar tekrar ergitilir. İkinci ergitmeden sonra elde edilen ingotta segregasyonsuz ve homojen bileşime sahip bir yapı vardır. İmplant dökümünde bu ingotlar kullanılır [9].



Şekil 2.38 : Levicast Fırınının şematik gösterimi [11]

2.5.8 Toz Metalurjisi

Ti'un üretim maliyetini azaltmak için nihai şekle en yakın üretim yöntemleri öne çıkmaktadır. Toz metalurjisiyle diğer üretim yöntemlerine yakın mekanik özellikler ve daha homojen bir mikroyapı elde edilebilir. Toz metalurjisindeki en büyük dezavantaj toz üretiminin zorluğu ve maliyetidir. Üretimde göz önünde bulundurulması gereken özellikler oksijen konsantrasyonu, saflık ve empüritelerdir. Sinterlenebilirlik empüritelere bağlı bir kavramdır. Sinterleme sırasında boşluk oluşturan empüritelerin metal tozuna karışması engellenmeli. Klor gibi elementlerin oluşturduğu boşluklar yorulma davranışı üzerinde negatif etkiye sahiptir. Toz metalurjisinin avantajları arasında segregasyonsuz, ince taneli, koherent ve homojen mikroyapı oluşması sayılabilir. Mukavemet değerleri deformasyonla üretilmiş alaşımlara yakındır ve hatta onlardan daha iyidir [3].

3. SİNERLEME VE SİNERLEME KİNETİĞİ

Sinterleme, termal enerji yardımıyla toz yığınlarını birleştirmek için kullanılan bir tekniktir. Sinterleme, parçaların mukavemet kazandığı bir ısıl işlemdir. Sinterlemede amaç difüzyon, basınç ve ısı etkisiyle parça içindeki boşlukların yok edilmesidir. Sinterlenen malzemelerin üstün özelliklere sahip olabilmesi için bünyesinde bulunan boşluğun olabildiğince ortadan kaldırılması gerekir. Kütle taşınımını arttırmak için ısı, elektrik alan ve mekanik basınç gibi enerji kaynakları kullanılır.

3.1 Sinterleme Kinetiği

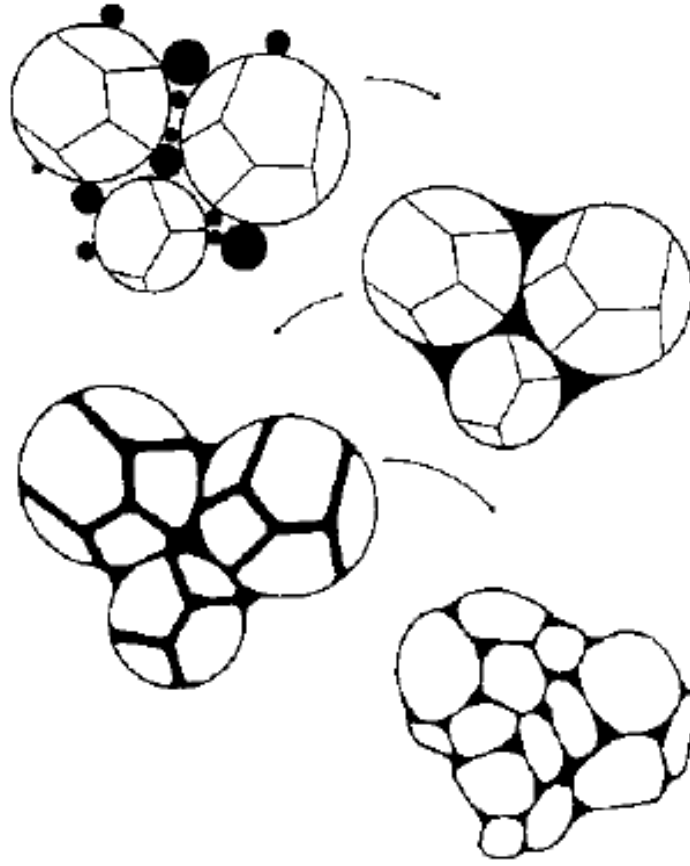
Sinterleme sistemin serbest enerjisinin düşürülmesiyle gerçekleşir. Serbest enerjiyi düşüren bu etkenler itici güç olarak geçer. Partikül yüzey kavislenmesi veya kimyasal reaksiyonlar bu aktivatörler arasında sayılabilir. Sinterleme esnasındaki itici güçler yüzey enerjisini düşürür. Yüzey enerjisi düşünce taneler arasında atom difüzyonu sağlanır. Boşluklar kapanır. Fakat bu mekanizma etkinliğini uzun süreler sürdürürse boşlukların kapanmasının ardından tane büyümesi başlar. Tane büyümesi boşlukların kapanmasının sağlayan yoğunlaşma mekanizmasını yavaşlattığı bilinmektedir. Zaten tane büyümesi ile yoğunluk artışının rekabet içinde iki mekanizma olduğu varsayılır. Tane büyümesi baskı altına alınmazsa, yüksek yoğunluklara ulaşamaz. Bu açıdan bakıldığında sinterlemeyi etkileyen parametrelerin başında termodinamik faktörler olan, sıcaklık, süre, atmosfer, basınç ve ısıtma ve soğutma hızlarıdır. Bu yüzden sinterleme çalışmalarında genelde sıcaklık ve sürenin etkisi araştırılır. Ayrıca basıncın ve kullanılan atmosferin etkisi de araştırma konusu olmuştur [12].

3.1.1 Sıvı Faz Sinterleme

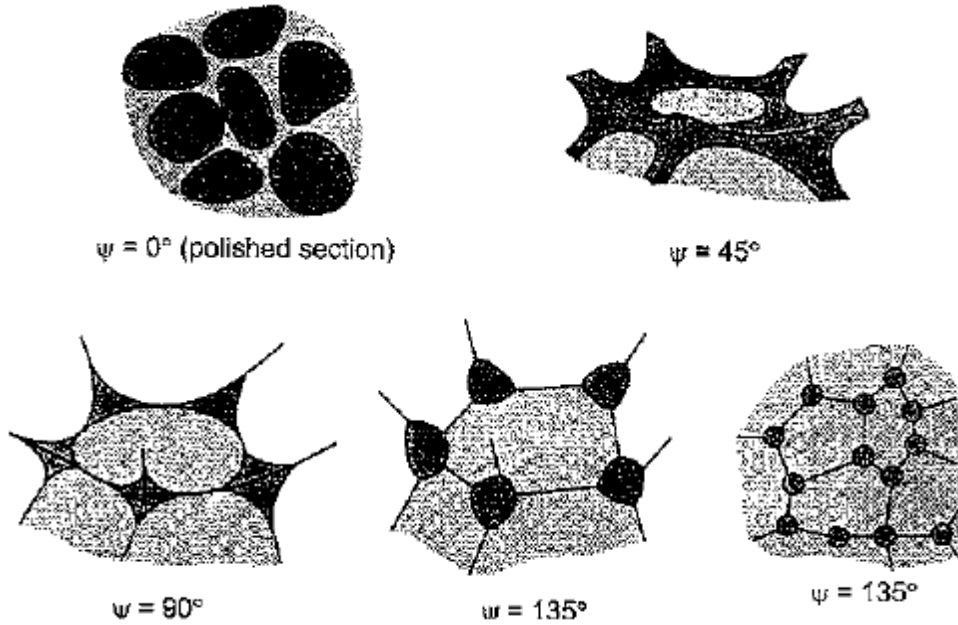
Bir çok yüksek ergime sıcaklığına sahip veya kovalent bağlı malzemede, sinterleme sonrası oluşan mikroyapıları iyileştirmek ve sinterlemeyi kolaylaştırmak için sıvı bir fazın oluşması sağlanır. Sinterleme esnasında taneler arasında bağlanmayı sağlamak için belirli bir miktarda malzemenin sıvı faza geçtiği sinterleme türüne sıvı hal

sinterlemesi denir. Sıvı faz sinterlemenin amacı yoğunluk artış hızını, tane büyüme hızını ve arttırmak ve tane sınırlarının hassas kontrolünü sağlamaktır. Hazırlanan toz karışımı ana malzeme ve dopantlardan oluşur. Tipik bir proseste dopantın oluşturduğu sıvı fazın genel hacme oranı çok küçüktür. Sıvı fazın düşük miktarı nedeniyle tam olarak ne kadar sıvı oluşacağını ve bileşiminin ne olacağını kontrol etmek zordur. Isıtma sırasında, toza harmanlanmış dopant ana malzemenin bir kısmıyla ötektik bir reaksiyona girerek, düşük ergime sıcaklıklı bir bileşik oluşturur ve ergime sağlanır. Sıvı faz sinterlemesi yüksek dereceli kovalan bağlara sahip, katı hal sinterlemesiyle yoğunluk artışları sınırlı olacak seramiklerin sinterlenmesi için daha uygun bir yöntemdir. Ek olarak çok yüksek sıcaklıklar ve pahalı prosesler gerektiren sinterleme işlemlerinin yerini alabilir. Sıvı faz oluşturmanın dezavantajı ise, oluşan sıvı fazın katılaştıktan sonra taneler arası bölgede camsı bir yapıda kalıp, sürtünme yorulma dayanımı gibi özelliklerin azalmasına yol açmasıdır [12].

Oluşan sıvı fazın madde aktarımını hızlandırması ve katı halde kalan parçaların daha kolay hizalanmasıyla daha yüksek yoğunluklara erişilebilir. Taneler arası sürtünme önemli miktarda azaldığı için dış basınç veya kapiler kuvvetlerin etkisiyle taneler daha kolay yer değiştirip daha kolay hizalanıp, tekrar istiflenebilir (Şekil 3.1). Sıvılarda difüzyon katılardan daha hızlı gerçekleştiği için tane sınırı 1 ilerlemesi veya latis difüzyonu gibi difüzyona bağlı mekanizmalar daha hızlı meydana gelir ve yoğunluk artış hızı ile yoğunluk artar. Ayrıca sıvı fazın içinde, küçük tanelerden büyük tanelere doğru madde akışı gerçekleşir ve tane büyüme mekanizmaları da hızlanır [13]. Yoğunlaşmanın temeli sıvı ile porlar arasında oluşan yeni tane sınırlarıdır. Dolayısıyla yoğunluk artışı porların küçülmesiyle beraber, porların basınçlarının artması ve artan basıncın sıvı fazı tıpkı bir dış basınç varmış gibi katı tanelere itmesine ve onları sıkıştırmasına dayanır (Şekil 3.2). Sinterleme esnasında hız belirleyici, hüküm süren, mekanizma ana faz ile dopant faz arasındaki reaksiyonun hızıdır.



Şekil 3.1 : Sıvı hal sinterlemesinde taneler arası bölgedeki sıvı fazın etkisiyle tanelerin tekrar istiflenmesinin şekilsel gösterimi [14]

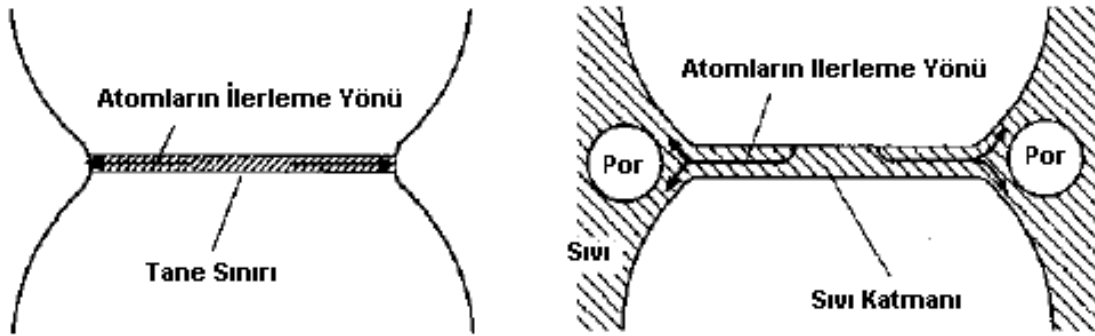


Şekil 3.2.: Sıvı hal sinterlemesinde, sinterlemenin ilerleyen aşamalarına göre ideal sıvı faz dağılımı [14]

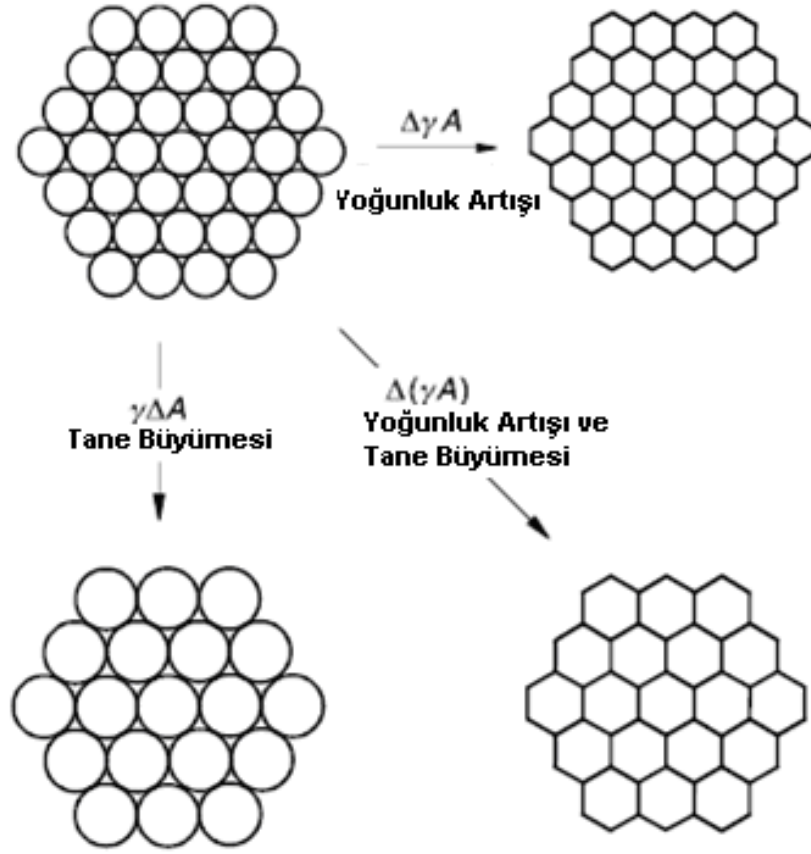
Oluşan nihai üründe mikroyapı genelde, kristal yapılı tanelerden ve amorf tane sınırlarından oluşur. Bazı malzemelerde sıvı faz soğuma esnasında katı eriyik oluşturabilme özelliğine sahiptir ve tane sınırlarında da kristal yapıda olabilir. Genelde eş eksenli yuvarlak taneler görülürken uzamış ve yuvarlak köşeli veya çok yüzlü taneler görülebilir. Oluşan basınç nedeniyle şekil değişimleri görülür ve şekil değişimi daha sıkı bir paketlenmiş bir yapı elde edilir [14].

3.1.2 Katı Faz Sinterleme

Katı faz sinterleme içerdiği madde taşıma, yoğunluk artışı ve mikroyapılar bakımından sıvı faz sinterlemesinden ayrılır (Şekil 3.3). Katı hal sinterlemesi proseslerinde madde taşınımı altı farklı difüzyon mekanizmasıyla gerçekleşir. Sinterleme esnasında altı mekanizmadan bir çoğu birlikte aktif olabilir. Sinterleme sırasında tane sınırları bozulmadan kalır ve tane sınırı ilerlemesi ile tane büyümesi veya por büyümesi gerçekleşir (Şekil 3.4). Tane büyümesi sistemin serbest enerjisini düşürür ve yoğunluk artışı için kullanılan itici güç azalır [14]. Diğer bir deyişle tane büyümesi ve yoğunluk artışı arasında bir yarış vardır. Ya taneler çok kenarlı geometrilere geçip boşlukları doldururlar ve büzülme ile yoğunluk artışı gerçekleşir, ya yoğunluk artışı ile beraber taneler çok kenarlı geometriye geçerken büyürler, ya da sadece tane büyümesi gerçekleşir ve büzülme olmadığı için yoğunluk artmaz [15].



Şekil 3.3 : Katı hal ve sıvı hal sinterleme işlemlerindeki madde taşınımı mekanizmalarının karşılaştırılması [14]



Şekil 3.4 : Sinterleme itici gücün tane büyümesi veya yoğunluk artışı için kullanılmasının tercihine göre gerçekleşen çeşitli kompaktlanma olayları [14]

Difüzyon mekanizmaları, Fick'in birinci kuralına, yani konsantrasyon gradiyentine dayanır. Bu kabulde difüzyon zamana bağlı olarak incelenmez [16]. Bu yaklaşıma göre, konsantrasyon farkı bulunan iki bölge arasında, sıcaklığa bağlı bir katsayı oranında madde akışı gerçekleşir. Madde akışı üç boyutlu olarak;

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dZ} \quad (3.1)$$

formülü ile ifade edilir. J madde akışı, D sıcaklığa bağlı difüzyon katsayısı ve C de belirli doğrultudaki konsantrasyon farkını ifade etmektedir. Fakat yukarıdaki formül katı halde gerçekleşen difüzyon hareketlerini tam olarak temsil etmez çünkü katılardaki madde transferi büyük oranda zamana bağlıdır. Böylece difüzyonu zamanın bir fonksiyonu olarak ifade eden Fick'in ikinci kuralı ortaya çıkmıştır [16]. Fick'in ikinci kuralı aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dZ^2} \quad (3.2)$$

Denklem ile bir doğrultu üzerinde zamanla oluşan konsantrasyon farkı ifade edilmiştir. Atomistik bazda, difüzyon bir latis düzleminden diğer bir latis düzlemine gerçekleşen rastgele atom atlama hareketleri gibi düşünülür. Atom atlama modellenmesinden yol çıkılarak, sıcaklıkla birlikte difüzyon katsayısının nasıl değiştiği de;

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir. D belirli bir sıcaklıktaki difüzyon katsayısı, D_0 sabit değer, Q molar aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T de Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Difüzyon mekanizmaları bu genel şemsiyede incelenir.

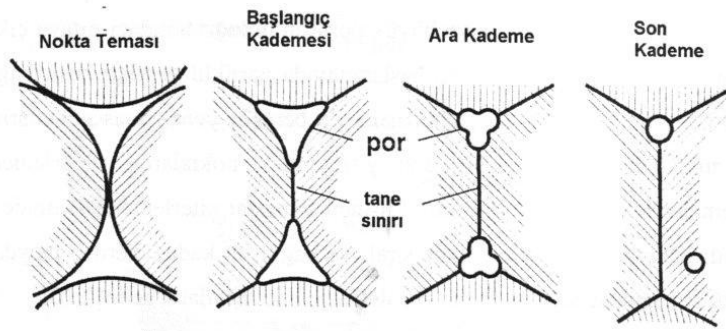
Sinterleme mekanizmaları olarak da geçen altı difüzyon mekanizması, taneler arasında boyun verme ile beraber bağların oluşmasını sağlar ve toz kompaktının mukavemeti sinterleme sırasında artar. Altı tane mekanizma olmasına rağmen bunlardan sadece bir kısmı yoğunluk artışına ve çekilmeye sebep olur. Mekanizmalar bu şartla yoğunluk arttırıcı ve yoğunluk azaltıcı diye ikiye ayrılabilir [14]. Yüzey difüzyonu, latis difüzyonu, gaz taşınımı yoğunluk artışı tanelerin boyun vermesine sebep olur fakat malzemenin çekerek yoğunluğunun artmasına sebep olmaz. Tane sınırı difüzyonu, latis içindeki difüzyon hareketleri, ve dislokasyon hareketleriyle plastik akma ise tanelerin boyun vermelerine ve çekerek, yoğunluklarının artmasına katkı sağlar. Yüzeğe çok yakın ince bir film boyunca atomların akmasıdır. Mekanizma olarak boşlukların ve atomların hareketine dayanır. Yüzey üzerinde gerçekleştiği için porların küçülmesinde bir rol oynamaz [16]. Latis difüzyonu tane sınırlarında, yüzeylerde ve tane içinde meydana gelebilir [16]. Nokta hatalarının hareketini içerir. Tanelerin içinde, tanedeki hatanın türüne göre boşluk hareketi veya ara yer mekanizması olarak gerçekleşir. Boşluk hareketinde boşluk ile latisteki atom yer değiştirir atom hareketi boşluk hareketinin ters yönündedir. Eğer boşluk hareketini karşılayacak kadar ters yönlü atom hareketi olmazsa boşluklar birleşerek porlar oluşturur. Ara yer mekanizmasında ya boşluk atomu yan boşluğa geçer ya da boşluktaki atomla latisteki atom yer değiştirir. Ayrıca döngü şeklinde de yer değiştirme mekanizmaları vardır [14]. Tane içindeki latis difüzyonu hareketleri nispeten daha zor ve yavaşken, yüzeylerde gerçekleşen difüzyon hızlı ve kolaydır

[16]. Tane içindeki difüzyon hareketleri tane içindeki porlara doğru atom taşınımını sağladığı için yoğunluk artışı sağlar. Fakat yüzeyde gerçekleşen difüzyon yoğunluk arttırmaz. Çünkü hem yüzey üzerinde gerçekleşir hem de yüzey boyunca ilerleyen atomlar, porları küçülmezler ve porlara doğru tane ilerlemesi olmaz. Sinterleme sırasında porların içinde kalan gazlar, sinterleme sırasında genişleyerek sinterlenecek malzemeden dışarı doğru difüzyonla çıkarlar. Bu difüzyon sırasında her hangi bir yoğunluk artışı veya tanelerin boyun vermesine büyümesine yardımcı olacak bir işlem gerçekleşmez [14].

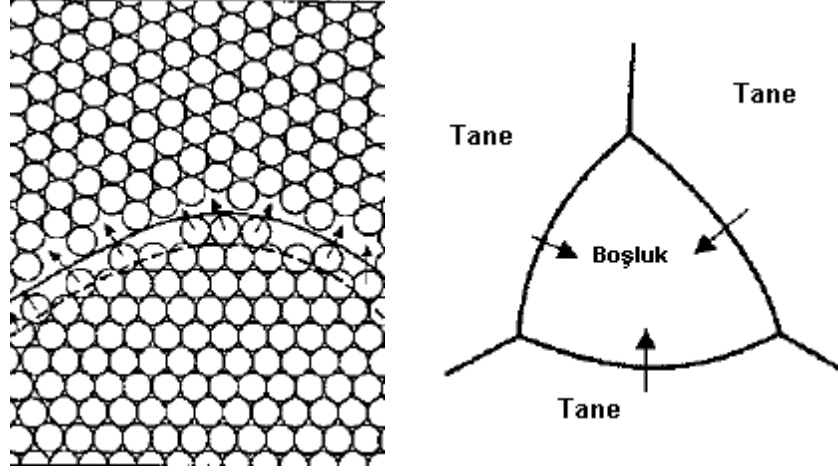
Kristal yapıdaki malzemelerde taneler birbirlerinden, latis uyumsuzluklarının oluşturduğu tane sınırı denilen bölgelerle ayrılırlar. Bu bölgelerde hatalar olduğu için madde taşınım hızı çok yüksektir. Tane sınırı difüzyonu tanelerin temas noktalarında gerçekleşir. Taneler arası boyun bölgesinin kenarlara doğru genişlemesini sağlar [14]. Katı Halde sinterleme, başlangıç aşaması, geçiş aşaması ve nihai aşama olmak üzere üç kısımda incelenebilir. Başlangıç aşaması, tanelerin difüzyon, plastik şekil değiştirme gibi mekanizmalarla büyük bir hızla boyun verdiği ve malzemenin büzülerek yoğunluğunun arttığı aşamayı kapsar. Bu aşamanın, taneler arasındaki boyun bölgesinin çapının tanelerin çapının 0,4-0,5 oranına ulaşmasıyla sonlandığı kabul edilir. Geçiş aşamasında porlar hala süreklidir. Yoğunluk artışı porların yüzey alanlarını küçültmek için küçülmesiyle meydana gelir [14]. Porlar kararsız hale gelir ve bölünerek üçlü tane sınırlarına sıkışır bu durum ise nihai aşamanın başladığı durumdur. Nihai aşamada porlar sürekli küçülerek en sonunda yok olmaya doğru gider [16].

