



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**Ti10Nb10Zr ALAŞIMLARIN TOZ
ENJEKSİYON KALIPLAMA METODU
KULLANILARAK ÜRETİLMESİ VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

Işıl YEMİŞCİ YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Ana Bilim Dalı

DANIŞMAN

Prof. Dr. H. Özkan GÜLSOY

İSTANBUL, 2018



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**Ti₁₀Nb₁₀Zr ALAŞIMLARIN TOZ
ENJEKSİYON KALIPLAMA METODU
KULLANILARAK ÜRETİLMESİ VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

Işıl YEMİŞÇİ YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Ana Bilim Dalı

DANIŞMAN

Prof. Dr. H. Özkan GÜLSOY

İSTANBUL, 2018

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Işıl YEMİŞCİ YILDIRIM' ın "Ti10Nb10Zr ALAŞIMLARIN TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA METODU KULLANILARAK ÜRETİLMESİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ" başlıklı tez çalışması, 26 Aralık 2016 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

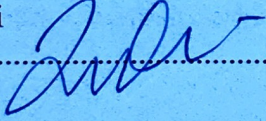
Prof.Dr. H. Özkan GÜLSOY (Danışman)

Marmara Üniversitesi 

Prof.Dr. Münir TAŞDEMİR (Üye)

Marmara Üniversitesi 

Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TAŞLIÇUKUR ÖZTÜRK (Üye)

İstanbul Gedik Üniversitesi 

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~06.02.2019~~ ^{06.02.2019} tarih ve ~~06.02.2019~~ sayılı kararı ile Işıl YEMİŞCİ YILDIRIM'ın Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü


Prof. Dr. Bülent EKİCİ
Enstitü Müdürü



ÖNSÖZ

Titanyum, dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve inert yapıda olması, boyut olarak küçük olan numunelerin rahatça üretilebilmesi nedeniyle kullanımı uzay, uçak, deniz sanayi, dental biyomedikal gibi alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur.

Bu tez çalışmasında Titanyum metalinin Niyobyum ve Zirkonyum ile beraber oluşturduğu Ti10Nb10Zr alaşımının mekanik ve metalografik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın konusunun belirlenmesinde, hazırlanmasında ve diğer tüm süreçlerinde gerek değerli bilgi birikimini, gerekse kıymetli zamanını benden hiçbir şekilde esirgemeyen saygıdeğer hocam aynı zamanda danışmanım Sayın Prof. Dr. Özkan Gülsoy'a,

Çalışmalarım esnasında bana her türlü desteği veren ve değerli fikirlerini benimle paylaşan, bana hep arkamda olduklarını hissettiren sevgili eşim Tefvik Murat Yıldırım'a, annem Rengin Yemişçi'ye, babam Işık Yemişçi'ye, kardeşlerim İzel Yemişçi ve İlay Yemişçi'ye

SONSUZ TEŞEKKÜRLER.

ÖZET

Ti10Nb10Zr ALAŞIMLARIN TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA METODU KULLANILARAK ÜRETİLMESİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında TEK yöntemi kullanılarak Ti10Nb10Zr parçalarının üretimi gerçekleştirilmiş olup, bu parçaların mekanik özellikleri incelenmiştir. İlk olarak, çalışma için kullanılacak olan tozların genel özellikleri (partikül boyutu, partikül şekli vb.) belirlenmiştir. Daha sonra ise, kullanacağımız Ti10Nb10Zr tozlarını bir turbula vasıtasıyla 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu sayede kullanmış olduğumuz tozlarda homojenliği sağlamış olmaktadır. Turbulada karıştırmış olduğumuz Ti10Nb10Zr tozlarına bağlayıcılar ve yüzey aktifleyiciler eklenmiş ve 175 °C'de bir termal karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır (Oranlar şu şekildedir: Hacimce % 50 Ti10Nb10Zr, % 50 bağlayıcılar ve yüzey aktifleyici; bağlayıcı oranları ise %69 PW, % 20 CM, % 10PP, %1 SA). Bir sonraki aşamada ise Ti10Nb10Zr tozları toz enjeksiyon kalıplama yöntemi ile 175 °C'de 12,5 Mpa basınçla tozlar kalıplanmıştır. Kalıplanan numuneler MPIF standartlarına uygun olarak üretilmiştir. Kalıplanan numuneler, ısıl bağlayıcı giderme işlemi uygulanarak bağlayıcılarından arındırılmıştır. Bağlayıcılarından arındırılan numunelere çeşitli sıcaklık ve sürelerde sinterleme işlemi uygulanmış ve sonrasında ise mekanik özellikleri incelenmiştir.