Basınç yardımıyla gerçekleşen hızlı yoğunluk artışının gerçekleştiği aşamanın ardından latis içi difüzyon ve tane sınırı ilerlemesiyle kalan porların büyüklüğünün ve oranının azaltıldığı aşamaya geçilir. Tane sınırı hareketlerinin incelemesine en temel kavram olan konvansiyonel sinterlemede tane sınırı ilerlemesiyle başlamak ve daha sonra bu mekanizmanın dışarıdan basınç uygulanan sistemlerde nasıl uygulanacağını göstermek gerekir. Günümüzde tane sınırı ilerlemesinin itici gücünün tümüyle tane sınırlarının yüzey enerjisine dayandığı kabul edilmektedir. Taneler büyüyüp tane sınırları ilerledikçe sayıları ve tane sınırı alanları azalır, toplam yüzey enerjileri düşerek tane büyümesini yavaşlatır [6]. Normal bir sinterlenmiş malzemenin mikro yapısında ortalama bir tane boyuna sahip hegzagonal taneler görülür ve tanelerin sınırları kavislidir. Kavisli tane sınırının etrafındaki atomlar

değişik basınçlar altındadır (Şekil 3.5). Lokal basınç farkları tane sınırlarının ilerlemesine yol açar [17]. Basınç farkları olarak düşünülen bu itici güç aslında taneler arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır [14]. Taneler büyüdükçe altıgene yakı bir geometriye erişir ve bu geometri tane büyümesi olmadan önceki ufak tanelerin boyutları ve boyut dağılımlarıyla yakından alakalıdır. Çok karmaşık olan bu olayı anlamak için iki boyutlu sabun köpüğü yaklaşımı yapılmıştır. Aralarında çok az bir boşluk bulunan iki paralel cam yüzey arasındaki köpüklerin büyümesi esnasındaki tane sınırı hareketleri incelenmiş ve diğer malzemelerdeki mekanizmalar üzerine çıkarımlar yapılmıştır [6]. İlk olarak tek bir sabun köpüğü ele alınırsa, köpüğün içindeki gaz basıncı her zaman dışarıdaki gaz basıncından yüksektir bu yüzden köpük konkav kenarlara sahip bir geometride, küreye yakın bir şekildedir. Basınç farkı nedeniyle içerden dışarı sürekli gaz atomu hareketi vardır ve tane küçülür. Bu esnada konkavlığı artar. Tane küçülüp konkavlığı arttıkça, iç basıncı daha da artar ve atom hareketi mekanizması hızlanır. Tekil halde durum böyleyken, katı malzemelerdeki kristallerde olduğu gibi çok sayıda bir birine komşu sabun köpüğü düşünülürse, değişik yüzey konkavlığı ve iç basınca sahip bir çok köpük yan yana olacaktır. Böyle bir durum incelenmiştir. Zamanla ilk baştaki büyük köpüklerin diğer küçük köpükleri yok ederek genişlediği görülmüştür. Bu gözlemin temelinde dış bükey kısımlarda daha yüksek bir basınç oluşması yatmaktadır. Dış bükey tane sınırlarına sahip köpüklerin tane sınırı içeri doğru hareket ederek köpüğün yok olmasına sebep olamamıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.5 : Sinterleme esnasında por yapısının değişimi [12]



Şekil 3.6.: Tane sınırı ilerlemesinin şematik olarak gösterimi [6]

Ek olarak, eşit yüzey gerilimine sahip üç yüzeyin 120° derecelik bir açıyla birleşmesi kuralı gereğince, çok küçük ve az kenarlı köpükler bu geniş açıyı bir yüzeyin iki kenarında da sağlayabilmek için dışarı doğru bükülmüş üç ila beş kenarlı bir şekil alır. Büyük hücrelerde birleşme açısının bir kenarın her iki ucunda da sağlanması için merkeze doğru bükülmüş altı ve daha üzeri kenara sahip geometriler oluşur. Geometrik şartlardan dolayı tanelerin bulunduğu üçlü bölgelerde, dışarı doğru konkavlık oluşmaması için kesişme noktasındaki hücrelerin 120° 'lik ve daha fazla iç açılara sahip bir yapı oluşmalı. Bu şartı sağlayan tek kararlı geometrik şekil altıgendir. 120° kuralı, altı ve daha üstü kenara sahip daha büyük hücrelerin merkeze doğru konkav ve daha az iç basınçlı olmasını ve içeri atom girişini sağlarken, altıdan daha az kenara sahip daha küçük tanelerin dışarı doğru konkav olmasını ve dışarıdan daha çok basınca sahip olup atom kaybetmesini sağlar. Küçük taneler atom kaybettikçe boyutları küçülür, sonunda daha çok kenarlı tanelerin içinde kaybolurlar. Bu olayın üç boyutlu açılımını yaparsak, üçgen piramit şeklindeki bir tane yok olarak üç tanenin birleştiği yüksek açılı bir tane sınırı haline gelir [6]. İki boyutlu sabun köpüğü yaklaşımının ışığında, tane sınırı ilerleme mekanizmasının üç boyutlu ortamda tane sınırlarının bükülmüştük derecesiyle orantılı olduğu düşünülmüştür. Sabun köpüğü yaklaşımında tane sınırlarının gaz atomlarının difüzyonuyla hareket ettiği bilinirken, sert malzemelerde, tane sınırlarının ilerlemesi esnasında hangi atomların hangi mekanizmalarla hareket ettiği bilinmemektedir. Genel olarak kabul gören varsayım ise, merkeze doğru bükülmüş tanelerin sınır atomlarının etrafındaki komşu atomların daha fazla olması nedeniyle daha kuvvetli ve komşu tane sınırındaki sınır atomunun etrafındaki atomların daha uzakta ve daha az olması

sebebiyle gevşek bir şekilde bağlanması ile oluşan bağlanma kuvveti farkının, merkeze doğru bükey tane sınırından, dışarı bükey taneye diğer yöndekinden daha az atomun geçmesine sebep olmasıdır. Sonuç olarak, tane sınırı dışarı bükey daha küçük tanenin içine doğru ilerler. Kavis arttıkça ilerleme hızı da artar. Tane sınırlarının doğası pek bilinmediğinden bu görüşler hala kantatif varsayımlardır. Fakat alümina örneğinde, bir araştırmada tane büyüme mekanizmasının oksijen iyonlarının veya katyonların tane sınırlarından difüzyonuyla kontrol edilen bir mekanizma olduğu saptanmıştır [6]. Sabun köpüğü yaklaşımında sıcaklık etkisi göz ardı edilirken, tane büyümesi aktivasyonlu bir proses olduğu için sert malzemelerin tane büyümesinde sıcaklık da etkili bir parametredir. Tane sınırı ilerlemesinin ve tane büyümesinin bu şekilde gösteriminden sonra, Burke ve Turnbull modelinden bahsetmek gerekir. Bu modele göre tane sınırı ilerlemesi tane sınırı boyunca doğan basınç farkı olarak yaklaşım yapılabilecek bir kimyasal potansiyel farkından kaynaklanmaktadır [6]. Tane sınırının izole bir noktası alınıp bütün sistemin ortalama bir davranış formüle edilmiştir. Tane sınırı enerjisinin yönden bağımsız olduğu ve tane sınırı genişliğinin sabit olduğu kabul edilmiştir. Sonuç olarak en temel denklem olan; ortaya çıkmıştır. , tane sınırı ilerleme hızı, tane sınırı mobilitesi ve tane sınırı ilerlemesinin itici gücüdür. İtici güç basınç farkı, mobilite de tane sınırından gerçekleşen atom akısı yaklaşımı yapılarak hesaplanır. İtici güç, tane geometrisi, tane boyu, tane sınırı genişliği ve spesifik yüzey enerjisinin bir fonksiyonu ve mobilite ise difüzyon katsayısı ile tane sınırındaki atom atlamalarına bağlı bir fonksiyondur. Çeşitli ek yaklaşımlar ve eldeki fonksiyonların bir araya getirilmesi sonunda;

$$G^2 - G_b^2 = Kt \quad (3.4)$$

formülüne ulaşılır. G en son tane boyutu, G_b başlangıç tane boyutu, t süre ve K da tane geometrisi, mobilite ve spesifik yüzey enerjisine dayanan bir sabittir. K'nın sıcaklıkla değişimi:

$$K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.5)$$

formülüyle hesaplanabilir. Bu formüldeki K_0 bir sabit, Q tane büyümesi için gereken aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T'de sıcaklıktır. Pratikte ise tane büyümesi yukarıdaki parabolik kurala pek uymamaktadır. Hillert'in analizleri sonucunda;

$$G^m - G_b^m = Kt \quad (3.6)$$

bağıntısı bulunmuştur [6]. Formüldeki m 2 ile 4 arasında bir sayıdır. Seramiklerdeyse genelde $m=3$ 'tür. Formüllerden elde edilen bir sonuç, tane sınırı ilerlemesinde iyon difüzyonunun hız belirleyici adım olmasıdır. . Bir malzemenin basma yükü ve sıcaklıkla bir arada bulunduğu tek durum sürünme durumudur. Sürünme durumu da tane büyümesi mekanizmalarına paralel olarak tane sınırı difüzyonu, latis difüzyonu ve plastik şekil değiştirme mekanizmalarını içerir. Sinterleme dataları yoğunluğun zamana göre değişimi şeklinde değerlendirilir, sürünme mekanizmalarının basınç altında sinterlemeye uyarlanmasıyla sürünme hızıyla yoğunluk artış hızı bir araya getirilerek, boşluklar da kompanse edilerek çeşitli yaklaşımlar çıkartılabilir [6].

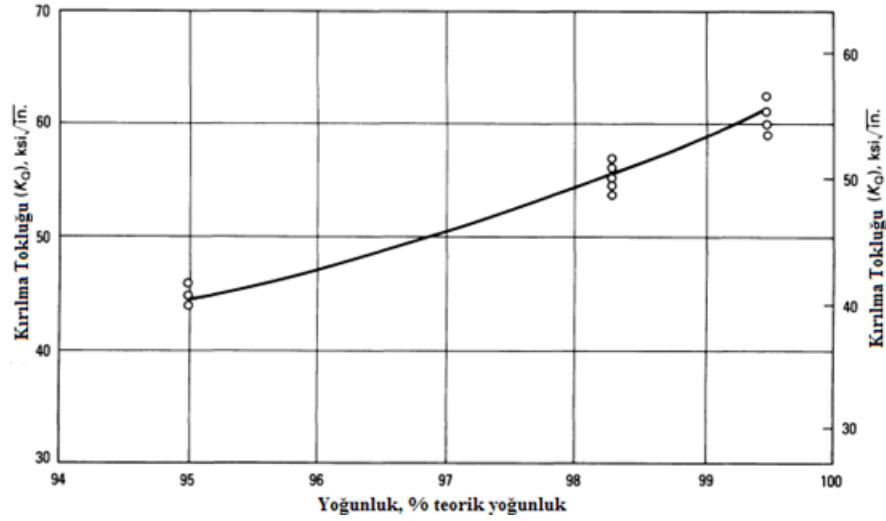
Kristal yapıdaki malzemelerde taneler birbirlerinden, latis uyumsuzluklarının oluşturduğu tane sınırı denilen bölgelerle ayrılırlar. Bu bölgelerde hatalar olduğu için madde taşınım hızı çok yüksektir. Tane sınırı difüzyonu tanelerin temas noktalarında gerçekleşir. Taneler arası boyun bölgesinin kenarlara doğru genişlemesini sağlar. Katı Halde sinterleme, başlangıç aşaması, geçiş aşaması ve nihai aşama olmak üzere üç kısımda incelenebilir. Başlangıç aşaması, tanelerin difüzyon, plastik şekil değiştirme gibi mekanizmalarla büyük bir hızla boyun verdiği ve malzemenin büzülerek yoğunluğunun arttığı aşamayı kapsar. Bu aşamanın, taneler arasındaki boyun bölgesinin çapının tanelerin çapının 0,4-0,5 oranına ulaşmasıyla sonlandığı kabul edilir. Geçiş aşamasında porlar hala sürekli. Yoğunluk artışı porların yüzey alanlarını küçültmek için küçülmesiyle meydana gelir [6]. Porlar kararsız hale gelir ve bölünerek üçlü tane sınırlarına sıkışır bu durum ise nihai aşamanın başladığı durumdur. Nihai aşamada porlar sürekli küçülerek en sonunda yok olmaya doğru gider [16].

Ti toz metalurjisinde tozlar ya harmanlanmış ya da önceden alaşımlanmış olarak hazırlanır. Harmanlanmış tozlarda alaşım elementleri soğuk preslenir ve ardından daha yüksek yoğunluklara soğuk pres, soğuk izostatik presleme ve vakum sinterleme ile ulaşılabilir. Önceden alaşımlanmış tozlar ise sıcak sinterlenir. Önceden alaşımlanmış tozlarla daha yüksek yoğunluklara çıkılabilir ve dolayısıyla yorulma dayanımı ve mukavemeti daha yüksek kritik parçalar üretilir. Harmanlanmış tozlar ise nispeten daha ucuz olmasına karşın, sinterlemeyle düşük yoğunluklar elde edilir ve söz konusu parçalar yüksek mekanik özellik gerektirmeyen uygulamalarda kullanılır. Harmanlanmış tozların her partikülünde aynı bileşim söz konusu değildir çünkü öğütülmüş alaşım süngeri talaşları iyi karıştırılamayabilir. Önceden

alaşımlanmış tozlarda her partikül aynı bileşimdedir. Bu tozların üretiminde geçerli yöntemler, dönen elektrot, plazma dönen elektrot, hidratlama / dehidratlama ve gaz atomizasyonu olarak sayılabilir. Hidratlama yönteminde, Ti alaşımlarının H ile gevrekleşmesi özelliği kullanılır. H içeren bir atmosferde ısıtılan alaşım sonunda gevrekleşir ve öğütülüp toz haline getirilir. Öğütüldükten sonra vakumda tekrar ısıtılan tozlar soğuk presle üretime uygundur. Bu tür tozlarda kirlenme ve oksijen oranı yüksek olduğu için, üretilen parçalar yüksek yorulma dayanımı gerektiren kritik parçalarda kullanılamaz. Gaz atomizasyonu ve dönen elektrot proseslerinde yuvarlak taneler üretilir. Yuvarlak tozlarla yüksek yoğunluklar elde edilebilir. Gaz atomizasyonunda ergimiş metal basınçlı inert gaz üfleyen nozüllerin önünden geçerken soğur ve atomize olur. REP yönteminde W ile ark oluşturulup, şarj çevrilir ve merkez kaçla kopan damlalar düşerken fırın atmosferinde soğuyup katılır. PREP yönteminin REP yönteminden farkı ergitmenin plazma arkıyla yapılmasıdır. Gaz atomizasyonunda tozlar seramik nozüllerle temas edip inklüzyon kapabilir. REP prosesinde tungsten kirlenmesi gerçekleşebilir. Gaz atomizasyonuna göre arayer atomlarıyla kirlenme düşüktür. W kirlenmesinin önüne geçmek için geliştirilen PREP yönteminde ise malzemenin kirlenmesinin büyük ölçüde önüne geçilir [3].

Ti alaşımlarını sinterlemek için geçerli yöntemler: soğuk pres, vakumlu soğuk pres, soğuk izostatik presleme, vakumlu sıcak presleme ve sıcak izostatik preslemedir. Sıcak izostatik presleme basınç uygulanan bir otoklav içinde yapılır. Sıcaklık ve hidrostatik basınçla beraber tamamen yoğun parçalar üretilir. Çok kompleks şekillere sahip parçalar üretilebilir. Daha iyi mikroyapı kontrolü sağlamak için sıcak izostatik presleme β dönüşüm sıcaklığının altında çalışılır [3]. Ti-6Al-4V alaşımı için sıcak izostatik presleme süresi 1-3 saat, sinterleme sıcaklığı 900-1000 °C ve basınç 200 MPa civarındadır. Toz metalurjisinde çok önemli bir parametre olan yoğunluk iyileştiği için sıcak izostatik preslemede yorulma dayanımı yüksek kritik parçalar üretilebilir (Şekil 3.7) [2]. Soğuk pres ve vakumda soğuk pres yöntemleri yüksek basınç uygulanan bir kalıpta düşük sinterleme sıcaklıklarında uygulanır. Vakumlu sıcak preslemede tozlar bir dövme presinde sinterleme yapılır. Vakum sistemi adapte edilmiş dövme presi kullanıldığı için parça kompleksitesi düşük olmalı. Soğuk presleme ve soğuk izostatik presleme yönteminde %95 civarında yoğunluğa ulaşılır. Bu yöntemler harmanlanmış elemental tozlar için kullanılır. Yoğunluğun düşük kalmasının sebebi tozların üretiminden gelen klor kirliliğinin sinterleme sırasında gaz

olarak çıkması ve buna bağlı boşluk oluşumudur. Partiküllerin bağlanmasını iyileştirmek ve homojenizasyonu arttırmak için 1100-1300 °C arasında sinterleme yapılır [3].



Şekil 3.7 : Sinterlenmiş parçaların yoğunluğunun kırılma tokluğuyla ilişkisi [3]

İlk başta toz metalurjisi net şekilli ürünlerin üretiminde ekonomik bir yol olarak düşünülmüştür. Titanyum alaşımları, ucuz olmadıkları ve kullanım tonajları yüksek olmadığı için bu beklentiyi karşılayamamıştır. Yüksek toz fiyatlarında dolayı toz metalurjisi, sadece ingot metalurjisi ve dökümle sağlanan mikroyapının gereken homojenliği ve mekanik özellikleri sağlayamadığı özel durumlarda kullanılır. Bir diğer ekonomik toz metalurjisi sahası ise titanyum matrisli kompozitlerin üretimidir. Direngen ve aşınma dayanımı düşük partikül destekli Ti-TiC kompozitlerinin, toz metalurjisi ile üretiminde çeşitli avantajlar sağlanmıştır. Bu tür malzemeler yüksek direngenlikleri dolayısıyla havacılık sektöründe kullanılmaktadır [2].

3.2 Yoğunluk Artışı ve Tane Büyümesi Hesaplamaları

Tane büyümesini veya yoğunluk artışını başlatan mekanizmaların varlığı çok belirsiz tanımlara dayanmaktadır. Bu belirsizlikten dolayı sinterleme kinetiğini modelleyen yaklaşımlar karmaşık ve tutarsızdır. Bu modellerde sinterleme süresince mikroyapının değişmediğini esas alır. Bu tam olarak doğru değildir. Sinterlemede mikroyapı değişir sadece malzemedeki boşluklar küçülse dahi boşluk sayısı değişmez. Por sayısının değişmediği üzerinden kurulan modelde yoğunluk artış hızı;

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{C_p \times N \times D \times \gamma_s \times \Omega}{G^n} \quad (3.7)$$

formülüyle ifade edilebilir. Formüldeki ρ yoğunluk, t süre, C_p malzeme sabiti, N birim alan başına boşluk, D difüzyon katsayısı, γ_s yüzey enerjisi, Ω iyon hacmi, G tane boyutu ve n de difüzyon mekanizmasına bağlı eksponenttir. Difüzyon kontrollü, latis difüzyonu gerçekleşen sistemlerde $n = 3$ 'iken, tane büyümesi gerçekleşen tane sınırı difüzyonu olan sistemlerde $n = 4$ 'tür. N eksponenti, yoğunluk artış hızının tane boyutuna göre değişiminin logaritmik eğrisinin eğimidir. Bu yaklaşım yoğunluğun 5 97 ile % 100 arasında değiştiği sinterlemenin son aşamasında kullanılabilir. Formül yoğunluk artış hızını bir sinterleme sabitine ve malzeme içindeki porlara olan difüzyona göre modellemektedir. Formülde difüzyonu iyileştiren faktörler pay kısmında yer alır. Yüzey enerjisi ve elektrik alandaki iyon hacmi ne kadar yüksek olursa difüzyon o kadar hızlı olacaktır. Payda da ise tane boyutu yer almaktadır. İnce taneli yapılarda sinterleme için gereken aktivasyon enerjisi daha düşük olduğu için tane boyutu büyüdükçe, yoğunluk artış hızı düşecektir. Bu formülle, sabit bir sıcaklıkta, sinterleme süresi ne kadar arttırılırsa, ne kadar yoğunluk elde edileceği bulunur [18].

3.3 Sinterleme Teknikleri

Sinterleme malzeme tozlarının bir kalıpta şekillendirilerek, ısı ile birlikte meydana gelen difüzyonla bağlanmasını esas alan bir katı hal prosesidir. Isı ile birlikte tozlar bir birine bağlanır ve malzeme içindeki boşluklar kapanır. Üç aşama vardır: tozlar arasında ilk bağların kurulduğu boyun verme, yoğunluğun hızla arttığı difüzyon ve yoğunluk artışının yavaşladığı tane büyümesi. Soğuk pres, soğuk izostatik pres, sıcak pres sıcak izostatik pres ve spark plazma sinterleme prosesleri gibi çok çeşitli sinterleme yöntemleri mevcuttur [12].

3.3.1 Soğuk Pres

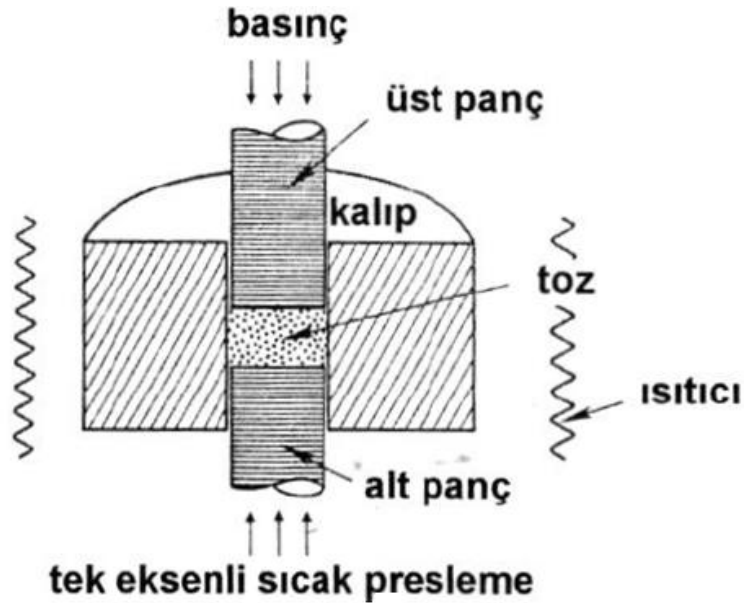
Malzemelerin sürünme ile difüzyon ve deformasyon gerçekleşmeyecek bir sıcaklık ve basınç altında sinterlenmesidir. En yaygın kullanılan sinterleme tekniğidir. Kompaklanıp nihai şekli verilmiş malzemeler çok düşük miktarda bağlayıcıyla veya bağlayıcı olmaksızın fırında ısıtılır. Isıtma sırasında difüzyonla beraber sinterlenme gerçekleşir. Malzemenin nihai yoğunluğu ve tane boyutu başlangıç toz boyutuna ve sinterleme yapılan sıcaklığa bağlıdır [19].

3.3.2 Soğuk İzostatik Pres

Soğuk preslemeye çok benzeyen bu teknikte tek fark yüksek yoğunlukta parçalar üretmek için parçalara tek eksenden veya izostatik olarak her yönden basınç uygulanır. Bu yöntemin soğuk prese göre tek dezavantajı basınç kullanımından dolayı artan maliyet ve daha düşük olan kalıp ömrüdür [19].

3.3.3 Sıcak Pres

Sıcak presleme, rijit bir kalıp içerisinde eşeksenli basınç kullanılarak yapılır (Şekil 3.8). Sistemde alt panç sabit olabilir. Kuvvet genellikle üst panç ile hidrolik bir sistem tarafından uygulanılır. Uygulanan kuvvet her ne kadar eşeksenli ise de kalıp yüzeylerinde meydana gelen sürtünme nedeniyle merkezden yanlara doğru değişen bir dağılım gösterir. Buna bağlı olarak meydana gelen aksel ve radyal yönler arasındaki gerilim farkı, toz yüzeylerinin bozulmasına neden olan bir kayma bölgesi oluşturur. Sistemde kullanılan kalıp malzemesi genellikle yüksek sıcaklıktaki mukavemeti fazla olan grafitir. Sıcaklık kalıp vasıtasıyla ya da dirençler ile verilebilir. Grafit dışında kullanılan kalıp malzemeleri tungsten karbür ve bor nitrürdür. Proses esnasında tane büyümesi ve hacim difüzyonu baskın mekanizmalardır. Sıcaklık yine kritik rol oynar ve küçük taneler yoğunlaşmayı olumlu yönde etkiler [12].

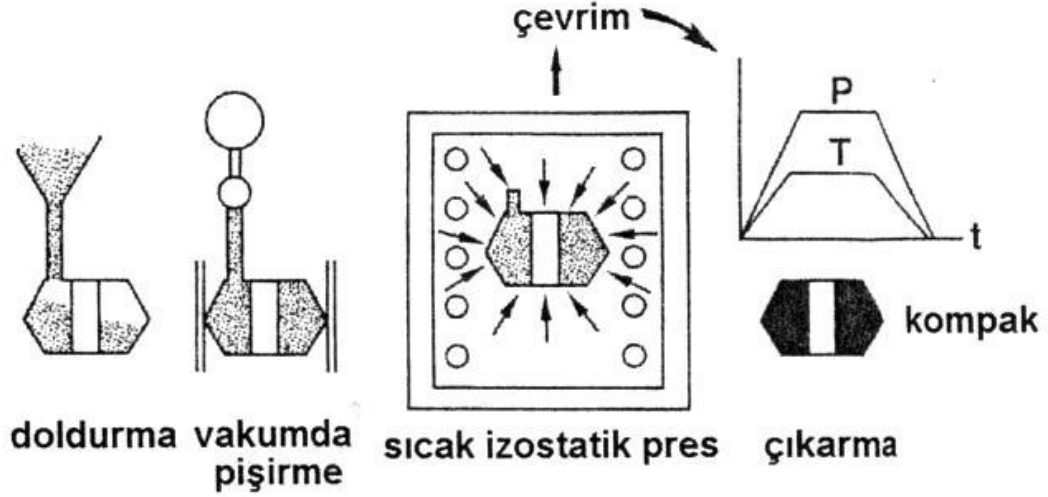


Şekil 3.8 : Sıcak presleme işleminin şematik gösterimi [12]

Sıcak presleme yavaş bir prosestir. Kullanılan kalıp aksamı nedeniyle sıcaklık kontrolü zordur. Maksimum sıcaklık olan 2200°C'ye grafit dirençler kullanılarak çıkılabilir. Diğer alternatifler SiC, molibden ve tungsten dirençlerde, sıcaklık daha düşüktür. Ulaşılan basınç değerleri, uygulanan yüke olduğu kadar kalıp tasarımı ve parça geometrisine de bağlı olarak değişkenlik gösterir. Sinterleme sırasında tercih edilen atmosfer şartı genellikle vakum altında çalışmaktır. Vakumun önemli getirileri fırın dirençlerinin ve sinterlenen malzemenin korunmasıdır. Prosesin amacına göre koruyucu gaz atmosferinde de sinterleme işlemi yapılabilir ancak kapalı por yapısına geçildiğinde de vakum ile poroziteyi tamamen ortadan kaldırmak mümkün olabilir. Karşılaşılan bir problem sinterlenen malzemenin kalıp yüzeyine yapışmasıdır. Sinterleme işleminin bitimiyle ürünü kalıptan ayırırken numune ya da kalıp zarar görebilir. Ürünlerin kalıp malzemesi ile kirlenmesi ve bileşimlerinin zarar görmesi de mümkündür. Bunun önüne geçmek için özellikle grafit kalıp sistemlerinde kalıp iç çeperlerine hegzagonal bor nitrür uygulanmalıdır. Bor nitrür uçucu bir sıvı ile karıştırılarak kalıp iç yüzeylerine püskürtülür. Oluşan tabakanın çok kalın olmaması gerekir. Sıcak presleme özellikle kalıp maliyeti nedeniyle pahalı bir prosestir. Vakum altında yapılan işlemlerde maliyet daha da fazladır. Maliyetinin yanında sinterleme sırasında getirdiği avantajlar sebebiyle de değerli parçaların üretiminde tercih sebebidir. Çok uzun ömürlü kalıp ya da takım bileşenleri gibi üretim maliyeti yüksek olan ürünler için uygundur. Sıcak preslemenin bir diğer kullanım alanı da başka yöntemlerle üretimi mümkün olmayan sinterlenmesi çok zor olan özellikle kompozit yapıların üretimidir. Özellikle düşük plastisiteye sahip malzemelerin sinterlenmesi için elverişli bir yöntemdir. Sıcak preslemenin bir diğer önemli kullanım alanı da elmas-metal kompozit takım uçlarının üretimidir [12].

3.3.4 Sıcak İzostatik Pres

Sıcak izostatik presleme prosesleri, çok uzun ömür istenen kalıp ya da takım ucu malzemelerinden havacılık komponentlerine kadar birçok malzeme için vazgeçilmez bir üretim tekniğidir. Bu yöntemde basınç gaz vasıtasıyla malzemeye uygulanır (Şekil 3.9) [19].



Şekil 3.9.: Sıcak İzostatik Pres Sisteminin Şematik Gösterimi [19]

Basınç, basınç odasına yollanan gazın miktarı ile belirlenir. Kontrol parametreleri zaman, sıcaklık ve basınçtır. Sinterlenmek istenen malzeme sisteme iki türlü beslenebilir; toz olarak ve ön sinterlenerek. Kapalı por yapısına ön sinterlenmiş malzemelerin, sonradan sıcak izostatik preslenmeleri (HIPing) sinter-hip olarak da bilinir. Amaç malzemenin kendini taşıyacak bir mukavemete eriştikten sonra sıcak izostatik preslenmesidir. Doğrudan tozların beslendiği diğer yöntemde ise metal ya da cam kalıplar kullanılır. Kalıp malzemesi seçiminde en önemli parametre etkin sinterleme sıcaklığında kalıbın basıncı iletilecek deformasyonu gösterebilmesidir. Camlar, çelik, paslanmaz çelik, titanyum, Ta en çok kullanılan kalıp malzemeleridir. Proses esnasında kalıp, sinterlenecek malzeme ile doldurulur. Vakuma alınan sistem gaz alma işlemine tabi tutularak buharlaşan ürünler uzaklaştırılır. Vakum ve gaz boşaltım işlemlerinden sonraki adım sistemin vakum ile sızdırmaz hale getirilmesidir. Ortamda gaz kalmaması çok önemlidir, çünkü ortamda kalan gaz malzeme yapısında porozite oluşturur. Tozların içersinde bulunduğu kap, içten ısıtılmalı bir haznenin içerisindedir. Yoğunlaşma için gerekli olan ısı ve basınç transferi için yüksek basınca sahip gaz kullanılır. Bu amaç için genellikle argon ya da azot kullanılır. Bu sitem için tipik maksimum sıcaklık 2200°C'dir, basınç çok fazla değişkenlik gösterir. Bu yöntem; Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_2N_3 gibi seramik malzemelerin; WC-Co, TiC-Fe, Al_2O_3 - ZrO_2 gibi kesici takım uçlarının; nikel ve titanyum alaşımları gibi havacılık malzemelerinin, alaşım çeliklerinin, kompozitlerin ve elektronik seramiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Örneklerde de görüldüğü gibi, bu prosesin amacının ne olduğu oldukça önemli bir noktadır. Çok yüksek ömür ve performans

beklenen malzemeler için kullanışlıdır. Özellikle sinter-hip sistemlerinde üretim hattında zaman çok fazladır. Zahmeti ve maliyeti fazla olan bir sistemdir [19].

Diğer sinterleme proseslerinde olduğu gibi sıcak izostatik presleme prosesinde de toz bileşimi önemli bir parametredir. Bu yöntem, izotropik özellik beklenen büyük boyuttaki malzemelerin üretimi için kullanışlıdır. Yüksek performans malzemeleri için uygulanabilirliği özellikle yüksek alaşımlanma ve küçük taneli mikroyapı istenen malzemeler için daha da yüksektir. Proses optimizasyonu yine diğer proseslerde olduğu kadar önemlidir. Bu prosesin bir diğer kullanım şekli, belirtildiği gibi ön sinterlenmiş malzemelerin sıcak izostatik preslenmesidir. Yaklaşık olarak, % 92 yoğunluğa sahip, porların kapanması henüz gerçekleşmiş malzemeler istenen şekillerine kavuştukları için kalıp gerektirmeden sinterlenebilir [19].

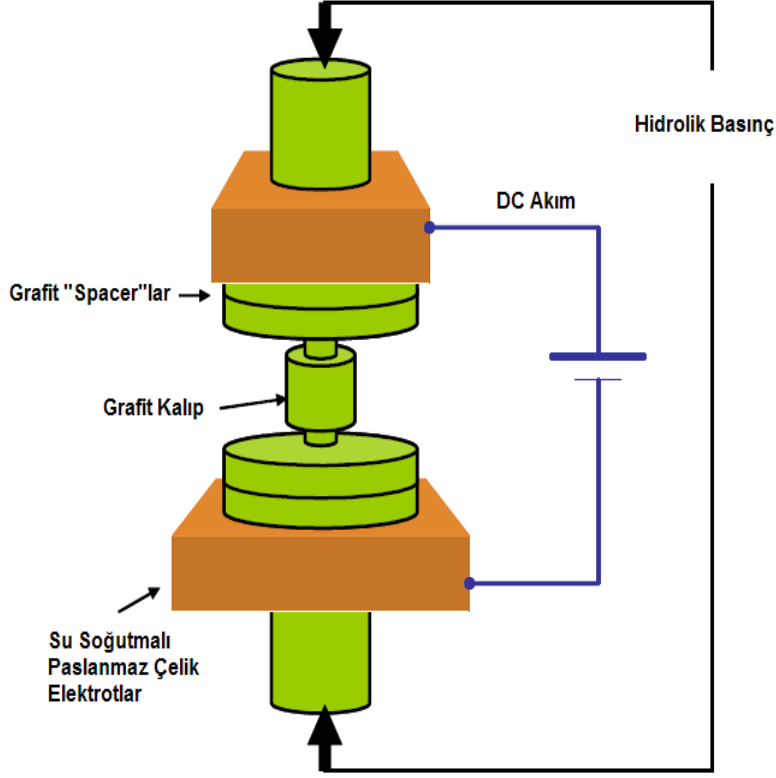
3.3.5 Spark Plazma Sinterleme Yöntemi

Yeni geliştirilen bir üretim yöntemi olan SPS'de, kısa atımlarla tozların içinden elektrik enerjisi geçirilerek taneler arasında bir plazma ve hızlı difüzyon bölgesi oluşturulmasıyla, düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede bağlanma ve sinterleme mümkün hale gelir. SPS'de tozlar, direnç görevi gören grafit kalıptan ve kendi iç direnciyle ısıtılarak çok kısa sürelerde sinterleme yapılır [5]. Yüksek hızlarda ısıtılan malzemelerde minimum tane büyümesi ve mikroyapı değişimi gerçekleşir. Konvansiyonel yöntemlerde ısınma konveksiyon veya radyasyonla yayılan ısıyla gerçekleşirken SPS yönteminde elektrik akımı direk malzemeye yöneltilerek hem verimli hem de hızlı ve eşit dağılmış ısıtma sağlanır. SPS, kolay işletim, sinterleme enerjisinin hassas kontrolü, yüksek sinterleme hızı ve tekrarlanabilirlik özelliğiyle konvansiyonel yöntemler olan sıcak pres ve sıcak izostatik pres ve atmosferik fırınlarda sinterlemeye göre büyük avantajlar sağlar. SPS yöntemi intermetaliklerin, kompozit seramiklerin, seramiklerin, metal matrisli kompozitlerin ve çok kristalli malzemelerin üretiminde daha çok kullanım bulmaktadır (Çizelge 3.1) [12].

Çizelge 3.1 : SPS yöntemi ile sinterlenebilecek bazı malzemeler [20]

Malzeme Türü		SPS Yönteminde Kullanılan Malzeme
Metaller		Fe, Cu, Al, Au, Ag, Ni, Cr, Mo, Sn, Ti, W, Be Bütün Metaller
Seramikler	Oksitler	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MgO, SiO ₂ , HfO ₂
	Karbürler	SiC, B ₄ C, TaC, TiC, WC, ZrC, VC
	Nitratlar	Si ₃ N ₄ , TaN, TiN, AlN, ZrN, VN
	Borürler	TiF, HfB ₂ , LaB ₆ , ZrB ₂ , VB ₂
	Florürler	LiF, CaF ₂ , MgF ₂
Sementler		Si ₃ N ₄ +Ni, Al ₂ O ₃ +Ni, ZrO ₂ +Ni, Al ₂ O ₃ +TiC, BN+Fe, WC+Co+Fe
İntermetalikler		TiAl, TiAl ₃ , NiAl, MoSi ₂ , NbCo, NbAl

Kalıp ve tozlar direk ısıya maruz kaldığı için SPS yöntemi yüksek bir termal verimliliğe sahiptir. Homojen ısıtma ve aktivasyonu ve yüzey temizlemesiyle beraber, segregasyonsuz kompaktlar sinterlenebilir. Sistem, dikey ekseninde basınç uygulayan mekanizma, kalıp, punchlar, vakum odası, atmosferi kontrol cihazı, atımlı doğru akım jeneratörü, soğutma üniteleri, çekilme, sıcaklık, basınç ölçüm aletleri ve çeşitli güvenlik aletlerinden oluşur (Şekil 3.10). SPS yönteminde yüksek sıcaklıklarda 100 MPa civarında basınca dayanabilen grafit punchlar ve kalıplar kullanılır [12]. Kalıplar direnç görevi görüp ısınmaya da katkıda bulunur. Ayrıca kalıplar redükleyici bir ortam sağlar. İletken tozlarda ısıtma malzeme içinden ve kalıplardan gerçekleşirken, iletken olmayan tozlarda sadece direnç dolayısıyla ısınan kalıplardan sağlanır. Sinterleme sırasında sıcaklık sürekli olarak kalıba ufak bir delikten sokulan termocouple veya vakum odasının dışındaki bir optik pirometreyle ölçülür. Numunenin çekilmesi, punchların lineer yer değişimini ölçen bir aletle sürekli takip edilir. Parçanın ne kadar sineklendiği çekilme miktarı takip edilerek anlaşılır. Parça tamamen sinterlendiğinde çekilme hızı sıfırlanır [5].

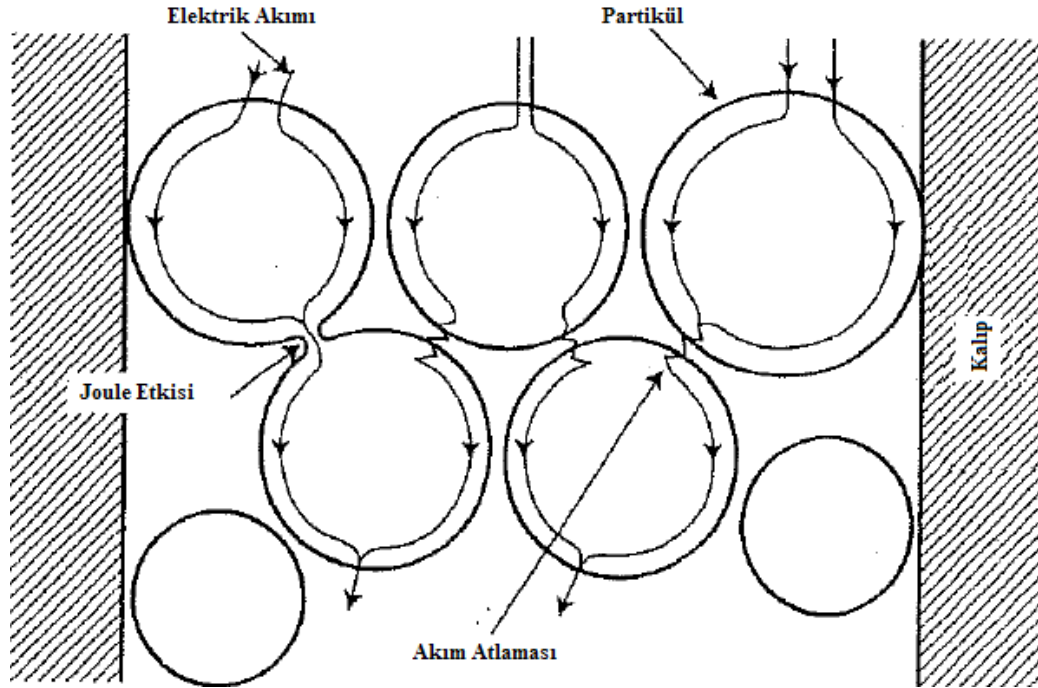


Şekil 3.10 : SPS ünitesinin şematik gösterimi [21]

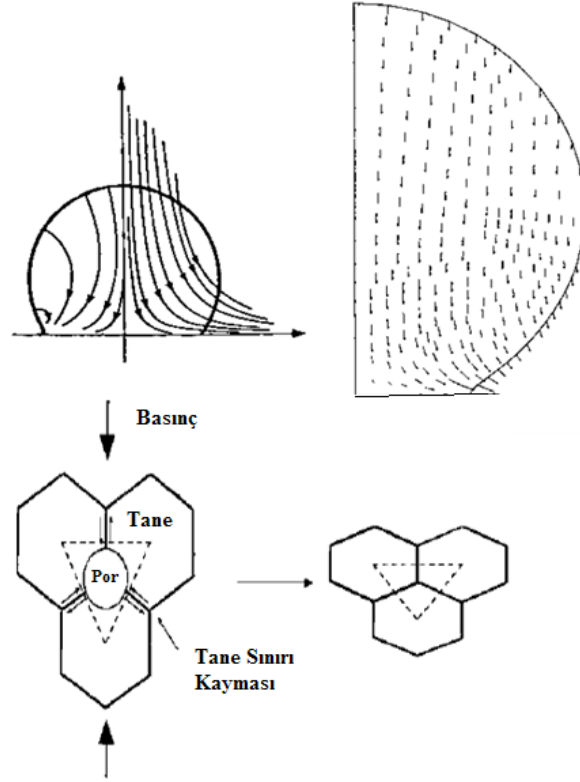
Atımlı doğru akım uygulanmasıyla sinterleme esnasında, mekanik basınç, Joule ısıtma etkisi, elektrik alanında hızlandırılmış difüzyon ve oluşan plazma ile plazma basıncı etkileri gibi yoğunluk arttıran ve difüzyonu hızlandıran mekanizmalar oluşur. Bu mekanizmalar sayesinde SPS yönteminde, tozların yüzeyleri daha kolay temizlenir ve aktive olur. Kinetik ve fiziksel yüzey aktivasyonu ve fiziksel etkiler yardımıyla partikül yüzeylerinin temizlenmesi makro ve mikro seviyede malzeme transferini hızlandırır ve düşük sinterleme sıcaklıklarında ve sürelerinde yüksek kaliteli ürünler elde edilebilir [12]. Sinterleme işlemi atımlı doğru akımla aktivasyon ve ısınma/yoğunlaşma aşaması olmak üzere iki aşamadan oluşur [5].

Aktivasyon aşamasında, ilk olarak kalıba basınç uygulanır. Basınç uygulanmadan önce tozlar boşluklu bir yapıdadır ve aralarında sürekli bir temas olmadığı için malzeme iletken olsa da tozlar iletkenlik göstermez. Uygulanan mekanik basınç partikülleri fiziksel olarak bir birine sıkıştırır ve temas etmelerini sağlar. İlk boyun verme bu aşamada gerçekleşir (Şekil 3.11). Uygulanan mekanik basınç tozların temas noktalarında yoğunlaştığı için etkisi büyür ve taneler boyun verir (Şekil 2.47). Boyun yüzeyleri arttıkça mekanik basıncın boyun vermeye etkisi azalır ve bu etki sönümlenerek geri plana düşer (Şekil 3.12). Temas sağlandıktan sonra elektrik akımı

uygulanır ve akım tozlarda homojen bir şekilde dağılarak kontak noktalarından geçer. Elektrik akımı uygulandığında, kontak noktalarının yüzey alanı, toz gövdesinin kesit alanına göre daha dar olduğu için oluşan voltaj farkından dolayı Joule etkisiyle ısınma sağlanır. Bu etki iletken malzemelerde görülür. Kontak noktalarında kırılmış oksit tabakası kalıntıları kontak noktasını reel olarak iyice daraltıp bloke eder ve Joule etkisini artırır. Ayrıca kontak noktası civarındaki ark atlamaları anot katot etkisiyle malzeme taşınmasını da sağlar. Atımlı elektrik akımının uygulaması, Joule etkisi ve oluşan arklarla beraber malzeme hem içerden hem grafit kalıptan ısınır. Fakat bu etki %100 yoğunluğa ulaşmak için tek başına yeterli değildir. Bu yüzden ek bir itici güç kaynağına ihtiyaç vardır. Elektrik akımının aktivasyon ve yoğunlaştırma etkisi mekanik basınçla desteklenerek çok yüksek yoğunluklara ulaşılır [5]. Ayrıca sıcaklık arttıkça malzemenin akma mukavemeti düşer ve malzeme plastik olarak akarak sinterlenmeyi hızlandırır. Sinterleme sonunda deformasyona uğramış tane sınırları mevcuttur [12].



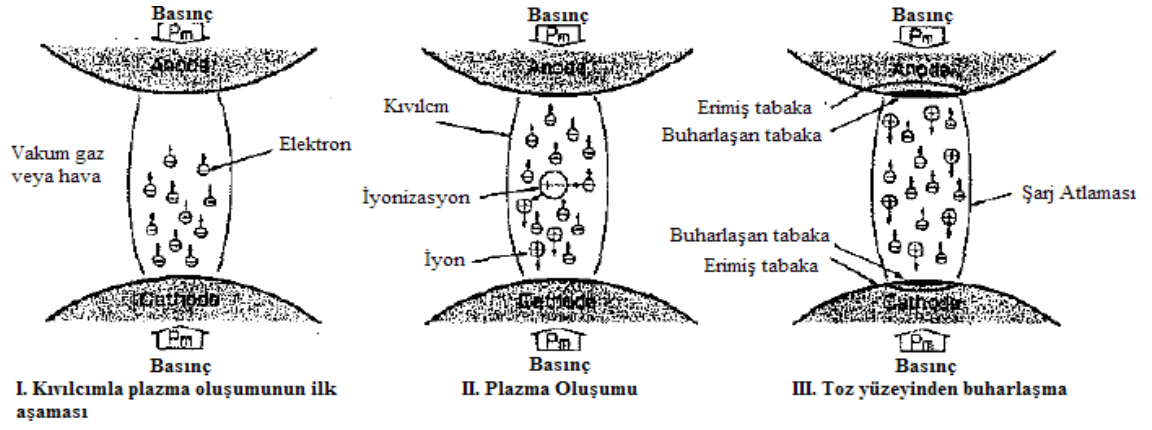
Şekil 3.11 : Sinterleme esnasında atımlı akımın izlediği yol [12]



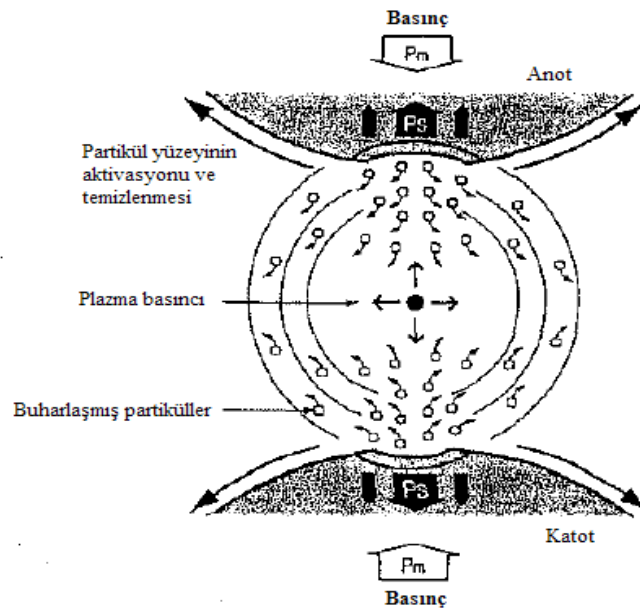
Şekil 3.12 : Mekanik basınç altındaki bir sistemde malzeme akış yönleri ve porların kapanması [12]

SPS uygulamalarında hızlandırılmış yoğunluk artışıyla beraber çok düşük tane büyümesi görülürken, metalurjik olarak taneler bir birine çok iyi bağlanır. Bu özellik oksitlerin ve empüritelere kırılarak yüzeyden uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Genel olarak toz yüzeyindeki oksit tabakası kompaktlamada zorluklara ve düşük mekanik özelliklere yol açmaktadır. Malzemenin asli mekanik özelliklerini sergilemesi için çok iyi metalurjik bağlanma gereklidir. Yüksek sıcaklıklarda, vakum ortamında ve indirgeyici atmosferlerde sinterleme yapmak oksitlerin dekompoze olmasını ve iyi bağlanma sağlar. Oksitleri kararlı olan malzemelerdeyse tozlar arası temas ya oksitlerin mekanik olarak kırılmasıyla ya da yüzeyin fiziksel olarak aktivasyonu ile kurulur. SPS yönteminde görülen üstün bağlanma özellikleri oksitlerin, dirençle ısınma, termal ve elektriksel kırılmayla ark atlaması ve akım boşalmasına kadar birçok mekanizmayla kırılmasına bağlıdır [5].

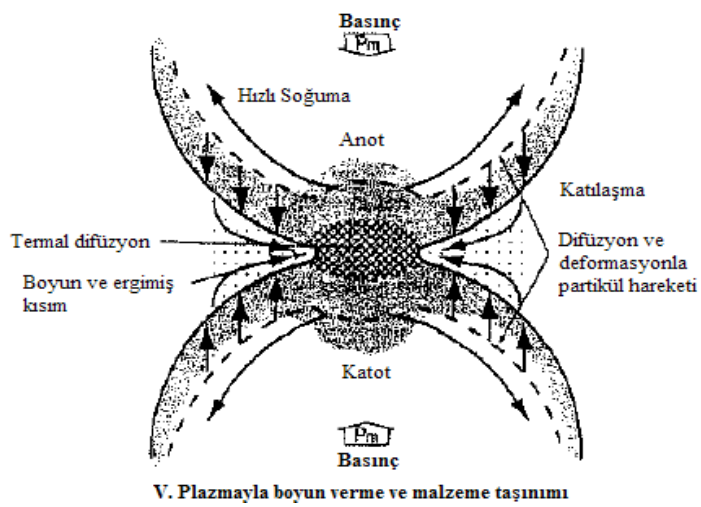
Isınma/yoğunlaşma aşamasında, plazma ve plazma basıncıyla yüksek sıcaklık saçılma etkisi devreye girerek kalan son gaz boşlukları kapanır. Elektrik alan yüksek hızda iyon hareketiyle hızlı difüzyon sağlar. Kıvılcım atlaması anlık olarak binlerce derecede sıcaklık oluşur. Bu bölge etrafındaki partiküllerin yüzeyinden malzeme buharlaşarak boyun bölgesi etrafında malzeme taşınımı başlar (Şekil 3.13) [5].



Saçılma



Bağlanma ve Difüzyon

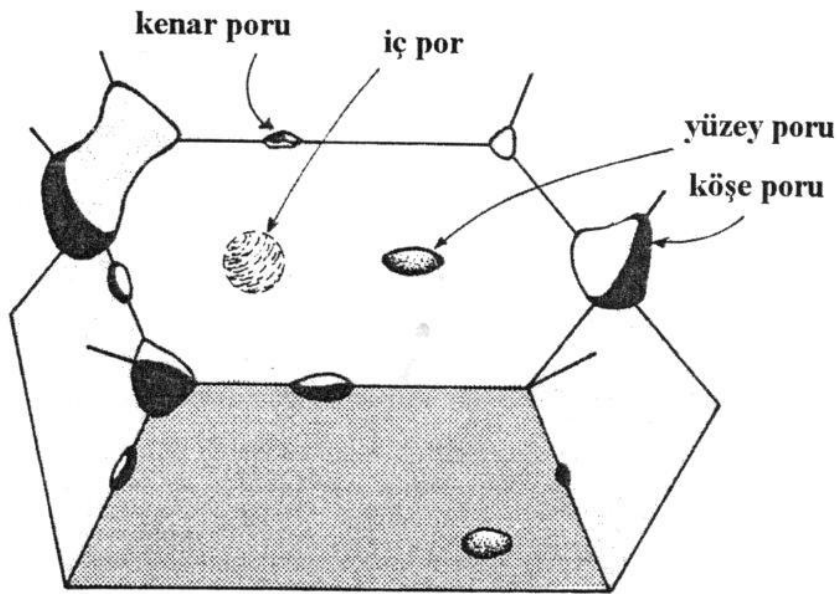


Şekil 3.13 : Plazmayla malzeme transferinin şematik gösterimi [20]

Zaten elektrik akısı elektron taşıyarak malzemeyi iyonlaştırdığından teorik olarak plazma oluştuğu söylenebilir. SPS yönteminde malzeme taşıma plazma oluşumuna bağlı buharlaşma/katılaşma mekanizmasıyla konvansiyonel mekanizmalar olan hacim difüzyonu, yüzey difüzyonu, tane sınırı difüzyonu ile gerçekleşir. Taneler arası boyun oluştuktan sonra buharlaşmayla taşınan malzemeler hızla boyun etrafında katılaşır. Bu olgu sadece bir boyun etrafında değil bir tozun yüzeyi üzerindeki yüzlerce boyun verme bölgesinde gerçekleşir ve malzeme hızla yoğunlaşır. Bu kadar önemli bir taşınma mekanizması olmasına rağmen plazma ile taşınma mekanizması hala tartışılan ve kanıtlanmamış bir fenomendir [5].