ABSTRACT

POWDER INJECTION MOLDING OF Ti10Nb10Zr ALLOYS AND INVESTIGATION OF THEIR MECHANICAL PROPERTIES

In this study, Ti10Nb10Zr parts were produced by using the PIM method and their mechanical properties were investigated. First of all, the type of Ti, Nb and Zr powders were determined by their particle sizes, shapes and chemical properties. Then Ti10Nb10Zr powders were mixed for 1 hour at Turbula type mixer. Binders were added to mixture of Ti10Nb10Zr (Binders- Ti10Nb10Zr volume rate: %50 Ti10Nb10Zr and % 50 Binders; Binders volume rate: % 69 PW, % 20 CM, %10 PP, % 1 SA) . After that, the final powder mixture was blended in a special themal mixer at 175 °C. In the next step, Ti10Nb10Zr powders were molded by using PIM method at 175 °C and with 12,5 Mpa pressure. Ti10Nb10Zr samples were designed according to MPIF standards. Thermal binder removal operation was applied to the final samples under the vacuum. Lastly, Ti10Nb10Zr samples were sintered under the different temperatures and times, and their mechanical properties were investigated.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLO LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	12
KISALTMALAR	13
1. GİRİŞ VE AMAÇ	14
1.1. Giriş	14
1.2. Amaç	15
2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI	16
2.1. Giriş	17
2.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Özellikleri	17
2.2.1. Titanyumun Yapısal Özellikleri	20
2.2.1.1. Saf Titanyum	21
2.2.1.2. Faz Yapılarına Göre Titanyum ve Alaşımları	24

3. NİYOBYUM	27
3.1. Giriş	27
3.2. Niyobyumun Fiziksel Özellikleri	28
3.3. Niyobyumun Kullanım Alanları	29
4. ZİRKONYUM	30
4.1. Giriş	30
4.2. Zirkonyumun Fiziksel Özellikleri	30
4.3. Zirkonyumun Kullanım Alanları	32
5. TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA	33
5.1. Giriş	33
5.2. Besleme Stoğu Hazırlama	35
5.3. Enjeksiyon Kalıplama	36
5.4. Bağlayıcı Giderme	38
5.5. Sinterleme	38
6. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR	39
6.1. Giriş	39
6.2. Malzeme	39
6.3. Cihaz ve Ekipmanlar	44
6.3.1. Tane Boyutu Ölçümü	44
6.3.2. Ağırlık Ölçümü	45
6.3.3. Toz Karıştırıcı	45
6.3.4. Toz- Bağlayıcı Karıştırıcı	45
6.3.5. Reometre Ölçümü	46
6.3.6. Enjeksiyon Kalıplama Cihazı	45
6.3.7. Sıcak Su Banyosu	47
6.3.8. Optik Mikroskop	47
6.3.9. SEM	48

6.3.10. Sertlik Ölçümü	48
6.3.11. Çekme Deneyleri	48
6.4. Numunelerin Hazırlanması	
6.4.1. Toz ve Bağlayıcıların Genel Özelliklerinin Belirlenmesi ve Besleme Stoğunun Hazırlanması	49
6.4.2. Besleme Stoğunun Viskozitesinin ve Erime Akışkanlığının Ölçümü	51
6.4.3. Besleme Stoğunun Akışkanlığının Ölçülmesi	54
6.4.4. Besleme Stoğunun Kalıplanması	54
6.4.5. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme	55
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
7.1 Kalıplanmış ve Sinterlenmiş Numunelerden Alınan Sonuçlar	56
7.2. Sinterleme Sonrası Yoğunluk Sonuçları	57
7.3. Çekme Deneyi Sonuçları	58
7.4. Sertlik Deneyi Sonuçları	62
7.5. Metalografik Sonuçlar	65
7.6. Kırık Yüzey	65
8. SONUÇ	81
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	90