Son kademe, ilk kademe olan boyun verme ve ara kademe olan difüzyon ve plazma ile madde taşınımı ile kıyaslandığında da yavaş bir süreçtir. Bu kademedeki yoğunlaşmaya engel olan eş zamanlı kabalaşma olayları gerçekleşir. Neredeyse küresel porlar tane sınırlarında toplanır. Bu porların şekli dihedral açının etkisiyle değişir. Tane sınırlarının ortadan kalkmasıyla mevcut porların küresel şekil alması beklenir. Beklenen por geometrisi porun konumuna bağlıdır (Şekil 3.14) [12].

Sinterleme sırasında tane sınırının pordan kurtulması amaçlanır. Böylece tane sınırı üzerindeki, porun yarattığı çekme etkisi ortadan kalkar ve yay yapısı bozulur. Bunun sonucunda tane sınırı yüksek mobiliteye ulaşır. Sonuç olarak, son kademe yoğunlaşmasına yardımcı olacak gerekli mikroyapıya ulaşmak için, tane sınırı mobilitelerini iyileştirecek etkilerin ortaya çıkması amaçlanır.



Şekil 3.14 : Sinterleme sırasında meydana gelen por geometrileri [12]

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada Ti-6Al-4V spark plazma sinterleme yöntemiyle sinterlenmiştir. Deneylede kullanılan tozlar ~25 µm ortalama tane boyutuna sahip, önceden alaşımlanmış ve PREP yöntemiyle üretilmiş olup, Alman TLS Teknik firmasından temin edilmiştir.

4.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar

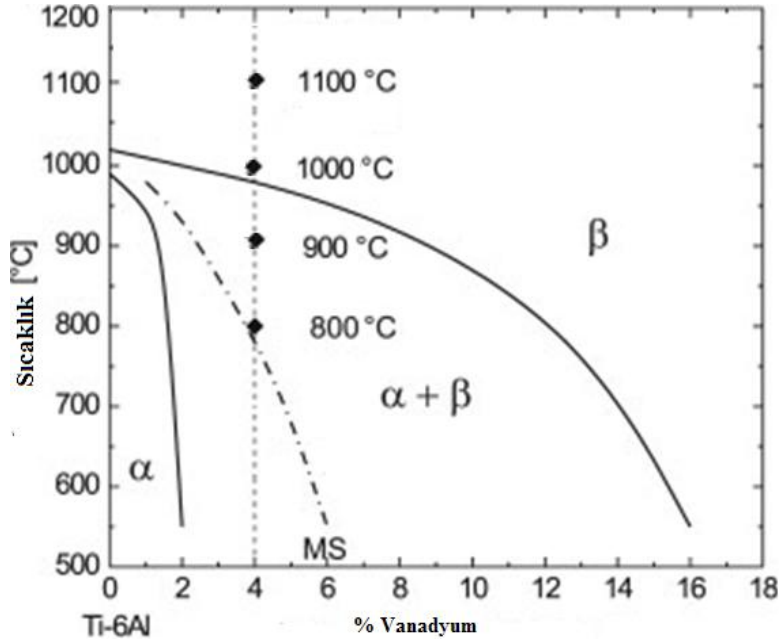
Kullanıla tozların ağırlık ölçümleri Mettler Toledo marka PG502-S model hassas terazi ile yapılmıştır. Hazırlanan tozlar Dr. Sinter 7.40MK-VII model SPS cihazında belirlenen sıcaklıklarda ve değişen sürelerde sinterlenmiştir. Sinterleme vakum altında gerçekleşmiştir. Cihazın uygulayabileceği maksimum yük 1000 kN olup bu yük malzemeye üst punch tarafından uygulanmaktadır. Sinterleme sırasında uygulanacak basınç miktarı malzemeye ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmekte olup, araştırmada kullanılan tozlar için 50 MPa'dır. Kullanılacak kalıp sisteminin en dışında grafit gömlek, içerisinde grafit kalıp, en içinde ise numunenin kalıp duvarlarına yapışmasını engelleyen grafit kağıt bulunmaktadır. Kullanılan kalıpların çapı 50 mm'dir.

Sinterlenen numunelerin kesimi Buehler Met2000 marka kesme cihazında elmas kesicilerle yapılmıştır. Numunelerin yoğunlukları AND marka 1653 model yoğunluk ölçme cihazında Arşimet prensibi ölçülmüştür. Sertlik ölçümleri Struers marka sertlik ölçüm cihazında gerçekleşmiştir. Numunelerin çekme ve eğme mukavemetleri Shimadzu Autograph cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

4.2 Deney Parametrelerinin Belirlenmesi

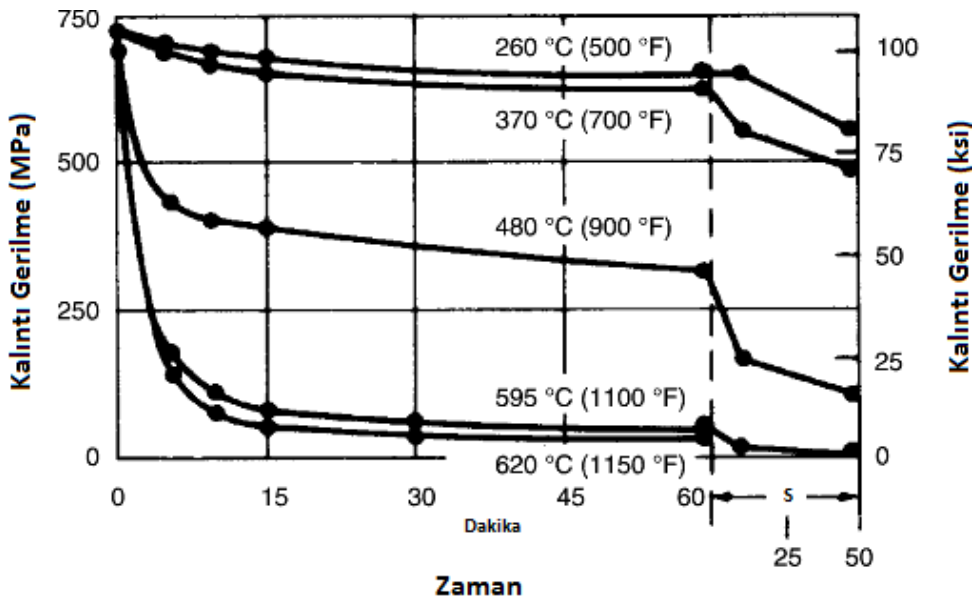
Deney parametreleri çeşitli çalışmalardan yararlanılarak belirlenmiştir. Deney parametrelerinin en önemlisi sinterleme sıcaklığıdır. Sinterleme sıcaklıkları β dönüşüm sıcaklığına göre belirlenmiştir (Şekil 4.1). Dönüşüm sıcaklığının üstünde ve

altında sıcaklıklar seçilerek sinterleme yapıldığında, β dönüşüm sıcaklığına göre ne tür mikroyapıların oluştuğu araştırılmıştır.



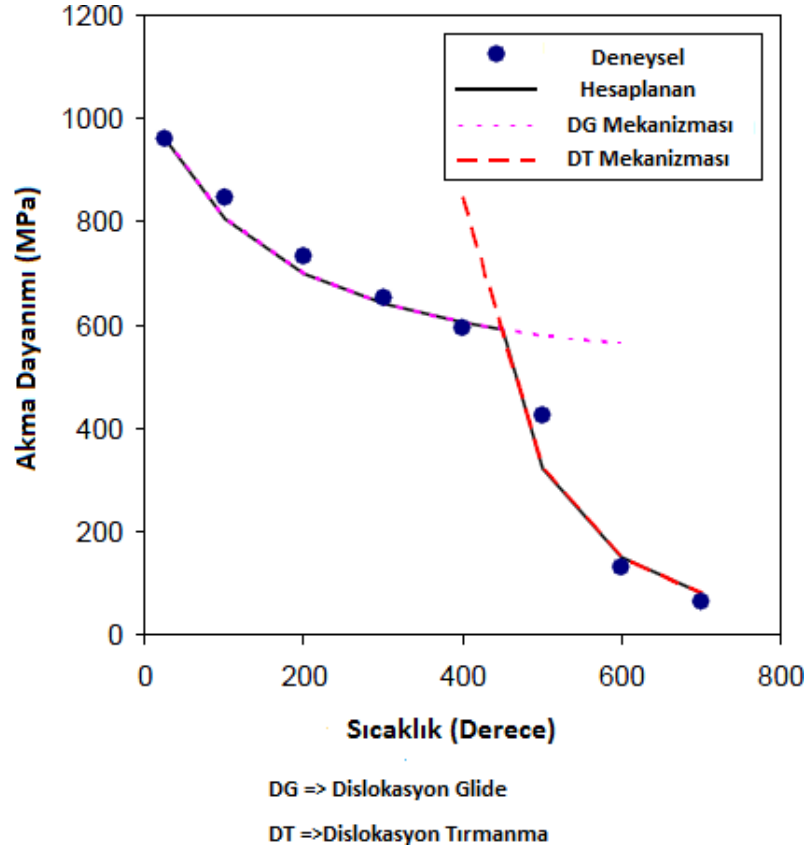
Şekil 4.1 : Deneilerin yapıldığı sıcaklıklar ve bu sıcaklıkların β dönüşüm sıcaklığına göre konumu [3]

Sinterleme süresi ise ısıl işlem diyagramları kullanılarak belirlenmiştir. Yeniden kristallenme diyagramına göre kalıntı gerilme ısıl işlemin ilk 15 dakikasında çok hızlı azalmaktadır (Şekil 4.2). Bu yüzden sinterleme süresi 1, 3, 5, 10 ve 15 dakika arasında seçilmiştir. Ayrıca sinterleme süreleri parabolik seçilerek Arrhenius tipi denklemlere uygun profilde veriler alınması amaçlanmıştır.



Şekil 4.2 : Zamanla kalıntı gerilimin azalmasını gösteren diyagram [3]

Sinterleme basıncı ise Ti-6Al-4V alaşımlarının sinterleme sıcaklıklarındaki akma dayanımları dikkate alınarak belirlenmiştir (Şekil 4.3). 700 °C üzerinde 50 MPa basınçta Ti-6Al-4V alaşımlarının plastik olarak şekil değiştirmektedir.



Şekil 4.3 : Ti-6Al-4V alaşımlarının akma dayanımının sıcaklıkla değişimi ve kayma mekanizmaları [22]

4.3 Deneylerin Yapılışı

Deneyler 44 g toz kullanılarak yapılmıştır. Üretilen numunenin çapı 50 mm kalınlığı da 5 mm'dir. Kalıba alınan tozlar, 70 °C/dakika ısıtma hızıyla 800, 900, 1000 ve 1100 °C'de sırasıyla 1, 3, 5, 10 ve 15 dakika süreyle sinterlenmiştir. Numuneler yoğunluk, kırılma tokluğu, eğme mukavemeti ve mikroyapı çalışmalarıyla karakterize edilmiştir.

Bütün deneylerde sinterlenmiş numuneler soğutulduktan sonra mekanik deneyler ve mikroyapı analizi için hazırlanmıştır. İlk olarak yüzeyde kalıba temasla oluşan TiC tabakasını gidermek için malzemeler parlatılmış ve ardından numuneler kesilmiştir. Kesme işlemi elmas diskle yapılmıştır. Numunelerin sertlikleri ölçülmüştür ve yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibi kullanılarak aşağıdaki 4.1, .4.2 ve 4.3 numaralı

formüller doğrultusunda cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Numunelerin sertlik ölçümleri Struers Duramin A-300 model sertlik cihazında 0,3 kg yük kullanılarak sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

$$F_{net} = m_b \times g - B \quad (4.1)$$

$$B = \rho \times V_f \times g \quad (4.2)$$

$$R = V_f / V_b \quad (4.3)$$

F_{net} : yer çekimi

M_b : numune kütlesi

g : yer çekimi ivmesi

B : sıvının kaldırma kuvveti

ρ : sıvı yoğunluğu

V_f : taşan su miktarı

R : su üstünde kalan kısmın oranı

V_b : numune hacmi

Elde edilen yoğunluk değerlerinden sonra 4.4 formülüne göre numunelerin yoğunluğunun, numunenin teorik yoğunluğuna oranı hesaplanmıştır.

$$d_T = d_1 / d_2 \times 100 \quad (4.4)$$

d_1 = numunenin ölçülen yoğunluğu

d_2 = numunenin teorik yoğunluğu

d_T = numune yoğunluğunun teorik yoğunluğa oranı

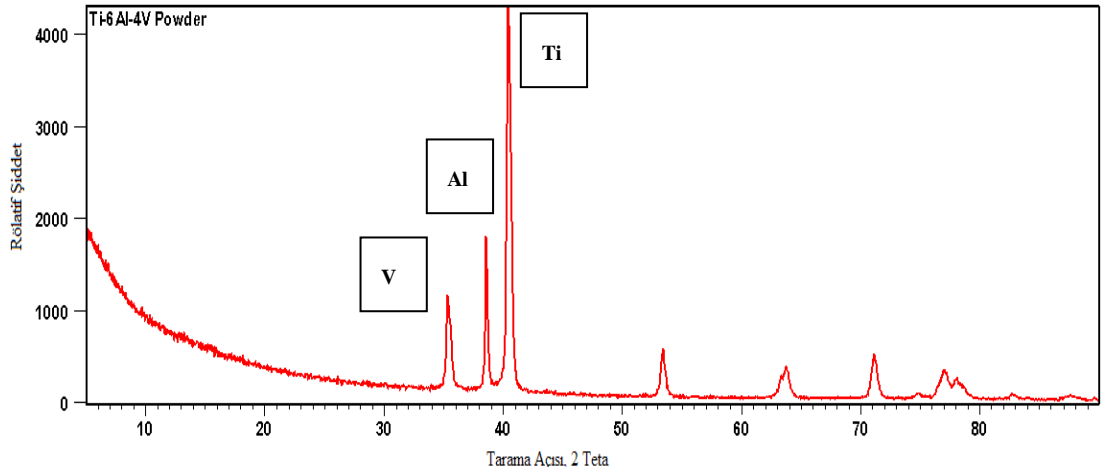
Numunelerin yoğunlukları hesaplandıktan sonra optik mikroskop ile mikroyapıları incelenmiştir. Aynı numunelerin XRD'si çekilerek faz bileşimleri ve Kristal yapıları araştırılmıştır.

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Çalışmada sinterleme sıcaklığının ve süresinin sinterlenme ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar incelenerek parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkileri çözümlenmiştir.

5.1 Tozların karakterizasyonu

Deneylere başlamadan önce tozların XRD'si alınarak bileşimlerinin Ti-6Al-4V şeklinde olup olmadığı ölçülmüştür (Şekil 5.1). Yapılan analiz sonucunda deneylerde kullanılacak tozların Ti-6Al-4V bileşiminde olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 5.1 : Ti-6Al-4V tozlarının X-Işımları Analizi Sonuçları

5.2 Sinterleme Sıcaklığının Sinterleme Üzerindeki Etkileri

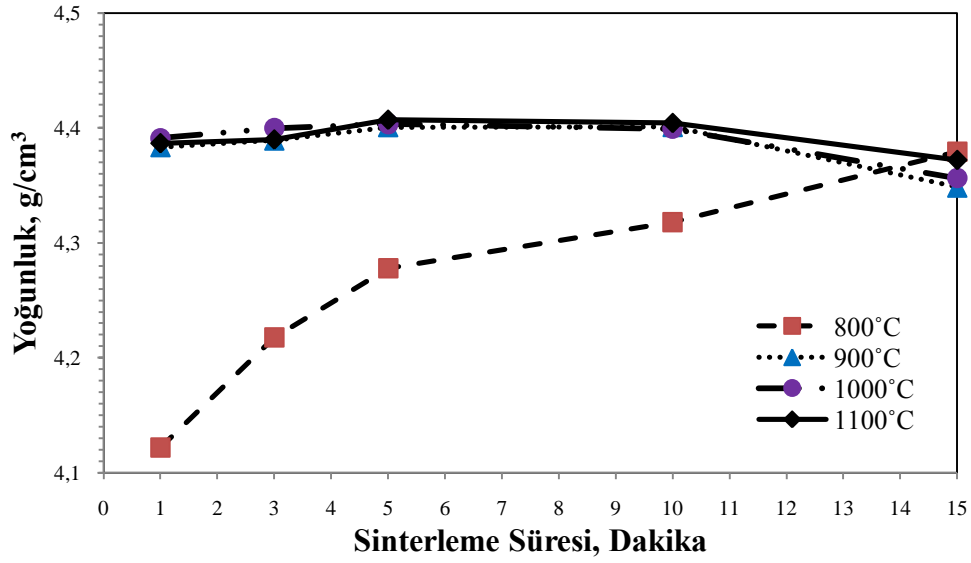
Sinterleme proseslerinde en önemli parametre, difüzyon, yoğunluk artışı ve faz dönüşüm mekanizmalarını kontrol eden sıcaklıktır. Bu bağlamda Ti-6Al-4V alaşımlarının 990 °C olan α - β dönüşüm sıcaklığının altına ve üstüne tekabül eden sıcaklıklar olan, 800, 900, 1000 ve 1100 °C'de sinterleme yapılmıştır. Sıcaklığın nihai ürün özelliklerine etkilerini irdelemek için çekilme miktarı, çekilme hızı, % teorik yoğunluk, sertlik ve çekme dayanımı özellikleri irdelenmiştir. Çizelge 5.1'de sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik, çekme dayanımı ve ortamlarla tane boyutu

değerleri görülmektedir. Rölatif yoğunluk, çekilme ve çekilme hızı verileri incelendiğinde, 800 °C'nin sinterleme için yeterli olmadığı görülürken, diğer sinterleme sıcaklıklarında ise sinterleme için gereken aktivasyonun sağlandığı ve sıcaklık arttıkça tane büyümesinin olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.1 : Sinterlenen numunelerin yoğunluk, sertlik, çekme ve akma dayanımı ile tane boyutu verileri

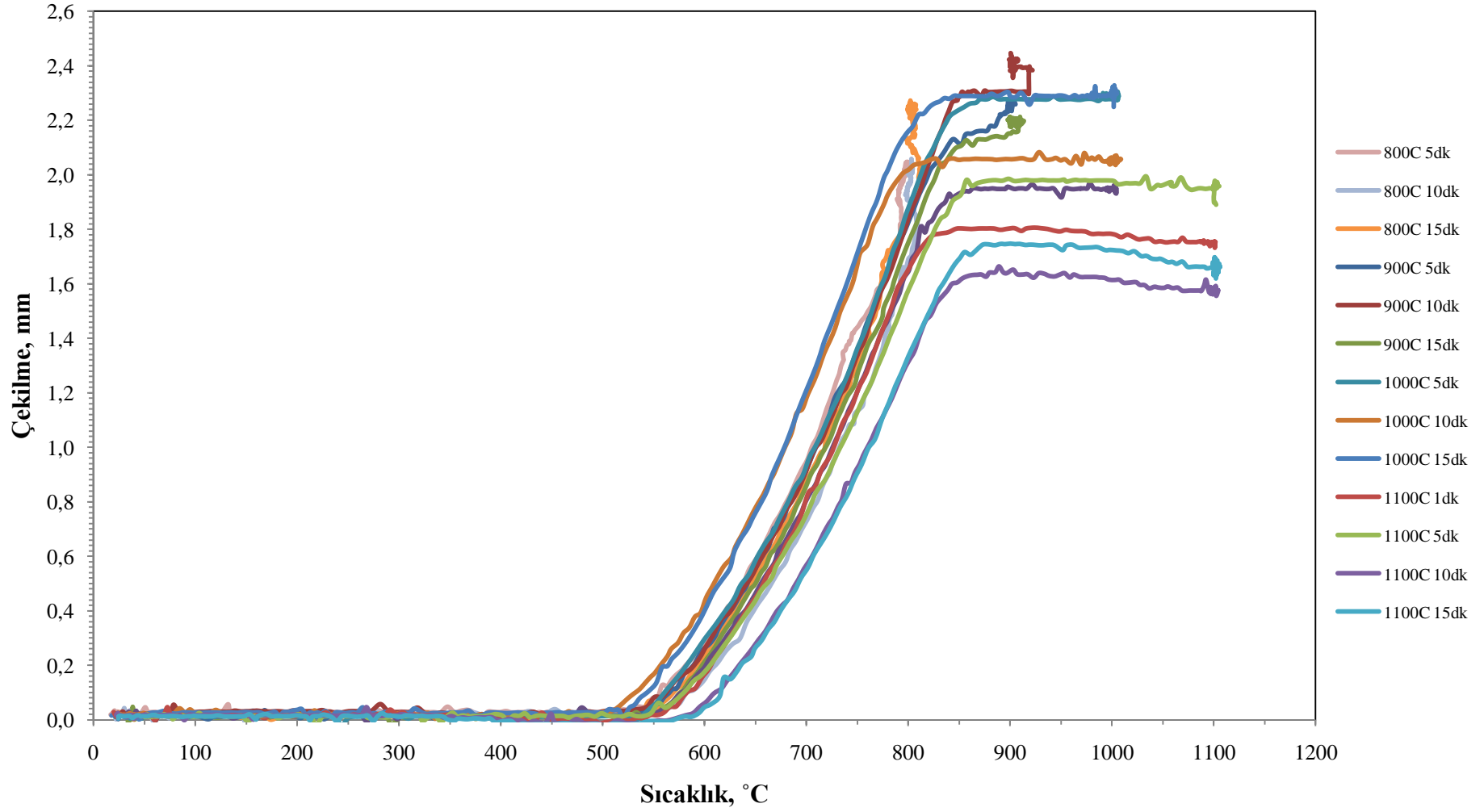
Sıcaklık (°C)	Sinterleme Süresi (Dakika)	Rölatif Yoğunluk (%)	Sertlik (HV)	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Ortalama Tane Boyutu (µm)
800	1	93.0	282	-	-	3
800	3	95.2	312	-	-	4
800	5	96.6	317	990	905	4
800	10	97.4	319	996	945	4
800	15	98.9	345	1005	952	4
900	1	98.9	320	-	-	6
900	3	99.1	322	-	-	10
900	5	99.1	323	980	894	13
900	10	99.3	346	976	850	20
900	15	98.2	350	982	897	13
1000	1	99.1	332	-	-	80
1000	3	99.3	335	-	-	100
1000	5	99.4	337	1006	869	150
1000	10	99.3	346	1006	858	200
1000	15	98.3	329	1000	831	220
1100	1	99.0	343	-	-	50
1100	3	99.1	341	-	-	80
1100	5	99.5	361	991	835	180
1100	10	99.4	351	996	846	250
1100	15	98.7	329	987	862	270

800 °C'de sinterlenen numunelerin rölatif yoğunluğu % 93'ten % 98,9'a kadar yükselmiştir. 900 °C'de sinterlenmiş numunelerde ise rölatif yoğunluk % 98,2 ile % 99,3 arasında değişmektedir. 900 °C'dekine yakın rölatif yoğunluk değerleri % 98,3 ile % 99,4 arasındaki değişimle 1000 °C ve % 98,7 ile % 99,5 arasındaki değişimle de 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerde de görülmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 : Değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin yoğunluk değişimi

Çekilme, sinterleme sırasında numune kompaktlanıp hacmi azaldıkça, kalıpta meydana gelen yer değiştirme miktarının ölçümüdür. Çekilme miktarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çekilmenin 540 – 560 °C arasında başladığı görülmektedir (Şekil 5.3). Bu sıcaklık difüzyon ve akma mekanizmalarının harekete geçtiği sıcaklık olmuştur. 800 °C’de sinterleme yapıldığında çekilme eğrileri yatay hale gelmemektedir. Bu veri çekilmenin durmadığını ve dolayısıyla maksimum kompaktlanmanın gerçekleşmediğine işaret eder. Bu veriyi destekleyen bir diğer veri ise 800 °C’deki numunelerin rölatif yoğunluğudur. 1 ile 15 dakika arası sinterlenmiş 5 numunede sırasıyla rölatif yoğunluk %93, % 95,2 % 96,6, % 97,4 ve % 98,9 olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklıkta yoğunluk artışı sonlanmamıştır. Yapıda yüksek miktarda por vardır. 900 °C’de sinterlenen numunelerde, çekilme yatay seyire geçmiştir. 900 °C’de ölçülen rölatif yoğunluk değerleri % 98,9, % 99,1, % 99,1, % 99,3 ve % 98,2’dir Bu sıcaklık 800 °C’nin aksine yoğunluk atışının tamamlanması için yeterli olmuştur. Ayrıca 900 °C’de 10 dakika sinterlenmiş numunede % 99,3 gibi yüksek bir yoğunluk gözlemlenmiştir. 1000 ve 1100 °C’de sinterlenmiş numuneler de 900 °C’de sinterlenmiş numuneyle benzer çekilme davranışı göstermiştir. Sinterleme mekanizmaları sıcaklığa bağlı mekanizmalardır. Sıcaklığın artması difüzyonu hızlandırır ve hacim difüzyonuyla boşluklar kapanır. SPS’de konvansiyonel difüzyona ek olarak plazmayla da madde taşınımı gerçekleşmektedir. 800 °C, difüzyon, akma ve tane büyümesi gibi sinterleme mekanizmalarını harekete geçirmeye ve hızlandırmaya yeterli değilken, 900, 1000 ve 1100 °C sinterleme mekanizmalarını harekete geçirmek ve hızla ilerlemeleri için yeterlidir.



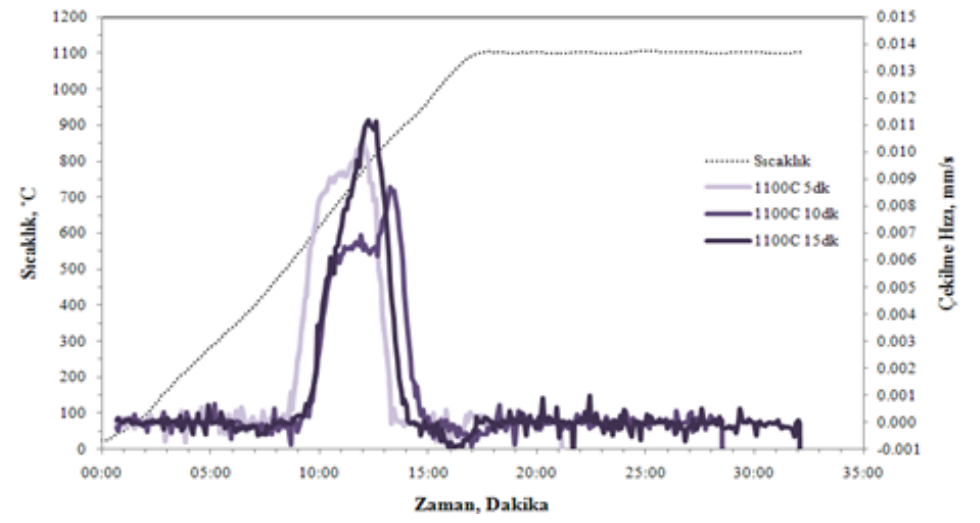
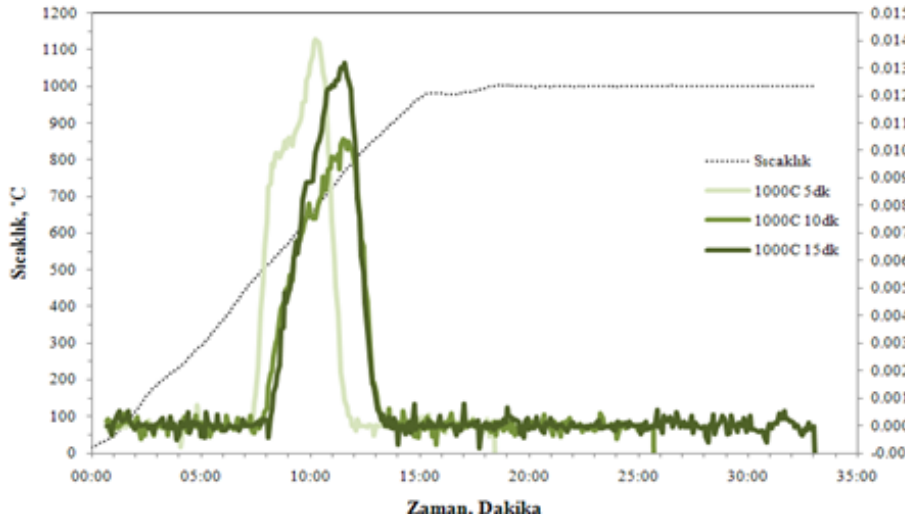
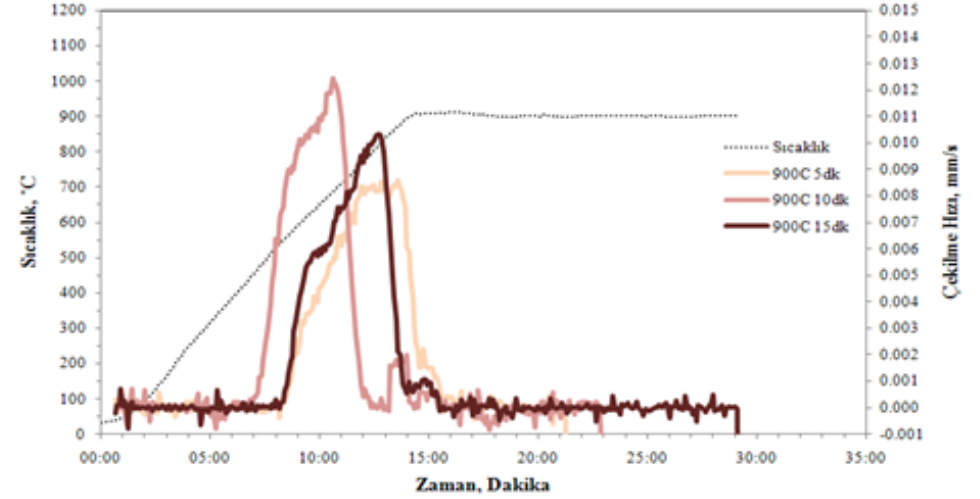
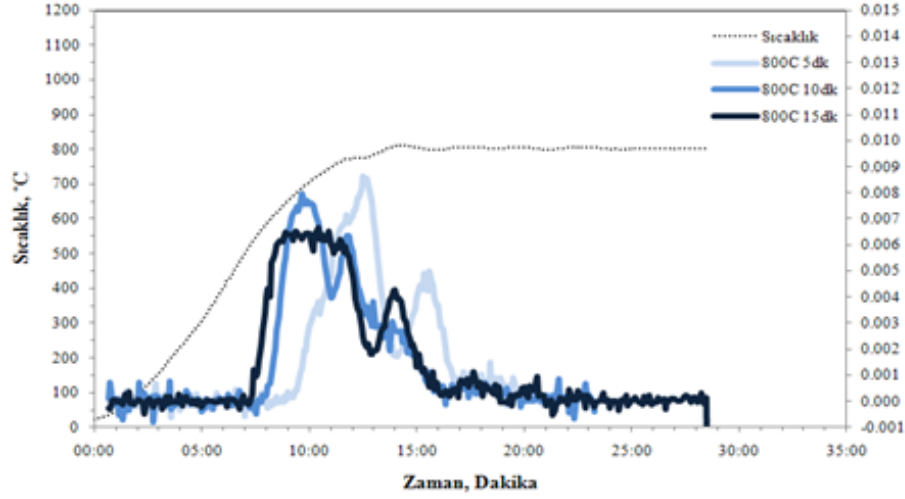
Şekil 5.3 : Çekilmenin sıcaklıkla değişimi

Azalan yoğunluk izotermal dönüşümlere, buharlaşmaya ve tane büyümesine işaret etmektedir. Bu sıcaklıklarda uzun süre kalınca 660 °C’de eriyen Al’un buharı, yoğunluğu azaltıcı etkide bulunur. 900 °C’de 15 dakika sinterlenen numune de yoğunluğun % 98,2’ye gerilemesi, bu sıcaklıkta bile yoğunluk artışının doyuma ulaşabildiğini ve hatta tane büyümesi için yeterli bir sıcaklığa ulaşılabilirdiğinin göstergesidir. 1000 °C’de 15 dakika sinterlenen numunelerdeki sinterlenme davranışları da 900 °C’dekine benzerdir. Bu sıcaklıkta da yoğunluk artışı tamamlanmış ve 10 dakikadan sonra tane büyümesi difüzyon mekanizmasının önüne geçerek baskın mekanizma olmuştur. 1000 °C’de 10 dakika sinterlenen numunede % 99,3 gibi yüksek bir yoğunluğa ulaşılırken, 15 dakika sinterlemede, faz dönüşümü ve buharlaşma dolayısıyla yoğunluğun % 98,3’e gerilemesi söz konusudur. 1100 °C’de 5 dakikaya kadar yoğunluk yükselirken, faz dönüşümü ve buharlaşma dolayısıyla 10 ve 15 dakika sinterlenmiş numunelerde çekilmede gerileme olmuştur. 1100 °C’de 5 dakika sinterlenmiş numunede en yüksek yoğunluk değeri olan % 99,5 değerine ulaşılmıştır. 10 ve 15 dakika sinterlenen numunelerde yoğunluk % 98,7’ye azalmıştır. 800 °C’de sadece boyun verme ve difüzyon mekanizması etkinken, 900 °C ve üzerinde, baskın sinterleme mekanizması difüzyon kontrollüden, tane büyümesi kontrollüye geçmektedir. Tane büyümesi mekanizması difüzyonun mekanizmasının önüne geçtiğinde, taneler boşluklara doğru hareket edip onları kapatmak yerine, bir birlerine doğru ilerleyerek boşlukların kapanmasını engeller ve tane içlerinde boşluklar oluşturup yoğunluğu düşürür.

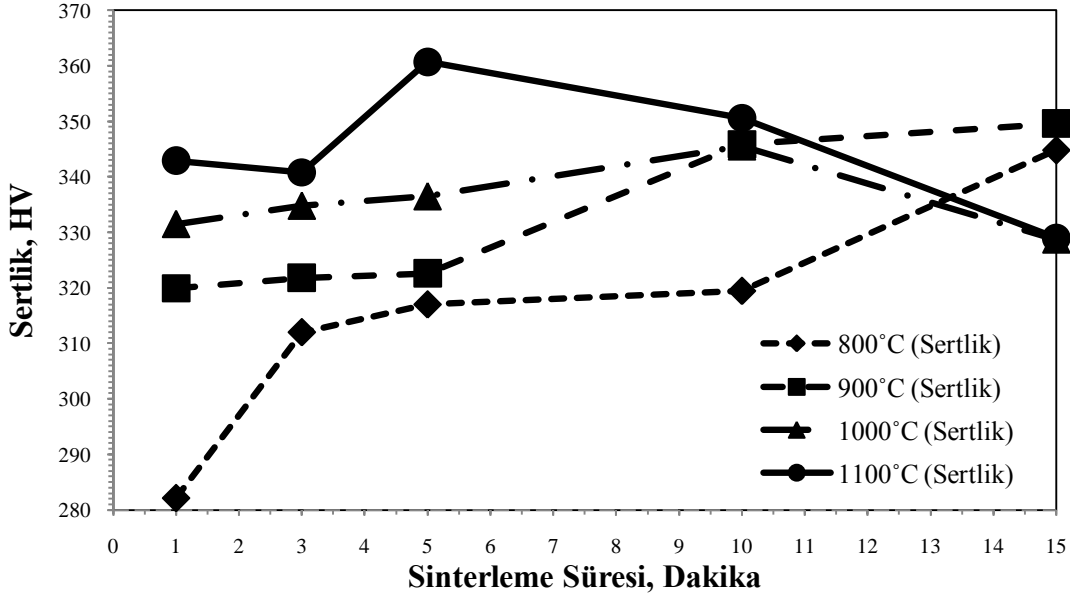
Çekilme hızı kompaktanmayı takip etmek için önemli bir parametredir. Çekilme hızının 540 ile 550 °C’den itibaren artması çekilmenin bu sıcaklıklarda başladığını göstermektedir. . 800 ve 1100 °C’deki, 0,009 mm/s ve 0,010 mm/s olan maksimum çekilme hızlarının, 900 ve 1000 °C’deki maksimum çekilme hızları olan 0,013 ve 0,014 mm/s değerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. 800 °C’de sinterleme mekanizmaları tam olarak aktive olmadığı için çekilme hızı düşük kalmıştır. 1100 °C’de çekilme hızının düşük olması ise sinterleme esnasında difüzyon mekanizmaları yerine tane büyümesi mekanizmasının daha etkin olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer iki sıcaklıkta ise difüzyon mekanizmaları ön planda olduğu için çekilme daha hızlıdır. Çekilme hızları sıcaklıklara göre belirgin profiller göstermektedir (Şekil 5.4). Aynı sıcaklıklarda çekilme hızı değişimi grafiği benzer şekil alıp benzer pikleri ve düşüşleri göstermektedir. Öne çıkan iki profil 1100 ve 800 °C’de görülen çekilme

hızı davranışıdır. 1100 °C’de çekilme hızı artıp, daha sonra yavaşlar ve eksi bölgeye geçer. Eksi çekilme hızı sinterleme mekanizmasındaki bir değişimi göstermektedir. 1100 °C’de sinterleme mekanizması difüzyon kontrollüden tane büyümesi kontrollüye geçmektedir. Çekilme hızının düştüğü bu bölgede difüzyonla boşluklar dolacağına, taneler büyür ve fazlar arasında porlar oluşur. 800 °C’de ise çekilme hızı önce 0,009 mm/s’ye kadar yükselip, ardından 0,002 mm/s’ye düşüp, daha sonra tekrar 0,005 mm/s seviyelerine çıkar. Düşüşe rağmen, hiçbir zaman çekilme hızı sıfırlanmamaktadır. Çekilme hızının sıfırlanmaması sinterlemenin tamamlanmadığını gösterir. Diğer sıcaklıklarda çekilme hızı yavaşlayıp sıfırlanmaktadır. 800 °C’deki çekilme hızındaki azalma da mekanizma değişikliğine işaret etmektedir. Çekilme hızının bir dip verdiği nokta yoğunluk artışının boyun verme ve mekanik basınç etkisinden difüzyon mekanizmasına geçtiği var sayılmaktadır. Diğer sıcaklıklardaki pikler de yine mekanizma değişimine işaret etmektedir. Fakat bu sıcaklıklarda sinterleme mekanizmalar arasındaki fark çok büyük olmadığı için çekilmede belirgin bir gerileme olmamaktadır. 900 ve 1000 °C’de hem tane büyümesi hem difüzyon mekanizması etkindir.

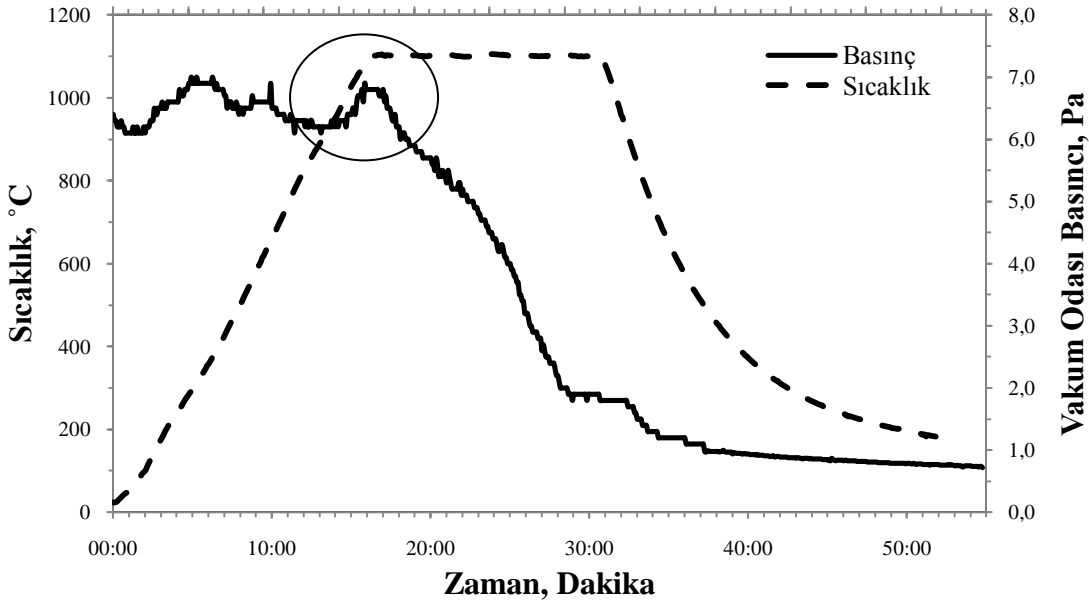
Sertlik değerleri yoğunluk arttıkça artmaktadır. En yüksek sertlik 361 HV ile en yüksek teorik yoğunluğun elde edildiği 1100 °C’de 5 dakika sinterlenmiş numunede görülürken, en düşük sertlik 282 HV ile 800 °C’de 1 dakika sinterlenmiş numunede görülmüştür (Şekil 5.5). Sertliği arttıran üç tane olgu vardır. İlk olgu, sinterlenme mekanizması difüzyona dayalı olduğu sürece aynı sürede sinterlenen numunelerde sıcaklık artışı sertliği arttırmasıdır. İkinci olay, β içinde V’un difüzyonu zor olduğu için, V’un bu faz içinde zenginleşmesinin β fazının sertliğini arttırmasıdır. Artan sıcaklığın sertlik üzerindeki üçüncü etkisi, oda sıcaklığında mevcut β fazı oranıyla ilişkilidir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça oda sıcaklığında stabil kalan β fazı miktarı artar ve sert β fazı malzemenin sertliğini yükseltir. Sinterleme mekanizması tane büyümesine geçtiğinde ise artan sıcaklık sertliği düşürücü etki yapar. Tane büyümesi sırasında, tane içinde α ve β fazları arasında mikroporlar oluşmaya başlar ve bu olguda sertliğin düşmesine neden olur. Mikroporların oluşturan bir diğer faktör ise sinterleme sırasında Al’un 950 °C civarında hızla buharlaşmasıdır (Şekil 5.6). Sinterleme esnasında basınç değişimine bakıldığında, bekletmenin Sinterlemenin başlangıcında basınç stabilken birden artmaktadır. Basıncıdaki oynama ergimiş Al’un dengedeki buharının malzeme dışına çıktığına işaret etmektedir



Şekil 5.4 : 800, 900, 1000 ve 1100 °C’de sinterlenmiş numunelerin çekilme hızlarının değişimini gösteren grafikler



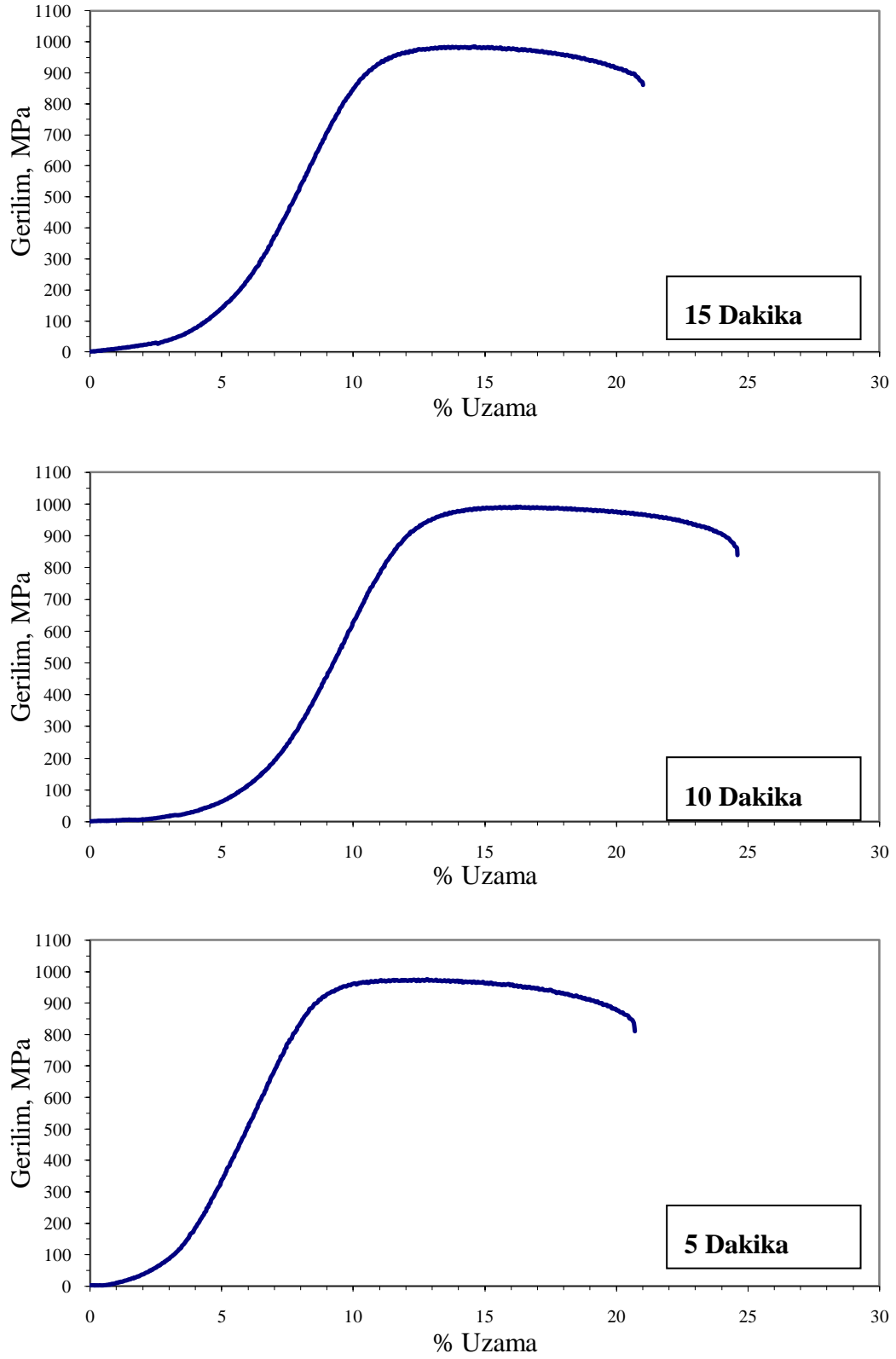
Şekil 5.5 : Sertliğin sıcaklığa göre değişimi



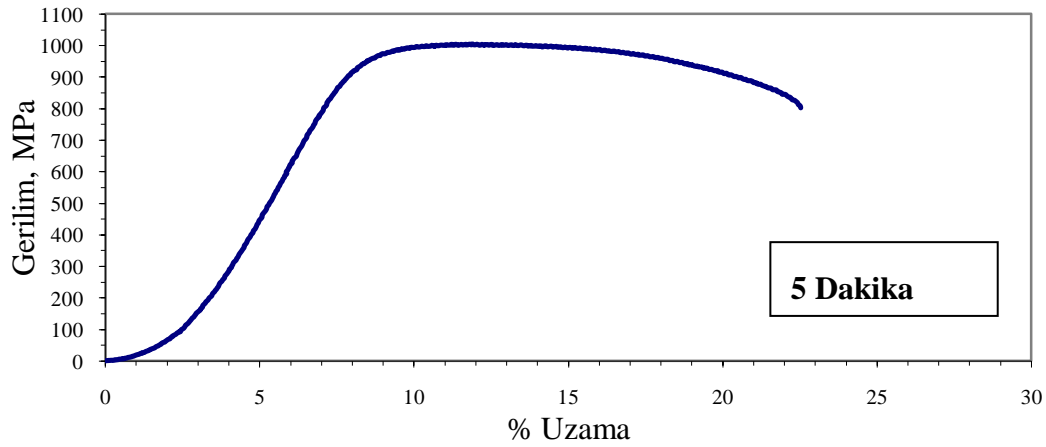
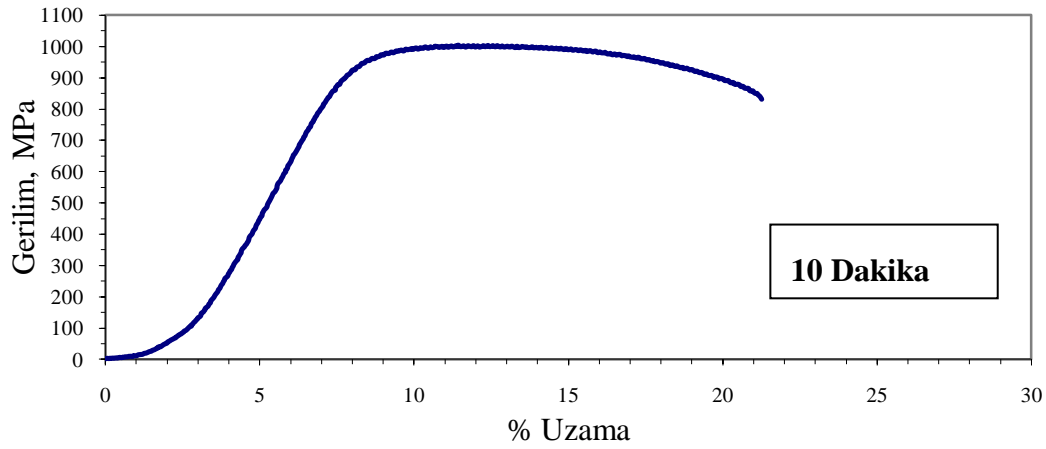
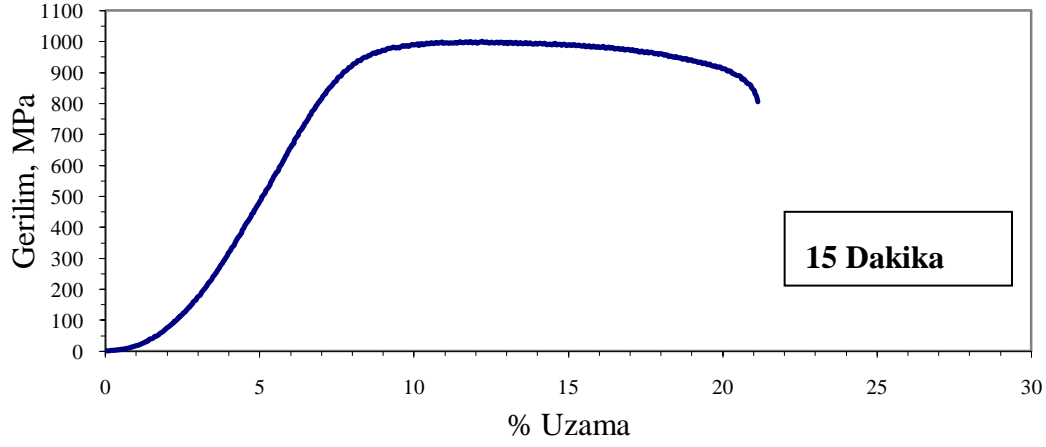
Şekil 5.6 : 1100 °C'de 15 dakika sinterleme sırasında gaz basıncında meydana gelen değişimler ve işaret içinde Al'ın buharlaştığı bölge

Çekme ve akma dayanımı özellikleri incelendiğinde, 800 °C'de sinterlenmiş numunelerde çekme dayanımı ve akma dayanımı sırasıyla; 5 dakika sinterlenmiş numunede 990 MPa ile 905 MPa, 10 dakika sinterlenmiş numunede 996 MPa ile 945 MPa ve 15 dakika sinterlenmiş numunede 1005 MPa ile 952 MPa olarak ölçülmüştür (şekil 5.7). 900 °C'de sinterlenmiş numunelerde çekme dayanımı ve akma dayanımı sırasıyla; 5 dakika sinterlenmiş numunede 980 MPa ile 894 MPa, 10 dakika

sinterlenmiş numunede 976 MPa ile 850 MPa ve 15 dakika sinterlenmiş numunede 982 MPa ile 897 MPa olmuştur (Şekil 5.8).