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1: Ti Elementinin Özellikleri	19
Tablo 2: Ticari saflıklarda bulunan değişik kalitelerdeli Ti Sıcaklık Aralıkları	22
Tablo 3: Toz partiküllerinin özelliklerinin mekanik özelliklere etkileri	35
Tablo 4: Çeşitli partikül boyutlarının avantajları ve dezavantajları	36
Tablo 5: Ti, Nb, Zr tozlarının kimyasal özellikleri	40
Tablo 6: Bağlayıcılara ait teknik özellikler	44
Tablo 7: Bağlayıcı ve yüzey aktifleyicilerin kimyasal özellikleri	44
Tablo 8: Toz- bağlayıcı karıştırıcı teknik özellikleri	46
Tablo 9: Reometre teknik özellikleri	46
Tablo 10: Enjeksiyon kalıplama cihazı teknik özellikleri	47
Tablo 11: Bağlayıcı Oranları (%)	49
Tablo 12: Toz- bağlayıcı oranları	50
Tablo 13: 1 saat süren sinterleme işlemi sıcaklık-yoğunluk tablosu	58
Tablo 14: 1 saat boyunca çeşitli sıcaklıklarda sinterlenen Ti10Nb10Zr numunelerinin mekanik özellikleri	62
Tablo 15: Çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenen Ti10Nb10Zr numunelerin mekanik özellikleri	63

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

Şekil 1: Bir Ti atomunun elektron konfigürasyonu	18
Şekil 2: Ti alaşım elementlerinin Faz Diyagramları Üzerindeki etkisi	20
Şekil 3: Eş eksenli(a) ve iğnesel α taneleri	22
Şekil 4: Widmanstatten Yapısının Oluşması	23
Şekil 5: Alfa Fazı ve Beta Fazı Kristal Yapısı	26
Şekil 6: Niyobyum elektron konfigürasyonu	28
Şekil 7: Zirkonyumun elektron konfigürasyonu	31
Şekil 8: Basit bir toz enjeksiyon işlemi kalıplama akış şeması	34
Şekil 9: Basit bir toz enjeksiyon kalıplama cihazı şeması	37
Şekil 10: Ti tozlarının tane boyutu grafiği	40
Şekil 11: Ti tozlarının 500x büyütülmüş (a),1000x büyütülmüş (b) SEM görüntüleri	41
Şekil 12: Nb tozlarının 500x büyütülmüş (a), 1000x büyütülmüş (b) SEM görüntüleri	42
Şekil 13: Zr tozlarının 500x büyütülmüş (a), 1000x büyütülmüş (b) SEM görüntüleri	43
Şekil 14: Sıcaklığa bağlı kayma gerilmesi- kayma hızı ve viskozite-kayma hızı grafiği	53
Şekil 15: Kalıplanmış, bağlayıcılardan arındırılmış ve sinterlenmiş numunelerin karşılaştırılması	56
Şekil 16: Sinter Sıcaklığı- Sinter Yoğunluğu Grafiği	57
Şekil 17: Sinter Süresi- Sinter Yoğunluğu grafiği	58
Şekil 18: Çeşitli sıcaklıklarda 1 saat sinterlenen numunelerin maksimum mukavemet- sinter sıcaklığı grafiği	60
Şekil 19: 1500 °C'de sırasıyla 1,2 ve 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin maksimum mukavemet- sinterleme süresi grafiği	60
Şekil 20: 1 saat sinterleme süresiyle yüzde uzama- sinter sıcaklığı grafiği	61
Şekil 21: 1500 °C'de sırasıyla 1, 2 ve 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin yüzde uzama-sintersüresi grafiği	61
Şekil 22: Çeşitli sıcaklıklarda 1 saat sinterlenen numunelerin sertlik- sinter sıcaklığı grafiği	63