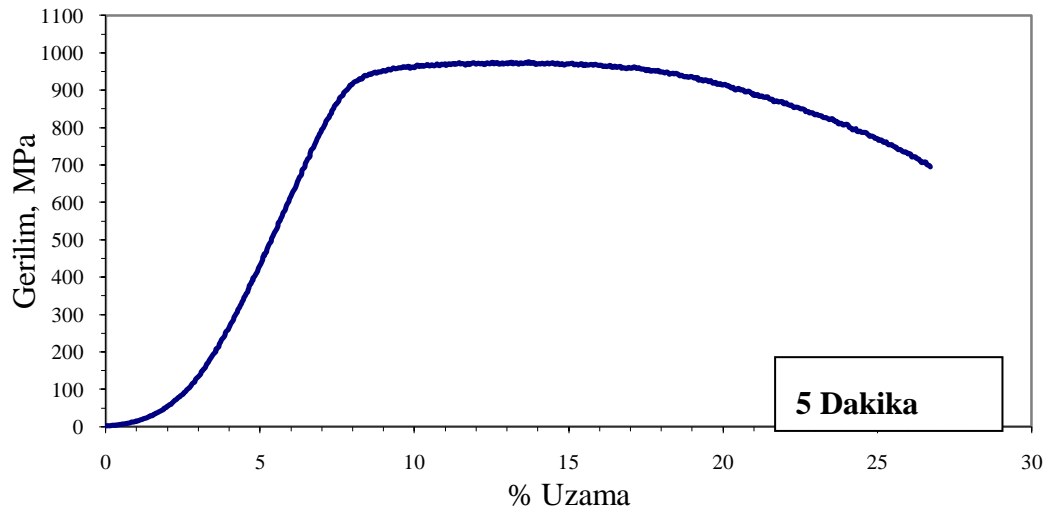
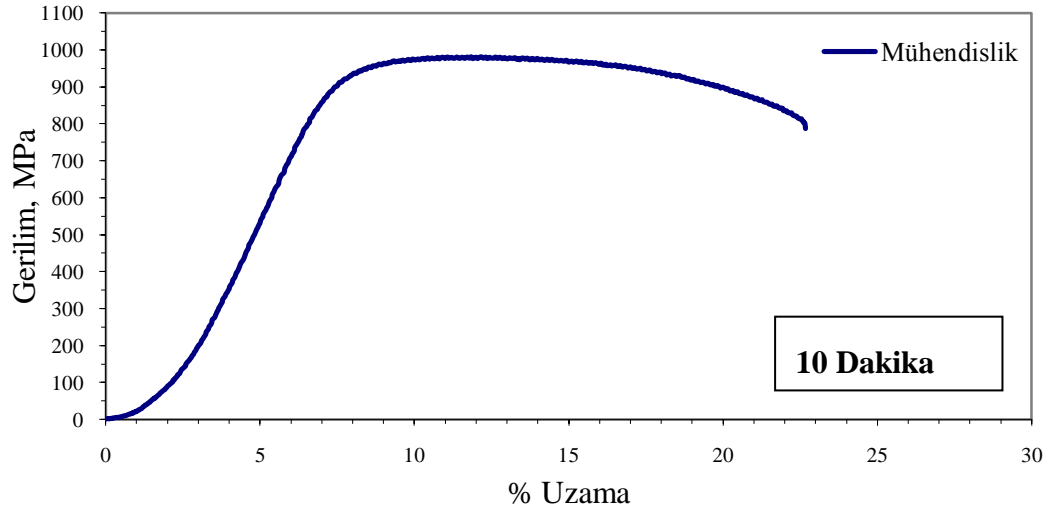
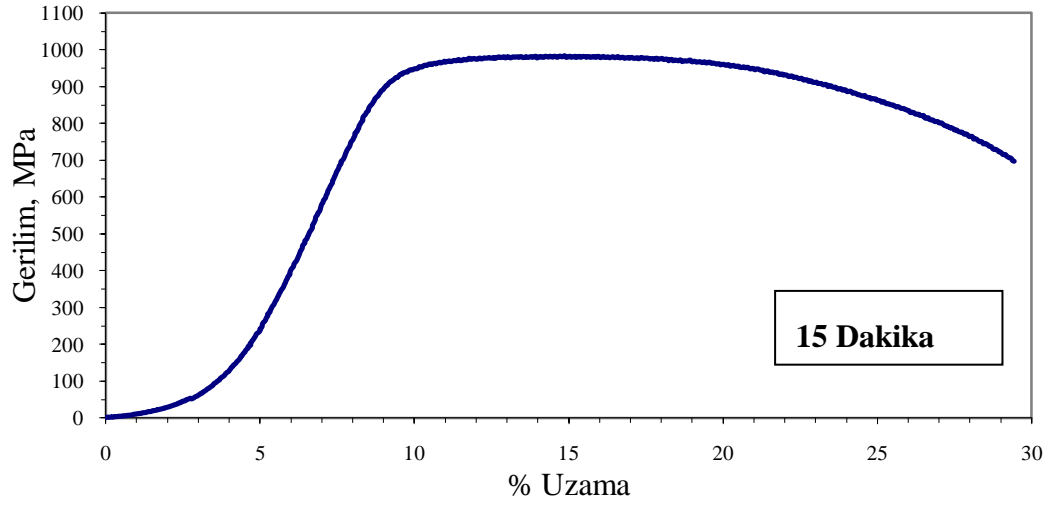
Şekil 5.7 : 1100 °C'de 15, 10 ve 5 dakika sinterlenmiş numunelerin mühendislik gerilim gerinim eğrileri



Şekil 5.8 : 1000 °C’de 15, 10 ve 5 dakika sinterlenmiş numunelerin mühendislik gerilim gerinim eğrileri

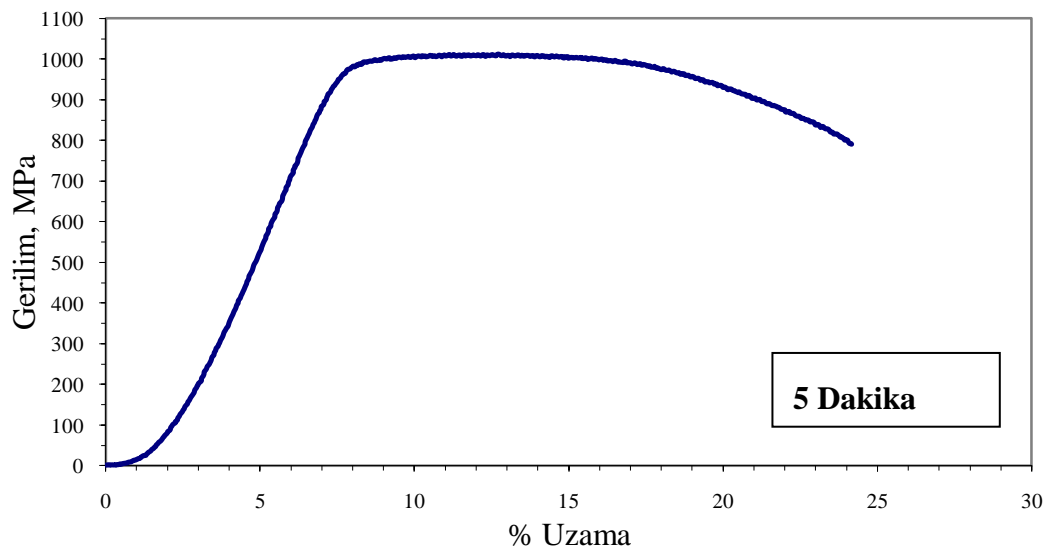
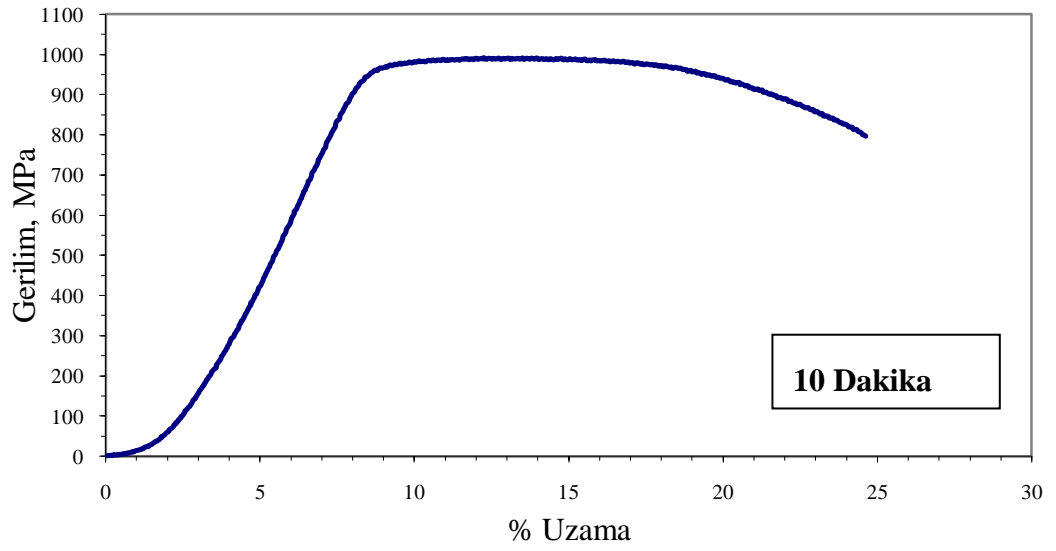
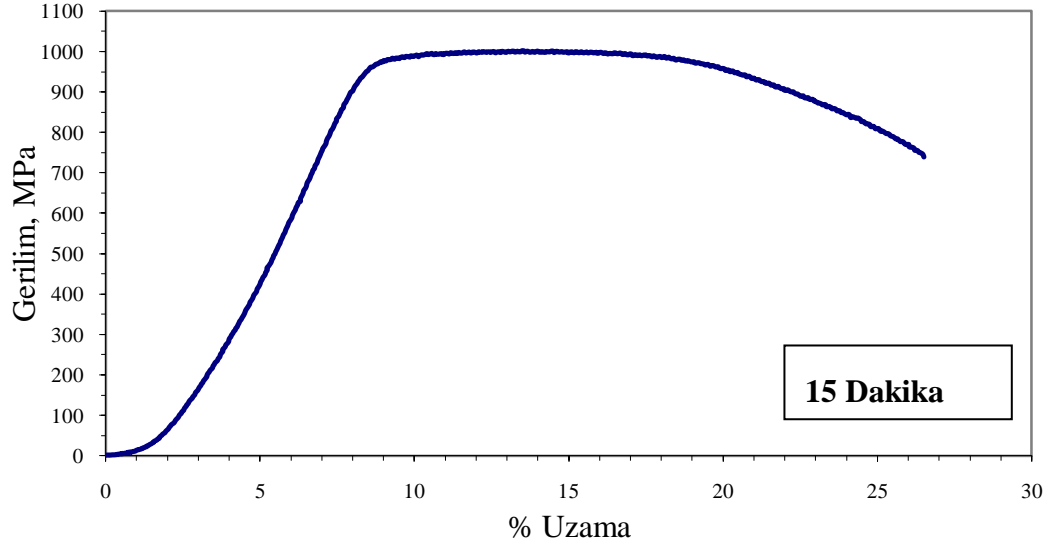
1000 °C’de sinterlenmiş numunelerde çekme dayanımı ve akma dayanımı sırasıyla; 5 dakika sinterlenmiş numunede 1006 MPa ile 869 MPa, 10 dakika sinterlemede 1006 MPa ile 858 MPa ve 15 dakika sinterlenmiş numunede 1000 MPa ile 831 MPa’dır (şekil 5.9). 1100 °C’de sinterlenmiş numunelerde çekme dayanımı ve akma dayanımı sırasıyla; 5 dakika sinterlenmiş numunede 1006 MPa ile 869 MPa, 10 dakika

sinterlenmiş numunede 1006 MPa ile 858 MPa ve 15 dakika sinterlemede 1000 MPa ile 831 MPa olarak ölçülmüştür (Şekil 5.10).



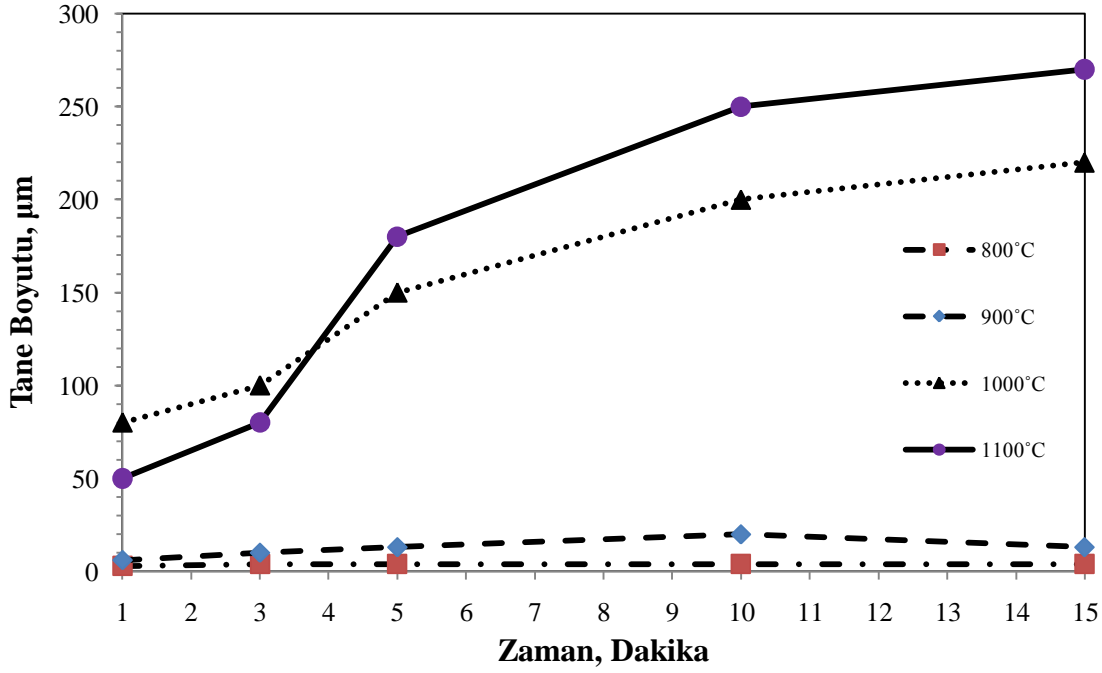
Şekil 5.9 : 900 °C’de 15, 10 ve 5 dakika sinterlenmiş numunelerin mühendislik gerilim gerinim eğrileri

800 ve 900 °C’de sinterlenmiş eşeksenli mikroyapıya sahip numuneler, 1000 ve 1100 °C’de sinterlenmiş lameller mikroyapılı numunelere göre daha düşük çekme dayanımı sergiler. 1000 ve 1100 °C’de sinterlenmiş numunelerde çekme dayanımını arttıran lameller mikroyapı mevcuttur. Lameller mikroyapı dislokasyon hareketlerini engeller. Mikroyapının çekme dayanımını iyileştirici etkisinin yanında, 1000 ve 1100 °C’de sinterlenen numunelerde mukavemeti arttıran β fazı oranı, 800 ve 900 °C’de sinterlenmiş numunelere göre daha fazladır. 800 ve 900 °C’de sinterlenmiş eşeksenli numunelerin akma dayanımları, lameller mikroyapıya sahip numunelere göre daha yüksektir. Eşeksenli numuneler elastik davranış sergiledikleri için plastik deformasyonun başlaması daha zordur. Kopmadan önce % 26 ve % 28 uzama gösteren 800 ve 900 °C’de sinterlenmiş numuneler, ortalama % 22 uzama gösteren 1000 ve 1100 °C’de sinterlenmiş numunelere göre daha sünek davranır. Çünkü bu tür yapılarda kaymanın gerçekleşebileceği daha fazla düzlem mevcuttur ve malzeme kopmak yerine akma göstererek üzerindeki gerilimi daha uzun süre karşılar. Özetle çekme ve akma dayanımının sıcaklıkla ilişkisi oluşan mikroyapı türüne, α ve β fazlarının oranına, Al buharlaşmasının oluşturduğu mikroporlara ve Al fakirleşmesinin α fazının mukavemetini düşürücü etkisine bağlıdır. Aynı mikroyapıya sahip numunelerde, sinterleme sıcaklığı 800 °C’den 900 °C’ye veya 1000 °C’den 1100 °C’ye çıkartıldığında Al’un buharlaşması ve α fazının Al’ca fakirleşmesi ile mukavemet düşer ve mikroporların oluşması sebebiyle akma ve çekme özellikleri kötüleşir. 800 °C’de 5 dakika sinterlenmiş numunede akma dayanımı, çekme dayanımı ve % uzama değeri çok düşüktür. Numune gevrek kırılmıştır. Bu da numunenin sinterlenmesinin bitmemesinden kaynaklanmaktadır. Grafiklerin elastik kısımdaki lineer dışı davranış ölçüm hatası olup, test sırasında ön gerilme uygulanırken, yer değiştirmeyi ölçen aletin sıfırlanmamasından ileri gelmektedir. Grafiğin lineer kısmından x-eksenine düz bir çizgi indirilip, çıkan değer eldeki gerilim değerinden çıkartılırsa söz konusu ölçüm hatası giderilmiş olur.



Şekil 5.10 : 800 °C’de 15, 10 ve 5 dakika sinterlenmiş numunelerin mühendislik gerilim gerinim eğrileri

Tane boyutları incelemesi sonucunda, sıcaklık arttıkça tane boyutunun arttığı görülmektedir. 800 °C’de sinterlenen numunelerde tane büyümesi mekanizması baskın mekanizm değildir. Bu sıcaklıkta yapılan sinterlemede tane büyümesi olmamaktadır (Şekil 5.11). Diğer tüm sıcaklıklarda hem difüzyon hem de tane büyümesi için gereken aktivasyon sağlanmaktadır. Bu sıcaklıklar yüksek aktivasyon sağladığı için hem yoğunluk artışı hem tane büyümesi birlikte gerçekleşmektedir.



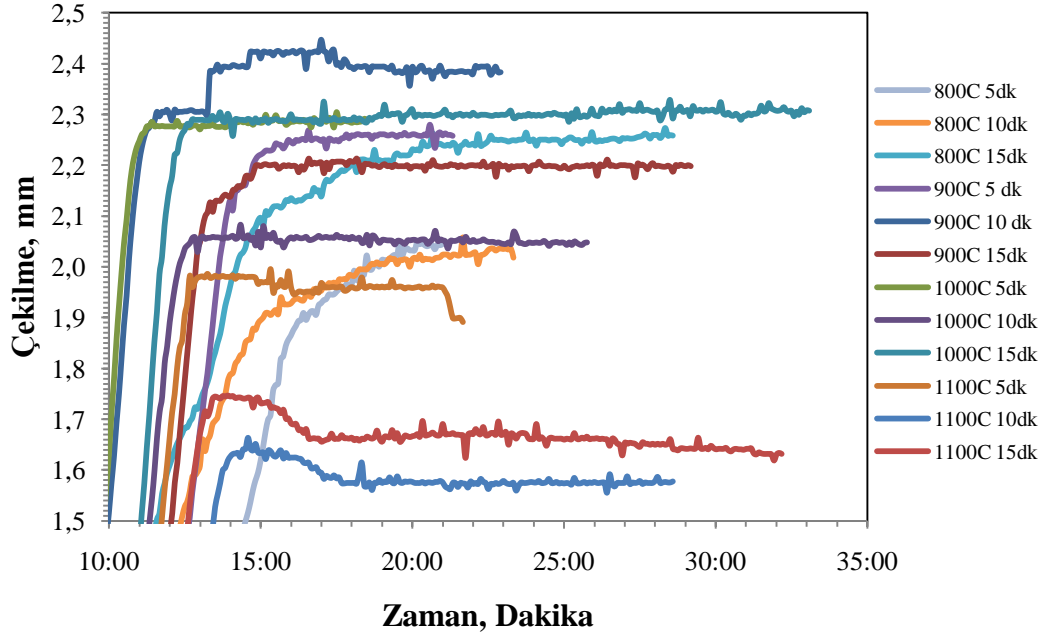
Şekil 5.11 : Değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin tane boyut değişimi

5.3 Sinterleme Süresinin Sinterleme Üzerindeki Etkileri

Sinterlemenin en önemli mekanizması olan difüzyon zamana bağlı bir parametredir. Zamanın nihai ürün özelliklerine etkilerini görmek için çekilme miktarı, rölatif yoğunluk, sertlik ve tane boyutu özellikleri irdelenmiştir.

Çekilmenin zamanla değişimi incelendiğinde öne çıkan iki olgu 800 °C’de sinterleme yapıldığında çekilme miktarının yatay seyire göstermemesi ve 1100 °C’de ise sinterlemenin yatay seyire girdikten sonra düşüp sonrasında tekrar yatay hale gelmesidir (Şekil 5.12). 900 ve 1000 °C’de yapılan deneylerde ise çekilme sinterleme süresince yatay seyir göstermektedir. 800 °C’deki fenomen sinterlemenin tamamlanmadığına işaret etmektedir. Süre uzasa bile bu sıcaklıktaki seyir yatay hale gelememiştir. Sinterlenme serbest enerjinin düşüşüyle alakalı bir meseledir. Bu bağlamda 800 °C’de 1, 3, 5, 10 ve 15 dakika süreyle yapılan deneylerde, süre uzasa

bile gerekli serbest enerji düşüşünün sağlanmadığı görülmüştür. 1100 °C’de görülen olay, bu sıcaklığın sinterlenme esnasında gerçekleşen serbest enerji düşüşü için gereken aktivasyonu sağlamakla kalmayıp, bunun yanında tane büyümesi için gereken aktivasyonu da sağladığını göstermektedir. Söz konusu sıcaklık artan süreyle beraber tane büyümesi mekanizmasının çok hızlı bir şekilde difüzyon mekanizmasını bastırıp etkin bir mekanizma konuma geçtiği bir sıcaklıktır. 1100 °C’de süre arttıkça malzemenin mekanik özelliklerinde bozulmalar görülebilir.

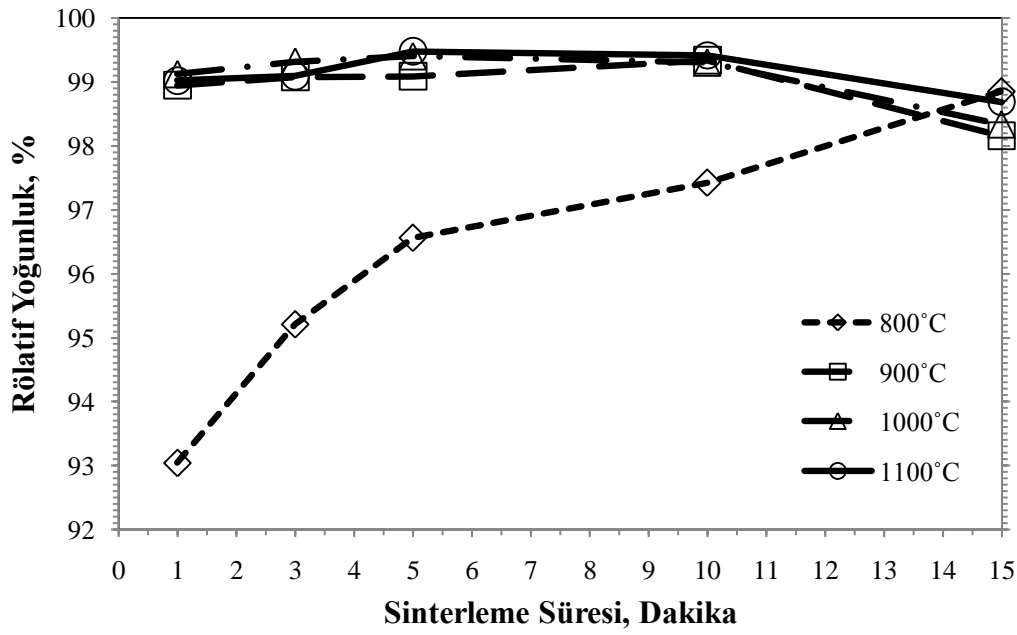


Şekil 5.12 : Çekilme miktarının zamanla değişimi

800, 900 ve 1000 °C’de, 1, 3, 5 ve 10 dakika sinterleme yapıldığında yoğunluk % 93’ten % 99,3’e kadar artarken, sinterleme süresi 10 dakikayı aştığında 15 dakika sinterleme sıcaklığında beklendiğinde yoğunluk %98,2’ye kadar azalmaktadır (Şekil 5.13). 800, 900 ve 1000 °C’de 10 dakikanın üzerindeki sinterleme yapıldığında tane büyümesi mekanizması etkinliğini arttırıp difüzyon mekanizmasının önüne geçmektedir. Sadece 800 °C’de, yoğunluk zamandan bağımsız olarak, tane büyümesine işaret edecek şekilde %93’ten % 98,9’a sürekli artış olmaktadır. 800 °C’de sinterleme tamamlanmadığı ve bu sıcaklık gereken serbest enerji düşüşü ve tane sınırı ilerlemesi aktivasyonunu sağlamadığı için tane büyüme mekanizması harekete geçmemektedir. 1100 °C’de yoğunluk 1, 3, ve 5 dakika sinterleme yapıldığında % 99’dan, % 99,5’e kadar artmıştır. Fakat 5 dakika beklemeden sonra 10 ve 15 dakika sinterleme yapıldığında yoğunluk % 98,7’ye düşmektedir. 1100 °C’de sağlanan yüksek aktivasyon, tane büyümesi ve yoğunluktaki düşüşün diğer

sıcaklıklara göre daha erken gerçekleşmesini sağlar. 1100 °C tane büyümesi mekanizmasının öne çıktığı bir sıcaklık olmuştur.