Şekil 23: 1500° C'de sırasıyla 1, 2 ve 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin sertlik-sinterleme süresi grafiği	64
Şekil 24: 1100 °C (a), 1200 °C (b) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop görüntüleri	66
Şekil 25: 1300 °C (c), 1400 °C (d) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop görüntüleri	67
Şekil 26: 1500 °C (e) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop görüntüleri	68
Şekil 27: 1500 °C'de 1 saat (a) ve 2 saat (b) sinterlenen numunelerin optik mikroskop görüntüleri	69
Şekil 28: 1500 °C'de 3 saat sinterlenen numunenin optik mikroskop görüntüleri	70
Şekil 29: 1100 °C (a), 1200 °C (b) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri	71
Şekil 30: 1300 °C (c), 1400 °C (d) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri	72
Şekil 31: 1500 °C (e) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri	73
Şekil 32: 1500 °C' de 1 saat(a) ve 2 saat(b) sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri	74
Şekil 33: 1500 °C'de 3 (c) saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri	75
Şekil 34: 1100 °C'de (a) ve 1200 °C'de (b) 1 saat sinterlenen numuneden alınan kırık düzey görüntüleri	76
Şekil 35: 1300 °C'de (c) ve 1400 °C'de (d)1 saat sinterlenen numuneden alınan kırık düzey görüntüleri	77
Şekil 36: 1500 °C'de (e) 1 saat sinterlenen numuneden alınan kırık düzey görüntüleri	78
Şekil 37: 1500 °C'de 1 saat (a) ve 2 saat (b) sinterlenen numunlerden alınan kırık yüzey görüntüleri	79
Şekil 38: 1500 °C'de 3 saat (c) sinterlenen numunlerden alınan kırık yüzey görüntüleri	80

SEMBOLLER

α : alfa

β : beta

μm : mikrometre

η : dinamik viskozite

$\dot{\gamma}$: kayma hızı (oranı)

n : akış indeksi



KISALTMALAR

Ti: Titanyum

TiO₂: Titanyum Dioksit/ Rutil

FeTiO₃: İlmenit

PIM: Powder Injection Molding

TiCl₄: Titanyum Tetra Klorür

SPH: Sıkı Paket Hegzaonal

HMK: Hacim Merkeli Kübik Kristal Yapısı

BAPKO: Bilimsel Araştırmalar Proje Birliği

SEM: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

PW: Parafin Wax

PP: Polipropilen

CM: Carnabua Mumu

SA: Streak Asit

TEK: Toz Enjeksiyon Kalıplama

ASTM: American Society For Testing And Materials

AL₂O₃: Alüminyum Oksit

ISO: International Organization For Standardization

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Üstün performans ve mükemmel biyo-uyum özelliklerinden dolayı, Titanyum ve Titanyum alaşımları 1940'lı yıllardan bugüne dental, ortopedik ve sert doku uygulamaları gibi önemli biomalzeme uygulamalarının vazgeçilmez tercihlerinden birisi olmuştur. Saf Ti bazlı ürünler özellikle yüksek korozyon ve biyo-aktif özellikler sergilemelerine karşın, Ti alaşımları çok daha fazla popüler olmuşlardır. Ti alaşımlarının içerisinde Ti64 (Ti6Al4V) alaşımı üstün performanslarından dolayı en az saf Ti kadar popüler bir alaşım tipidir [1]. Fakat son yıllarda özellikle V ve Al gibi toksik etki gösteren elementlerin, alaşım elementi olarak kullanılmaması yönündeki deneysel bulgular artmıştır. Ti ile alaşım yapabilen ve toksik özellik sergilemeyen Nb, Zr ve Ta gibi alaşım elementlerin farklı oranlarda kullanımı yeni tip Ti alaşımlarının üretilmesi ve kullanılmasını gerektirmiştir. Bu tip yeni alaşımlar geleneksel olarak kullanılan Ti ve Ti64 alaşımlarından daha üstün performanslar sergileyebilmektedir. TiNbZr alaşımlarının toksik etkilerinin olmayışı ve aynı zamanda düşük elastisite modülüne sahip olmaları, bu yeni malzemenin uygulama alanını genişletmiştir [2-3].

Ti alaşımlarının yüksek elastisite modüllerine sahip oluşu, biyomalzeme uygulamaları için önemli bir bariyer teşkil etmektedir. Son yapılan çalışmalarda bu tip malzemelerin elastisite modüllerinin azaltılarak sert dokuların elastisite modülleri seviyesine düşürülmesi istenmektedir [4]. Ti alaşımlarının elastisite modül değerleri farklı alaşım elementlerinin kullanımı ile düşürülebilmektedir [5-7]. Ti ve alaşımlarının üretiminde geleneksel üretim tekniklerinin kullanılmasına karşın, özellikle ürün geometrisinin karmaşık oluşu ve yüksek sayıda parça üretimine duyulan ihtiyaç göz önüne alındığında ileri üretim tekniklerinin kullanılması kaçınılmaz olmaktadır. Toz Enjeksiyon Kalıplama (TEK) tekniği ile Ti ve Ti alaşımlarının üretilmesinde son yıllarda kullanılan başarılı bir tekniktir [8-14]. Bu üretim tekniği ile karmaşık geometriye sahip, net parça boyutlarına yakın ölçülerde, yüksek üretim hacimlerinde ve kontrol edilebilir özelliklere sahip ürünler kolaylıkla üretilmektedir [15]. Özellikle yüksek sayıda ve karmaşık geometrik

şekle sahip Ti alaşımı ürünlerin Toz Enjeksiyon Kalıplama metodu kullanılarak üretilmesi ekonomik bakımdan oldukça avantajlıdır.

Bu tez çalışmasında, TEK metodu kullanılarak metastabil β Ti₁₀Nb₁₀Zr alaşımı parçaları üretilmesi (mikroyapısal, mekanik) işlemlerinin gerçekleştirilmiştir. Başlangıç aşamasında TEK prosesi için uygun özelliklere sahip Ti, Nb, Zr tozlar ve polimerik bağlayıcılar uygun viskozite değerleri elde edilecek şekilde karıştırılarak besleme stoğu hazırlanmıştır. Hazırlanan bu besleme stoğu alaşımların üretiminde kullanılmıştır. Hazırlanan besleme stoklarının kalıplanabilirliğinin belirlenmesi için viskozite değerleri tespit edilmiştir. Hazırlanan karışım standartlara uygun olarak enjeksiyon kalıplarında şekillendirilmiştir. Kalıplama sonrasında solvent ve ısı olmak üzere iki farklı aşamada bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulan olan numuneler, işlem sonrasında farklı sinterleme şartlarında sinterlenmiştir. Sinterleme sonrasında, sinterlenmiş numunelerin mikroyapısal ve mekanik davranışları incelenecektir. Üretim parametrelerinin ürün özelliklerine olan etkileri belirlenmiş ve üstün özelliklerdeki ürünler için optimum şartlar belirlenmiştir. Bu tez çalışması sonunda elde edilen çıktılar farklı bilimsel ortamlarda bilim insanları ve ilgili kişilerle paylaşarak ve bu tarz çalışmaların yaygınlaştırılması temenni edilmektedir.

1.2. Amaç

Hazırlanan bu tez çalışmasında; Toz Enjeksiyon Kalıplama tekniğinde kullanılarak Ti₁₀Nb₁₀Zr alaşımlarının üretim şartlarının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu hedefe ulaşmak için farklı analiz metotları kullanılarak incelemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar literatür bilgileri ile karşılaştırılmıştır.