Çekilme hızı davranışları incelendiğinde daha uzun süre sinterlenmiş numunelerde daha düşük çekilme hızlarının elde edildiği görülmüştür. Bu olgu sinterleme süresi arttıkça porların boyutlarının küçüldükçe daha zor kanmalarıyla açıklanabilir. Por boyutu ne kadar küçülürse yoğunluk artış hızı o kadar düşmektedir. Bu olguya paralel olarak sinterleme süresi arttıkça ve difüzyon mekanizmaları engellenip yavaşladıkça tane büyümesi mekanizması öne çıkmaktadır.

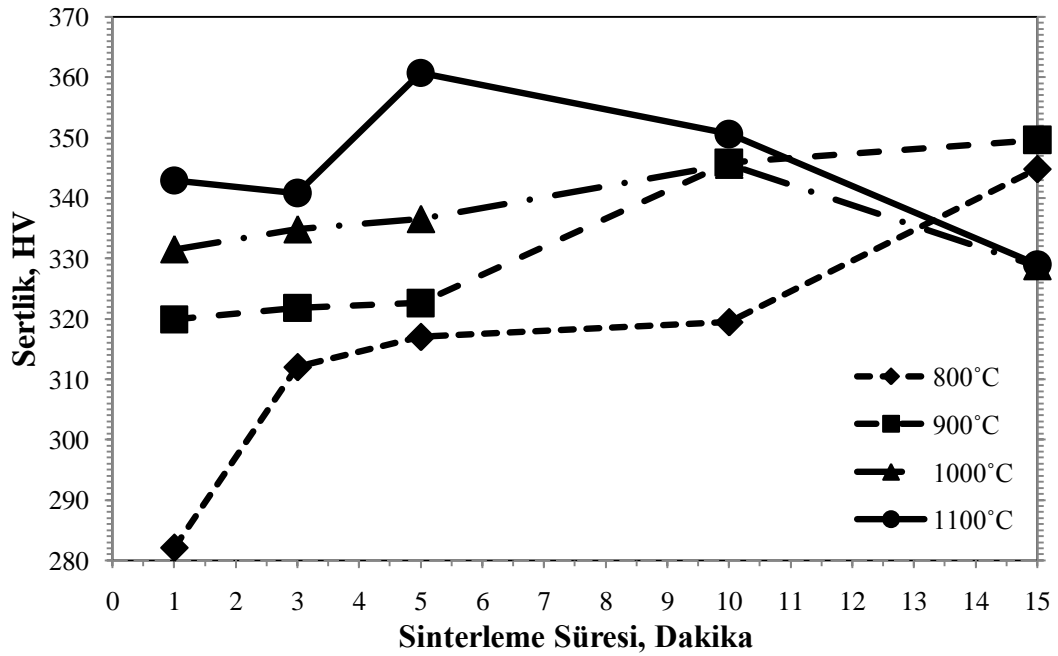


Şekil 5.13 : % teorik yoğunluğun sinterleme süresiyle ilişkisi

Eşeksenli numunelerde, sertlik değerleri artan sinterleme süresiyle birlikte 800 °C'de sinterlenmiş numunelerde süre arttıkça 282 HV'den 345 HV'e, 900°C'de sinterlenmiş numunelerde artan süreyle birlikte 320 HV'den 350 HV'e artar. Lameller mikroyapıya ait tanelerde ise sinterleme süresi arttıkça sertlik önce artar sonra da düşüşe geçer. 1000 ve 1100 °C'de sinterlenmiş numunede 15 dakika sinterleme sonucu sertlik 329 HV'e düşmektedir (Şekil 5.14). 15 dakika sonrası görülen düşüş tane büyümesi ve bu olgunun fazlar ve lameller arasında oluşturduğu boşlukların sertlik özelliklerini düşürmesine bağlıdır.

Akma ve çekme dayanımı sinterleme süresine göre incelendiğinde 800 °C'de sinterlenen numunelerde sinterleme süresi arttıkça akma dayanımı 905 MPa'dan, 952 MPa'a ve çekme dayanımı 990 MPa'dan 1005 MPa'a yükselmiştir. 900 °C'de

sinterleme süresi arttıkça çekme (~ 980 MPa) ve akma (~ 890 MPa) mukavemeti özelliklerinde belirgin bir iyileşme veya kötüleşme olmamaktadır. 1000 °C'de sinterlenmiş numunelerde 15 dakika sinterleme sonrası çekme dayanımı 1006 MPa'dan 1000 MPa'ya düşerken, akma dayanımı 836 MPa'a gerilemiştir. Akma ve çekme mukavemetinin sıcaklıkla alakası mikroyapı ve faz miktarlarıyla ilgiliyken, bu verilerin zamanla alakası, tane boyutu, Al buharlaşması ve tane içinde fazlar arasında oluşan mikroporlar açısından bağlıdır. Tane büyümesi, artan süre ve daha fazla Al buharlaşmasının gerçekleşmesiyle birlikte lameller ve fazlar arasında oluşan porlar ve α fazının mukavemet kaybetmesi 10 dakikanın üzerinde sinterlenmiş numunelerde çekme mukavemeti özelliklerini kötüleştirir. Boşluklar ve α fazının mukavemet kaybetmesi çekme dayanımının aksine, akma dayanımının artmasına sebep olur.



Şekil 5.14 : Sertliğin sinterleme süresiyle ilişkisi

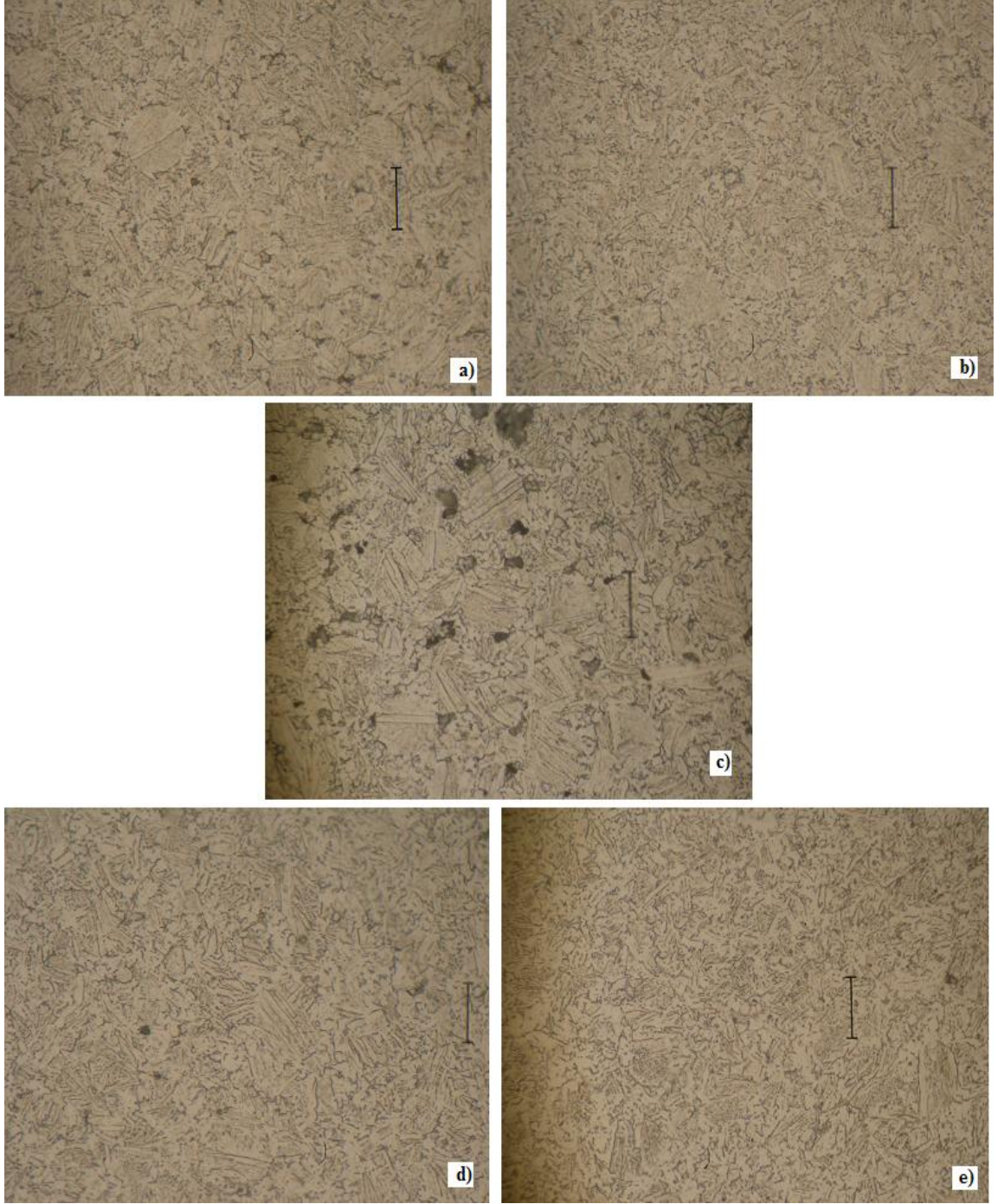
800 °C'de haricinde tane boyutu sinterleme süresi arttıkça artmaktadır. 800 °C'de tane boyutu sinterleme süresi artsa bile 4 μm üzerine çıkamamıştır. 900 °C'de sinterleme sıcaklığında bekleme süresi arttıkça taneler 6 μm 'den 20 μm 'ye, 1000 °C'de ise 80 μm 'den 220 μm 'ye büyümüştür. 1100 °C'de 50 μm 'den 270 μm 'ye bir tane büyümesi görülmüştür.

5.4 Sinterleme Parametrelerinin Mikroyapı Üzerindeki Etkileri

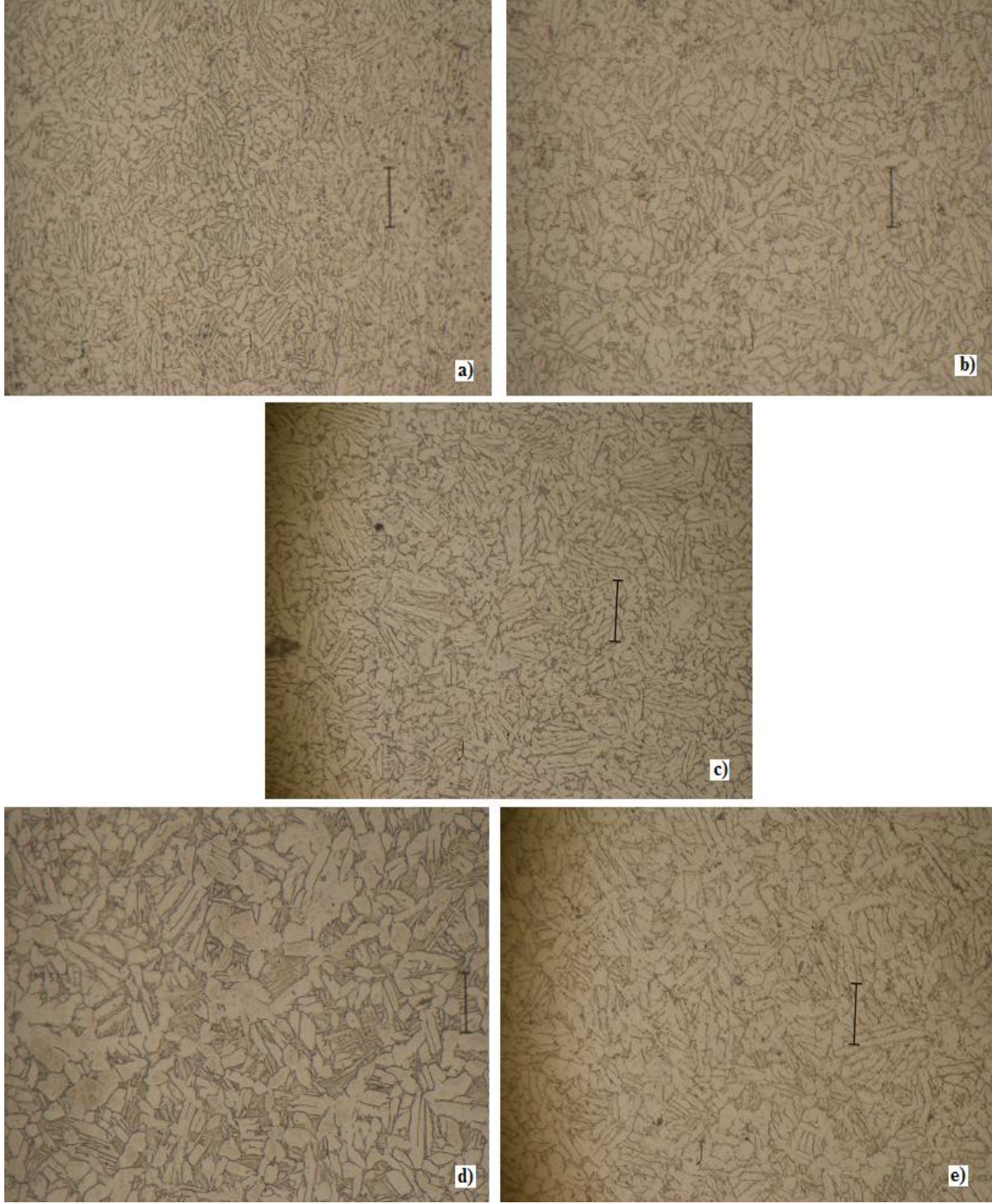
800 °C’de bütün sinterleme sürelerinde altıgen tane sınırlarında ve tane içlerinde kırılmış α plakaları arasına ilerlemiş β faz tanelerinin oluşturduğu eşeksensel bir mikroyapı mevcuttur (Şekil 5.15). 1, 3, 5 ve 10 dakika sinterlenmiş numunelerde yapılan mikroyapı incelemesinde yuvarlak başlangıç tozlarının ana hatları hala belirgin şekilde durmaktadır. Mikroyapıda büyük boşluklar görülmektedir. Sertlik rölatif yoğunluk gibi diğer analiz sonuçlarının da işaret ettiği gibi 800 °C’de yapılan deneylerde sinterlenmenin tam olarak bitmediği, bu sıcaklığın sinterlenme için gerekli aktivasyonu sağlamadığı görülmektedir. Tane büyümesi mekanizması etkin olamazken, difüzyon mekanizması da yavaş ilerlemek de ve taneler sadece boyun vermiş durumda görülmektedir.

900 °C’de, 1, 3 ve 5 dakika sinterleniş numunelerde altıgen tane sınırlarında ve tane içlerinde kırılmış α plakaları arasına ilerlemiş β faz tanelerinin oluşturduğu eşeksensel ve 10 ve 15 dakika sinterlenmiş numunelerde ise dubleks mikroyapı mevcuttur (Şekil 5.16). Mikroyapıda α ve β fazları arasında ufak boşluklar mevcuttur. 800 °C’de sinterlenmiş numunelere kıyasla daha az makro boşluk görülmektedir. 900 °C’de sinterleme gereken aktivasyonu sağlamaktadır. Difüzyon mekanizması ve tane büyümesi mekanizmasının etkin olduğu görülmektedir. Sürekli ve iyi bağlanmış bir sinter yapısı mevcuttur.

1000 °C’de, sinterleniş numunelerde çok kenarlı tane sınırlarında α plakaları ve bu plakalardan çok kenarlı tanelerin içine doğru ilerlemiş α ve β lamelleri ile oluşmuş sepet örgüsü şeklinde tipik lameller Ti-6Al-4V mikroyapısı mevcuttur (Şekil 5.17). Tane içlerinde α ve β lamelleri arasında boşluklar mevcuttur. Bu boşluklar 15 dakika sinterlenmiş numunede diğer numunelere göre daha fazladır. Üçlü tane sınırlarında boşluklar göze çarpmamaktadır. Bu olgu sinterlemenin tamamlandığı boşlukların kapandığına işaret etmektedir. 1000 °C’nin sinterleme için gereken aktivasyonu sağlamaktadır. Difüzyon mekanizması ve tane büyümesi mekanizmasının etkin olduğu numunelerde, sürekli ve iyi bağlanmış bir sinter yapısı mevcuttur.



Şekil 5.15 : 800 °C’de a) 1, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15 dakika süreyle sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (Ölçek = 20 µm).

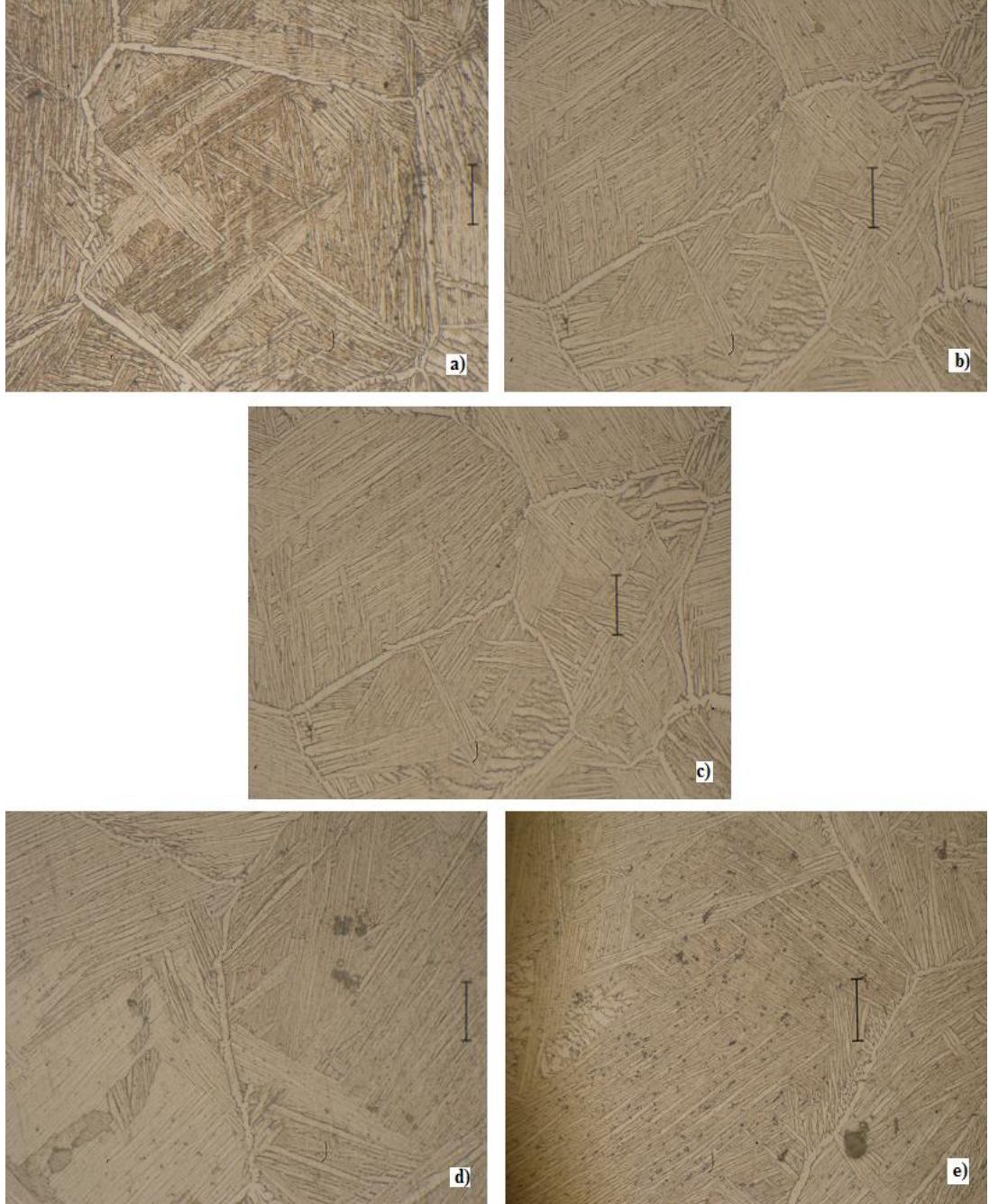


Şekil 5.16 : 900 °C’de a) 1, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15 dakika süreyle sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (Ölçek = 20 µm)

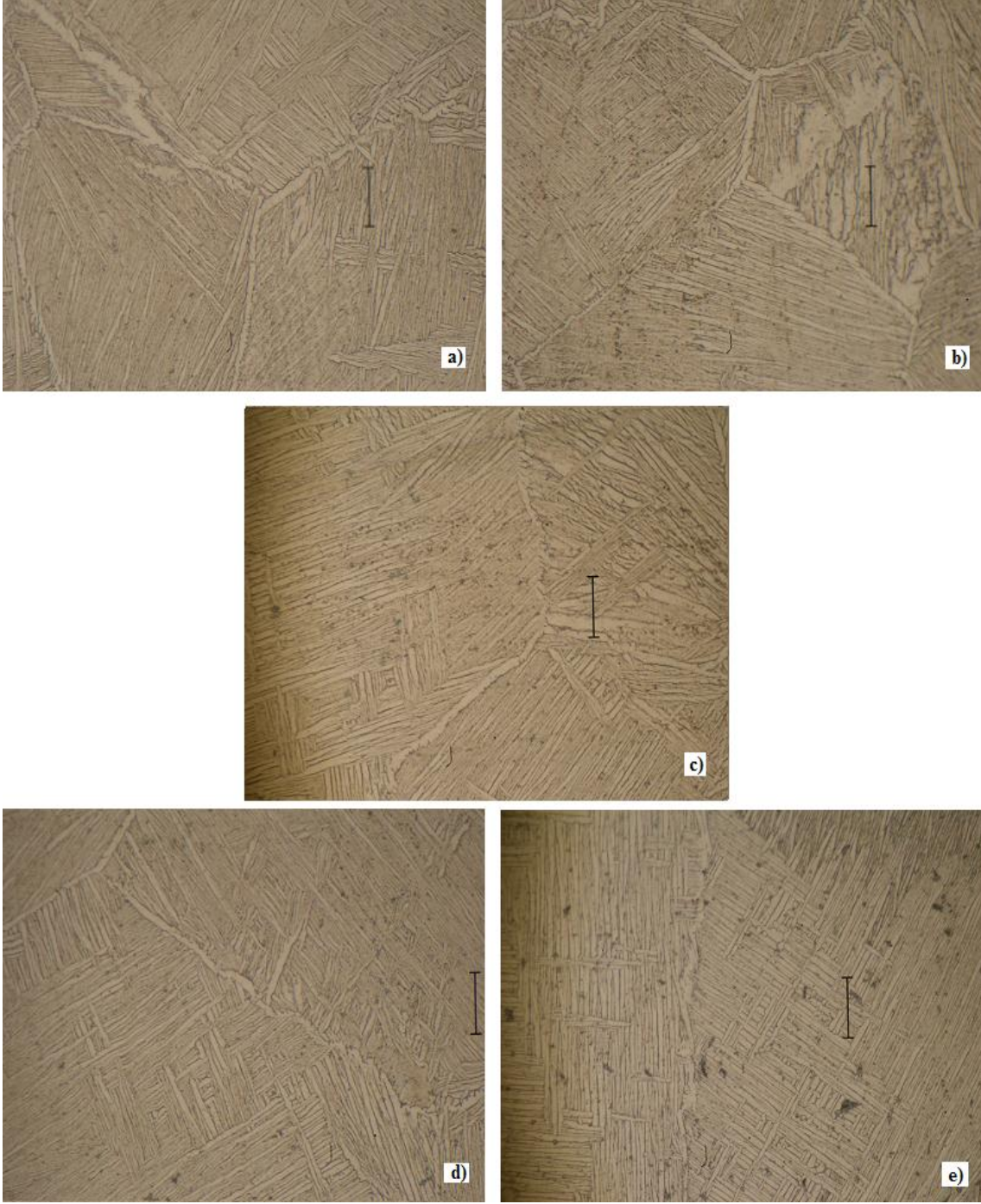
1100 °C’de, sinterleniş numunelerde çok kenarlı tane sınırlarında α plakaları ve bu plakalardan çok kenarlı tanelerin içine doğru ilerlemiş α ve β lamelleri ile oluşmuş sepet örgüsü şeklinde tipik lameller Ti-6Al-4V mikroyapısı mevcuttur (Şekil 5.18). Tane içlerinde α ve β lamelleri arasında boşluklar mevcuttur. Bu boşluklar 10 ve 15 dakika sinterlenmiş numunede diğer numunelere göre daha fazladır. Üçlü tane sınırlarında boşluklar göze çarpmamaktadır. Bu olgu sinterlemenin tamamlandığı

boşlukların kapandığına işaret etmektedir. 1100 °C'nin sinterleme için gereken aktivasyonu sağlamaktadır. Belirli bir zaman aralığına kadar Difüzyon mekanizması ve tane büyümesi mekanizmasının etkin olduğu numunelerde, sürekli ve iyi bağlanmış bir sinter yapısı mevcuttur.

Görüldüğü üzere sıcaklık ve süre parametreleri değiştirilerek SPS işleminde mikroyapı kontrolü sağlanıp, istenilen mikroyapıya sahip Ti-6Al-4V alaşımından parçaları üretmek mümkün olmaktadır



Şekil 5.17 : 1000 °C'de a) 1, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15 dakika süreyle sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (Ölçek = 20 µm).



Şekil 5.18 : 1100 °C’de a) 1, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15 dakika süreyle sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri (Ölçek = 20 µm).