2.TİTANYUM VE ALAŞIMLARI

2.1 Giriş

Bugün periyodik tabloda 4. Grup ve 4. Periyotta bulunan, atom numarası 22 olan Titanyum elementi, 1791 senesinde amatör bir mineral bilimci olan İngiliz Reverend William Gregor (1761-1817) tarafından bulunmuştur [16]. Krebs'in çalışmasında belirtildiğine göre, yaşadığı ve çalıştığı yer olan Madagaskar'ın Manakara bölgesinin yakınlarındaki Karakum'da bulmuş olduğu tuhaf görünümlü siyah kumlu cismin yeni bir mineral olduğunu düşünen Gregor, bu cisim aynı zamanda manyetik özellik de göstermekteydi ancak Gregor yaptığı çalışmalardan sonra bu özelliğin cismin yapısında bulunan manyetitten kaynaklandığını bulmuştur, yaşadığı yerden de esinlenerek bu keşfine "Menakirit" ismini vermiştir. Gregor ile aynı tarihsel döneme denk gelen Franz Joseph Muller'de (1740–1825) benzer bir cisim bulmuş ancak isimlendirememiştir. 1793 senesinde, modern analitik kimyanın babası olarak da bilinen Martin Heinrich Klaproth (1743–1817), Gregor'un keşfetmiş olduğu mineralin aslında yeni bir element olduğunu bilim dünyasına duyurmuş ve adını "toprak" kelimesinin latincesi olan "titanyum" koymuştur. 1791'de keşfedilmesine rağmen titanyumun saflaştırılması 1900'lü yılları bulmuştur ve günümüzde bu kadar yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanması ancak yirminci yüzyılın ikinci yarında gerçekleşmiştir [17].

Titanyum pek çok özelliği sebebiyle hayatımızda önemli bir yer tutar. Çelik kadar kuvvetli ancak ondan yüzde kırk beş daha hafiftir ve yaklaşık olarak alüminyumdan yüzde altmış daha ağırdır ama alüminyum alaşımlarından ise iki kat daha kuvvetlidir [18]. Korozyona dayanıklılığı ise paslanmaz çelikten önemli ölçüde daha fazladır. Tüm bunlara ek olarak da titanyumun termal genleşme katsayısı, içeriğinde demir bulunan alaşımlardan, bakır-nikel alaşımlarından, pirinçten ve çoğu paslanmaz çelikten oldukça düşüktür [19]. Titanyum metalinin dayanıklılığı ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve inert yapıda olması, boyut olarak küçük olan numunelerin rahatça üretilebilmesi sebebiyle uzay, uçak, deniz sanayi, dental biyomedikal gibi alanlarda kullanımı yaygınlaşmıştır. Fakat, yeryüzünde en çok bulunan dördüncü element ve hatta dünya

üzerinde en sık rastlanan dokuzuncu element olmasına titanyum, doğada saf halde değil rutil (diğer bir ismiyle titanyum dioksit ya da TiO_2) ve ilmenit ($FeTiO_3$) kimi zaman ise demir cevherlerinin içerisinde bulunur. Bunun sebebi ise titanyumun oksijen ve azota ilgisi gösterilebilir.

Sonuç olarak ise titanyumu saflaştırma işlemi yüksek teknoloji isteyen bir işlem durumuna gelmiştir. 1938-1940 yılları arasında Dr. Wilhelm Kroll'un "Kroll" Prosesi işlemini bilim dünyasına tanıtmayla bu problemin önüne büyük ölçüde geçmiştir. Bu proses kısaca titanyum tetra klorürün ($TiCl_4$) koruyu bir atmosfer yardımıyla magnezyuma indirgenmesi şeklinde açıklanabilir ve elde edilen ürüne sponge titanyum veya başka bir adıyla titanyum süngeri ya da sünger metal adı verilir. Bu ismi ise süngere benzeyen bir yapıya yani gözenekli bir yapıda olmasından alır. Titanyumun üretim metodlarının maliyetlerinin oldukça yüksek olması, kendisini alüminyumdan beş kat daha pahalı bir element haline getirmiştir [16,20-23].

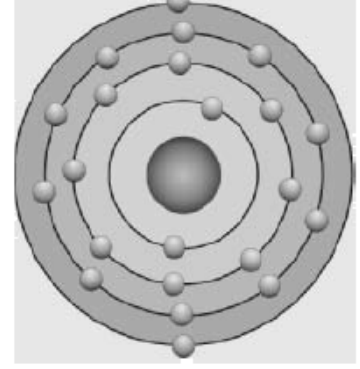
2.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Özellikleri

Genel olarak titanyumdan ya da kısaca Ti'den bahsetmek gerekirse, doğada katı halde bulunan bir elementtir. Periyodik tabloda dördüncü periyod ve dördüncü grupta bulunur. Atom numarası 22 ve atomik ağırlığı 47.88 a.b'dir. Valans elektronları 2,3 ve 4'tür. Yükseltgenme basamağı ise +2, +3 ve +4'tür. Titanyumun bilinen 23 adet izotopu vardır. Ti-38'den Ti-61'e kadar olan titanyumun bütün izotopları, 5 tanesinin dışında radyoaktiftir ve bunların doğada bulunma yüzdeleri şu şekilde verilebilir [16]:

Ti-46 = 8.25%, Ti-47 = 7.44%, Ti-48 = 73.72%, Ti-49 = 5.41%, and Ti-50 = 5.18%.

Elektron Konfigürasyonu

Enerji Seviyeleri/ Kabuklar/ Elektronlar	Orbitaller/ Elektronlar
1- K= 2	s ²
2- L= 8	s ² , p ⁶
3- M= 10	s ² , p ⁶ , d ²
4- N= 2	s ²



Şekil 1: Bir Ti atomunun elektron konfigürasyonu [16]

Titanyumun yoğunluğu 4.5 g/cm³ 'dür. Erime sıcaklığı 1,660 °C ve kaynama noktası ise 3287 °C'dir. Bunun yanında periyodik tablodaki dördüncü grupta bulunan diğer elementlerle (Zr, Hf) benzer özelliklere de sahiptir: Parlaklık, gri renk, dövülebilirlik, süneklik ve çeşitli formlara sokulabilirlik gibi [16].

Titanyumun tehlikelerinden bahsetmek gerekirse, saf halde ya da bileşik halde bulunan titanyumun toz hali oldukça yanıcı ve patlayıcıdır. Titanyum metali 1200°C'de tutuşur ve nitrojen atmosferinde yanar. Titanyum yangınları su veya karbon dioksit yangın söndürücülerle söndüremez. Ancak kum, toz ve çeşitli köpükler titanyum yangınlarını söndürebilir [16].

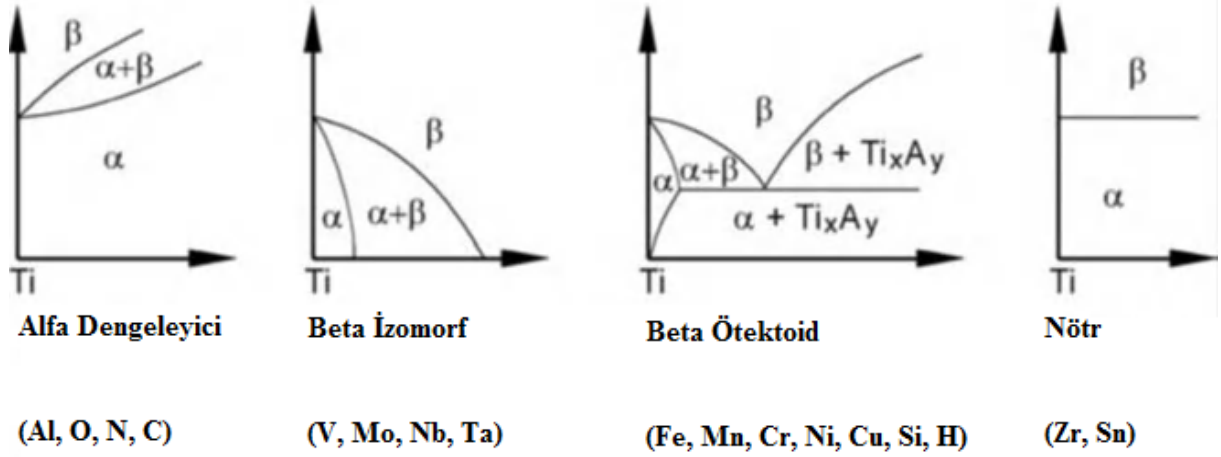
Tablo 1: Ti Elementinin Özellikleri [17]