5.5 Difüzyon Kinetiği ile Sinterleme Parametreleri Arasındaki İlişki

Difüzyon ve sinterleme kinetiği incelemesinde denklem 3.7’ye göre tane büyümesi hızı sabiti bulunmuştur. Bu denklem altıgen tanelere sahip 1000 ve 1100 °C’de sinterlenmiş numuneler için kullanılmıştır. Malzeme ile ilgili sabitler ilgili kaynaklardan bulunmuştur:

$$\gamma_s = 12,407 \frac{eV}{nm^2} \Rightarrow 1,9876 \frac{kg \times m^2}{s^2 \times m^2} [23]$$

$$\Omega = 3,0536 \times 10^{-33} m^3 [24]$$

$$D = 30 \times 10^{-12} \frac{m^2}{s} [25]$$

Ölçülen veriler ise deneysel sonuçlardan elde edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre 1000 ve 1100 °C'de 1 ile 5 dakika arasında sinterleme difüzyon kontrollü olarak ilerlemektedir. Bu bilgi n eksponentini belirlemede etken olmuştur. Ayrıca mikroyapı analizinden birim alandaki boşluk sayısı sayılıp, metrekaresine uyarlanarak da N değeri elde edilmiştir. En son olarak da yoğunluk değişiminin, sinterleme süresi değişimine bölünmesi de yoğunluk artış hızını vermiştir

$$n = 3$$

$$G_1 = 1,8 \times 10^{-4} m \text{ (1000 °C 1 - 3 dakika arası)}$$

$$G_2 = 1 \times 10^{-4} m \text{ (1000 °C 3 - 5 dakika arası)}$$

$$G_3 = 0,8 \times 10^{-4} m \text{ (1100 °C 1 - 3 dakika)}$$

$$G_4 = 1,5 \times 10^{-4} m \text{ (1100 °C 3 - 5 dakika)}$$

$$N_1 = 1,5 \times 10^{10} \frac{\text{boşoşluk}}{m^2} \text{ (1000 °C 1 - 3 dakika arası)}$$

$$N_2 = 2 \times 10^{10} \frac{\text{boşoşluk}}{m^2} \text{ (1000 °C 3 - 5 dakika arası)}$$

$$N_3 = 3 \times 10^{10} \frac{\text{boşoşluk}}{m^2} \text{ (1100 °C 1 - 3 dakika)}$$

$$N_4 = 4 \times 10^{10} \frac{\text{boşoşluk}}{m^2} \text{ (1100 °C 3 - 5 dakika)}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{8,7}{120} \frac{kg}{m^3 s} \text{ (1000 °C 1 - 3 dakika arası)}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3,7}{120} \frac{kg}{m^3 s} \text{ (1000 °C 3 - 5 dakika arası)}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3,2}{120} 5 \times 10^{10} \frac{kg}{m^3 s} \text{ (1100 °C 1 - 3 dakika)}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{22}{120} \frac{kg}{m^3 s} \text{ (1100 °C 3 - 5 dakika)}$$

Hesaplamalar yapıldığında;

1000 °C 1 - 3 dakika arası :

$$\frac{8,7}{120} = \frac{C_p \times 1,5 \times 10^{10} \times 30 \times 10^{-12} \times 1,9876 \times 3,0536 \times 10^{-33}}{(10^{-4})^3}$$

$$C_p = 2,6545 \times 10^{19} \frac{m^3 s^2}{por}$$

1000 °C 3 - 5 dakika arası :

$$\frac{3,7}{120} = \frac{C_p \times 2 \times 10^{10} \times 30 \times 10^{-12} \times 1,9876 \times 3,0536 \times 10^{-33}}{(1,5 \times 10^{-4})^3}$$

$$C_p = 2,8576 \times 10^{19} \frac{m^3 s^2}{por}$$

1100 °C 1 - 3 dakika arası:

$$\frac{3,2}{120} = \frac{C_p \times 3 \times 10^{10} \times 30 \times 10^{-12} \times 1,9876 \times 3,0536 \times 10^{-33}}{(8 \times 10^{-5})^3}$$

$$C_p = 2,4996 \times 10^{15} \frac{m^3 s^2}{por}$$

1100 °C 3 - 5 dakika arası:

$$\frac{22}{120} = \frac{C_p \times 4 \times 10^{10} \times 30 \times 10^{-12} \times 1,9876 \times 3,0536 \times 10^{-33}}{(1,8 \times 10^{-4})^3}$$

$$C_p = 2,6195 \times 10^{15} \frac{m^3 s^2}{por}$$

Yapılan hesaplamalar sonucunda ortalama olarak $C_p = 2,6 \times 10^{15} m^3 s^2 / por$ değeri bulunmuştur. SPS sırasında oluşan plazmayla yüzey enerjisi değişmektedir. Fakat üretim deneyler esnasında her numuneye benzer akım ve voltaj uygulanmıştır. Dolayısıyla SPS sırasında her numunedeki yüzey enerjisi değişimi sabittir. Bu bağlamda C_p sabiti $C_p = C_1 + C_2$ şeklinde ifade edilip, SPS sırasında yüzey enerjisinde meydana gelen değişim sabiti de kapsar. Hesaplamalar sonunda bulunan sabit saniyede birim hacimde por kapanan por sayısını vermektedir. Bu da por

kapanma ivmelenmesidir. Sabite göre etkin olan sinterleme mekanizmasında porların ne kadar hızlı kapandığı görülebilir.

$$N_1 = 2 \times 10^{10} \frac{\text{boşoşluk}}{m^2} \text{ (1000 } ^\circ\text{C 5 - 10 dakika arası)}$$

$$N_2 = 2,2 \times 10^{10} \frac{\text{boşoşluk}}{m^2} \text{ (1000 } ^\circ\text{C 10 - 15 dakika arası)}$$

$$N_3 = 4 \times 10^{10} \frac{\text{boşoşluk}}{m^2} \text{ (1100 } ^\circ\text{C 5 - 10 dakika)}$$

$$N_4 = 6 \times 10^{10} \frac{\text{boşoşluk}}{m^2} \text{ (1100 } ^\circ\text{C 10 - 15 dakika)}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{4,3}{300} \frac{kg}{m^3 s} \text{ (1000 } ^\circ\text{C 5 - 10 dakika arası)}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{42,9}{300} \frac{kg}{m^3 s} \text{ (1000 } ^\circ\text{C 10 - 15 dakika arası)}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{2,8}{300} \frac{kg}{m^3 s} \text{ (1100 } ^\circ\text{C 5 - 15 dakika)}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{32,2}{300} \frac{kg}{m^3 s} \text{ (1100 } ^\circ\text{C 10 - 15 dakika)}$$

1000 °C 5 - 10 dakika arası :

$$-\frac{4,3}{300} = \frac{C_p \times 2 \times 10^{10} \times 30 \times 10^{-12} \times 1,9876 \times 3,0536 \times 10^{-33}}{(2 \times 10^{-4})^4}$$

$$C_p = -3,1487 \times 10^{15} \frac{m^3 s^2}{por}$$

1000 °C 10 - 15 dakika arası :

$$-\frac{42,9}{300} = \frac{C_p \times 3 \times 10^{10} \times 30 \times 10^{-12} \times 1,9876 \times 3,0536 \times 10^{-33}}{(2,2 \times 10^{-4})^4}$$

$$C_p = -6,1325 \times 10^{14} \frac{m^3 s^2}{por}$$

1100 °C 5 - 10 dakika arası:

$$-\frac{2,8}{300} = \frac{C_p \times 4 \times 10^{10} \times 30 \times 10^{-12} \times 1,9876 \times 3,0536 \times 10^{-33}}{(2,5 \times 10^{-4})^4}$$

$$C_p = - 5,0058 \times 10^{15} \frac{m^3 s^2}{por}$$

1100 °C 10 - 15 dakika arası:

$$-\frac{32,2}{300} = \frac{C_p \times 6 \times 10^{10} \times 30 \times 10^{-12} \times 1,9876 \times 3,0536 \times 10^{-33}}{(2,7 \times 10^{-4})^4}$$

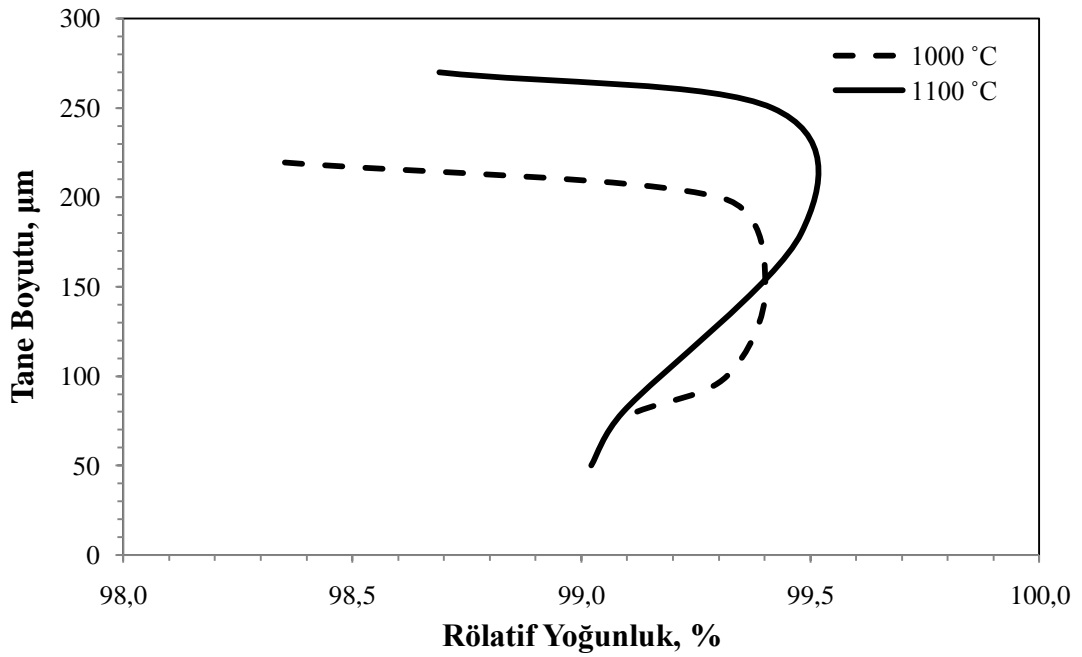
$$C_p = - 5,2212 \times 10^{14} \frac{m^3 s^2}{por}$$

1000 ve 1100 °C’de 5 - 10 ve 10 - 15 dakika arasında yoğunluk düşmektedir ve bu da eksi değerli bir C_p sabiti elde etmemize sebep olmaktadır. C_p değerinin eksi çıkması Al’un buharlaşması ve tane büyümesiyle alakalıdır. Eksi C_p değeri yapıda yeni boşluklar oluşuğuna işaret etmektedir. Al’un buharlaşması gelişi güzel bir olgu olduğu için C_p sabiti belirli bir değer göstermemektedir. Her bir koşul için C_p değerinin bulunmasıyla, tane büyümesi ve Al buharlaşması olan sinterleme koşullarında yoğunluğun ne kadar düşeceği hesaplanabilir. Sabitler incelendiğinde, 1000 °C’de 5 ile 10 dakika sinterleme yapıldığında 1 m³ Ti-6Al-4V alaşımı içinde 3 kattrilyon yeni boşluk oluşacağı görülmektedir. 1000 °C’de 10 ile 15 dakika sinterleme yapıldığında 1 m³ Ti-6Al-4V alaşımı içinde 613 trilyon boşluk oluşacağı görülmektedir. 1100 °C’de 5 ile 10 dakika sinterleme yapıldığında 1 m³ Ti-6Al-4V alaşımı içinde 5 kattrilyon boşluk oluşacaktır. 1100 °C’de 10 ile 15 dakika sinterleme yapıldığında 1 m³ Ti-6Al-4V alaşımı içinde 522 trilyon yeni boşluk oluşacaktır.

5.6 Sinterlenebilirlik Sınırı

Difüzyon ve tane büyümesi rekabet eden iki mekanizmadır. Difüzyon mekanizmasının tane büyümesi yüzünden gerçekleşen yoğunluk kaybını karşılayamadığı anda maksimum sinterlenebilirlik noktasına ulaşılır. Bu noktayı bulmak için tane boyutunun % rölatif yoğunlukla ilişkisini gösteren bir grafik çizilir. Grafiğin eksponansiyel kısmı yoğunluğun arttığı difüzyon kontrollü kısımdır. Dikeyleştiği kısım ise o parametrelerle elde edilebilecek maksimum yoğunluğu gösterir. Bu

noktada difüzyonla yoğunluk artışıyla tane büyümesiyle yoğunluk azalışı birbirine eşittir. Eğrinin geriye döndüğü yer ise yoğunluğun düştüğü ve tane büyümesinin olduğu alandır. Deneyleerde mevcut parametrelerle, 1000 °C için maksimum sinterlenebilirliğin %99,4 1100 °C içinse %99,5 olduğu bulunmuştur (Şekil 5.19). Belirtilen sıcaklıklarda % 99,5 veya %99,4 rölâtif yoğunluktan daha yüksek yoğunluklar elde etmek için sinterleme aktivasyonu arttırmak gerekmektedir. Aktivasyonu arttırmak için, ısıtma hızı artırılabilir, tane büyümesini önlemek için tane sınırlarında ikincil fazlar oluşturulabilir, uygulanan mekanik basınç artırılabilir veya daha küçük toz boyutuyla sinterlemeye başlanabilir.



Şekil 5.19 : Sinterlenebilirliği ifade eden rölâtif yoğunluğa denk gelen tane boyutunun şematik gösterimi

6. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

Bu çalışmada Ti-6Al-4V alaşım tozlarının spark plazma sinterleme yöntemiyle 50 MPa basınç uygulanarak çeşitli sıcaklık ve sürelerde kompaktanması gerçekleştirilmiş ve sıcaklık ve sürenin etkisiyle, rölatif yoğunluk, mikroyapı, sertlik ve akma ve çekme dayanımı gibi özelliklerin değişimi incelenerek, spark plazma sinterleme şartları-mikro yapı-özellik değişimleri ilişkilendirilmiştir.

1. 800 °C'de 50 MPa basınç uygulanarak gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemlerinde, sinterleme süresinin 1 dakikadan 15 dakikaya arttırılmasıyla, rölatif yoğunluk değerleri %93 ten % 98,2'ye ve sertlik değerleri 242 HV'den 345 HV'e, çekme dayanımı 990 MPa'dan 1005 MPa'a ve akma dayanımı 905 MPa'dan 952 MPa'a yükselmiştir. Tane boyutu ortalama 4 µm olarak kalmıştır.

Bu numunelerin mikro yapı incelemelerinde 1 dakika spark plazma sinterleme sonucunda yapının eşeksenli tanelerden oluştuğu, bu yapının 15 dakikaya kadar artan sinterleme süresiyle tanelerin büyüdüğü, uzun sinterleme sürelerinde dahi yapıda porların kaldığı saptanmıştır.

2. 900 °C'de 50 MPa basınç uygulanarak gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemlerinde, sinterleme süresinin 1 dakikadan 15 dakikaya arttırılmasıyla, rölatif yoğunluk değerleri %98,9'ten % 99,3'e ve sertlik değerleri 320 HV'den 350 HV'e, çekme dayanımı 980 MPa'dan 982 MPa'a ve akma dayanımı 894 MPa'dan 897 MPa'a yükselmiştir. Tane boyutu 6 µm'den 20 µm'ye kadar artmıştır.

Bu numunelerin mikro yapı incelemelerinde 1 dakika spark plazma sinterleme sonucunda yapının eşeksenli tanelerden oluştuğu, bu yapının 15 dakikaya kadar artan sinterleme süresiyle tanelerin büyüdüğü ve yapıda porların kaldığı saptanmıştır.

3. 1000 °C'de 50 MPa basınç uygulanarak gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemlerinde, sinterleme süresinin 1 dakikadan 15 dakikaya

arttırılmasıyla, rölâtif yoğunluk değerleri %99,1 ten % 99,3'e ve sertlik değerleri 242 HV'den 345 HV'ye, çekme dayanımı 1006 MPa'dan 1000 MPa'a ve akma dayanımı 869 MPa'dan 831 MPa'a yükselmiştir. Tane boyutu 80 µm'den 220 µm'ye kadar artmıştır.

Bu numunelerin mikro yapı incelemelerinde 1 dakika spark plazma sinterleme sonucunda yapının lameller yapıda tanelerden oluştuğu, bu yapının 15 dakikaya kadar artan sinterleme süresiyle tanelerin büyüdüğü, uzun sinterleme sürelerinde dahi yapıda porların kaldığı saptanmıştır.

4. 1100 °C'de 50 MPa basınç uygulanarak gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işlemlerinde, sinterleme süresinin 1 dakikadan 15 dakikaya arttırılmasıyla, rölâtif yoğunluk değerleri %99 ten % 99,5'ye ve sertlik değerleri 242 HV'den 345 HV'ye, çekme dayanımı 991 MPa'dan 987 MPa'a ve akma dayanımı 835 MPa'dan 862 MPa'a yükselmiştir. Tane boyutu 50 µm'den 270 µm'ye kadar artmıştır.

Bu numunelerin mikro yapı incelemelerinde 1 dakika spark plazma sinterleme sonucunda yapının lameller tanelerden oluştuğu, 15 dakikaya kadar artan sinterleme süresiyle tanelerin büyüdüğü, uzun sinterleme sürelerinden sonra bile yapıda porların kaldığı saptanmıştır.

5. 800 °C'de sinterleme tamamlanmazken, 900, 1000 ve 1100 °C'de yoğunluk artışını sağlayan difüzyon ve tane büyümesi mekanizması için gerekli aktivasyon sağlanmaktadır.
6. 900, 1000 ve 1100 °C'de 10 dakikayı aşan bekleme sürelerinde sinterleme mekanizması difüzyon kontrollüden tane büyümesi kontrollüye geçmekte ve bu sürenin sonrasında yoğunluk azalmaktadır.
7. Sinterleme sıcaklığını yükseltmek, β faz miktarının artması ve V alaşım elementinin bu fazın içinde zenginleşmesiyle sertliği yükseltirken, süreyi 10 dakikanın üstüne çıkartmak, Al buharlaşması ve faz dönüşümüyle oluşan hacim değişimi yüzünden eşeksenli taneler ve lameller arasında oluşan mikroporlar sertliği düşürür. İdeal sertlik değerleri için istenilen mikroyapıyı sağlayacak en yüksek sıcaklıkta ve 10 dakika sinterleme süresinin altında kalınmalıdır.

8. 900°C ve 1000°C'de 10 dakika sinterlenen numunelerde 346 HV sertlik görülmektedir. 900 °C'de sinterlenen numunede görülen dubleks mikroyapı, iki fazın da avantajlı özelliklerini bir araya getirmektedir sertliği iyileştirmektedir.
9. 800 ve 900 °C'de gerçekleştirilen SPS işlemlerinde mikroyapının eşeksenli tanelerden veya dubleks yapıdan oluştuğu ve sıcaklığın 1000 °C'nin üzerine çıkarılmasıyla tane morfolojisinin lamellere dönüştüğü saptanmıştır. Lameller yapılarda sertlik değerleri 361 HV'ye kadar çıkarken eşeksenli yapılarda 350 HV'de kalmaktadır. Bu da bilinen değerlerle uyumludur.
10. Aynı rölatif yoğunluğa sahip 800 °C ve 900 °C'de sinterlenmiş numunelerin çekme dayanımının, 1000 °C ve 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerin çekme dayanımından az olmasının sebebi fark artan sıcaklıkla birlikte artan β fazı miktarı ve lameller mikroyapının mukavemet arttırıcı etkisinden kaynaklanır.
11. 800 ve 900 °C'de sinterlenmiş eşeksenli numunelerin akma dayanımları, lameller mikroyapıya sahip numunelere göre daha yüksektir. Eşeksenli numuneler elastik davranış sergiledikleri için plastik deformasyonun başlaması daha zordur.
12. Süre veya mikroyapı bölgesinde kalmak koşuluyla sinterleme süresi sabitken sıcaklık arttıkça, oluşan mikroyapı türü α ve β faz oranı, Al buharlaşmasının oluşturduğu mikroporlar ve Al fakirleşmesinin α fazının mukavemetini düşürücü etkisinden dolayı çekme ve akma dayanımı düşer. Bu yüzden aynı mikroyapıya sahip numunelerde sinterleme sıcaklığı 800 °C'den 900 °C'ye veya 1000 °C'den 1100 °C'ye çıkartıldığında veya süre arttırıldığında Al buharlaşması, α fazının bu yüzden mukavemet kaybetmesi ve mikroporların oluşması sebebiyle akma ve çekme özellikleri kötüleşmektedir.
13. Sinterleme yoğunluk artış formülüne uymaktadır ve difüzyon mekanizmasına bağlı olarak değişen C_p sabitleri $C_p = \sim 2,6 \times 10^{19} \text{ m}^3 \times \text{s}^2 / \text{porozite}$, ($n = 3$) ve $C_p = - 6 \times 10^{14}$ ile $- 3,1 \times 10^{15} \text{ m}^3 \times \text{s}^2 / \text{porozite}$, ($n = 4$) arasında değiştiği görülmüştür belirlenmiştir.
14. 50 MPa ve mevcut akım yoğunlukları sinterleme sırasında rölatif yoğunluğun %99,5'in ilerisine geçmesini engellemektedir.

15. Eşeksenli mikroyapıya sahip Ti-6Al-4V alaşımlarının üretimi için en ideal parametreler 50 MPa mekanik basınç, 70 °C/dakika ısıtma hızı, 800 °C sinterleme sıcaklığı ve 15 dakika bekletme süresidir.
16. Dupleks mikroyapıya sahip Ti-6Al-4V alaşımlarının üretimi için en ideal parametreler 50 MPa mekanik basınç, 70 °C/dakika ısıtma hızı, 900 °C sinterleme sıcaklığı ve 10 dakika bekletme süresidir.
17. Lameller mikroyapıya sahip Ti-6Al-4V alaşımlarının üretimi için en ideal parametreler 50 MPa mekanik basınç, 70 °C/dakika ısıtma hızı, 1000 °C sinterleme sıcaklığı ve 5 dakika bekletme süresidir.
18. Konvansiyonel üretim sistemlerinde, Levicast + HIP + çeşitli ısıl işlemler ve dövme + mekanik işlemler + çeşitli ısıl işlemler gibi uzun ve masraflı ısıl işlem döngüleri gerektiren yöntemler uygulandığı için tek adımda ısıl işlem görmüş yapılar elde edilen ve mikroyapı kontrolü sağlayan SPS sistemi üretimde büyük avantajlar sağlar.

7. KAYNAKLAR

- [1] **Lütjering, G., Williams J.C.**, 2007. *Titanium*, Springer, Berlin.
- [2] **Leyens, C., Peters M.**, 2003. *Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Darmstadt.
- [3] **Donachie, M.J.**, 2000. *Titanium A Technical Guide*, ASM International, Metals Park, OH.
- [4] **Donachie, M.J.**, 2000. *Titanium A Technical Guide*, ASM International, Metals Park, OH.
- [5] **Zavaliangos, A., Groza, J.R.**, 2000. Sintering activation by external electrical field, *Materials Science and Engineerin*, 287, 171-177.
- [7] **ASM International**, 1992. *ASM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams*, ASM International, ABD.
- [8] **Oshida, Y.**, 2007. *Bioscience and Engineering of Titanium Materials*, Elsevier, Londra.
- [9] **Topçuoğlu, M.**, 2006. Microstructural and Electrochemical Characterization of Ti-6Al-4V ELI Alloy, Yüksek Lisans Tezi, Fenbilimleri Enstitüsü, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [10] **Froes, F.H.**, 2001. Developments in Titanium P/M, *Institute for Materials & Advanced Processes*, University of Idaho.
- [11] **Yaszemski M.J., ve diğerleri**, 2004. *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, New York.
- [12] **German, R. M.**, 1996 *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [13] **Carter C. B. and Norton M.G.**, *Ceramic Materials Science and Engineering*, Springer Link, 2007.
- [14] **Favrot, N., Besson, J., Colin, C. And Delanny, F.**, 1999. Cold Compaction and Solid State Sintering of WC-Co Based Structures: Experiments and Modeling, *Journal of American Ceramic Society*, 82, 5, 1153-1161.
- [15] **Krell A., Klimke J., Hutzler T.**,2009. Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications, *Journal of European Ceramic Society* 29 (2009) 275 – 281.
- [16] **Brookes, K.J.A.**, 1996. *World Directory and Handbook of Hard Metals and Hardmaterials*, Sixth Edition, International Carbide Data, Birleşik Krallık.
- [17] **Upadhyaya, G. S.**, 1998. *Cemented Tungsten Carbide; Production, Properties, and Testing*, Noyes Publications, New Jersey.

- [18] **Voytovych, R., ve diğerleri**, The effect of yttrium on densification and grain growth in α -alumina, *Acta Materialia*, 50 (2002) 3453 – 3463.
- [19] **Kang, S. L.**, *Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure*, Elsevier, 2005.
- [20] **Tokita, M.**, 1996. Mechanism of Spark Plasma Sintering, *Sumitomo Coal Mining Company, Ltd*, Kanagawa.
- [21] **McWilliams, B.**, 2008. Numerical Simulation of Electrical Field Assisted Sintering, Doktora Tezi, Drexel University, Philadelphia.
- [22] **Guo, Z., Saunders, N., ve diğerleri**, 2008. Modelling High Temperature Flow Stress Curves of Titanium Alloys, MRS International Materials Conference.
- [23] **Fu B., Liu W., Li Z.**, Calculation of the surface energy of hcp-metals with the empirical electron theory, *Applied Surface Science*, 50 (2002) 9348 – 9357.
- [24] **Winter, M.**, "Size of titanium in several environments"; http://www.webelements.com/titanium/atom_sizes.html, Mayıs 2011.
- [25] **Neumann, G. Tuijn, C.**, 2008. *Self Diffusion and Impurity Diffusion in Pure metals: Handbook of Experimental Data*, Elsevier, Londra.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Mehmet Kemal Coşkun

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 12.06.1986

Lise: Üsküdar Amerikan Lisesi

Lisans Üniversite: Metalurji ve Malzeme Müh. – İstanbul Teknik Üniversitesi