Atom Numarası	22
Atom Ağırlığı	47.90
Atom Hacmi	10.6 W/ D
Kovalent Yarıçap	1.32 Å
Birinci İyonlaşma Enerjisi	158 k-cal/ g mole
Isıl Nötron Emme Kesiti	5.6 barns/ atom
Kristal Yapısı	Alfa: Hegzagonal Sıkı Paket Yapı $\leq 882.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1620 $^{\circ}\text{F}$) Beta: Hacim Merkezli Kübik Yapı $\geq 882.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1620 $^{\circ}\text{F}$)
Yoğunluğu	4.51 g/ cm ³ (0.163 lb/in. ³)
Erime Noktası	1668 \pm 10 $^{\circ}\text{C}$ (3035 $^{\circ}\text{F}$)
Katılma/ Sıvılaştırma Sıcaklığı	1725 $^{\circ}\text{C}$ (3137 $^{\circ}\text{F}$)
Kaynama Noktası	3260 $^{\circ}\text{C}$ (590 $^{\circ}\text{F}$)
Özgül Isısı (25 $^{\circ}\text{C}$ 'de)	0.518 J/ kg $^{\circ}\text{K}$ (0.124 BTU/ lb $^{\circ}\text{F}$)
Isıl İletim Katsayısı	9.0 BTU/ hr ft ² $^{\circ}\text{F}$
Erime Isısı	440 kJ/ kg (tahmin edilen)
Buharlaştırma Isısı	9.83MJ/kg
Özgül Ağırlık	4.5
Sertlik	HRB 70- 74
Çekme Gerilmesi	35 ksi min
Esneklik Modülü	14.9 x 10 ⁶ psi
Young Modülü	116 x 10 ⁹ N/m ² 16.8 x 10 ⁶ lb f/ in. ² . 102.7 GPa
Poisson Oranı	0.41
Sürtünme Katsayısı	40 m/ min'de 0.8 (125 ft/ min) 300 m/ min'de 0.68 (1000 ft/ min)
Isıl Genleşme Katsayısı	8.64 x 10 ⁻⁶ / $^{\circ}\text{C}$

2.2.1. Titanyumun Yapısal Özellikleri

Allotropik bir element olan titanyum, düşük sıcaklıklarda sıkı paket hegzagonal (SPH) yapıda α fazında bulunur ve yaklaşık olarak 885 °C ve üzerinde hacim merkezli kübik (HMK) yapıda olan β fazına dönüşür. Bu sıcaklık eklenen bazı ara elementler yardımıyla yükselirken (örneğin azot, oksijen ve karbon gibi), alaşım elementleri etkisiyle ise düşebilir veya yükselebilir [24]. Alaşım elementlerinin eklenmesiyle bu dönüşüm sıcaklığı ikiye ayrılır; altındaki sıcaklıklarda malzeme α fazında olduğu için “ α dönüşüm sıcaklığı” ismini alırken, üzerindeki sıcaklıklarda malzeme β fazında bulunduğu için ise “ β dönüşüm sıcaklığı” denir ve iki sıcaklık arasındaki ise malzemede α - β fazı beraber görülür [25].

α - β dönüşüm sıcaklığını yükselten alaşım elementleri alüminyum, galyum, germanyum, oksijen, karbon, azot olarak gösterilebilir ve bu elementler α yapısını kararlı hale getirerek dönüşüm sıcaklığını yükseltmektedir. α - β dönüşüm sıcaklığını düşüren elementleri ise iki grupta inceleyebiliriz: İzomorf grubu ve titanyum ile ötektoid alaşım yapan elementler grubu. İzomorf grubunun içerisinde molibden, vanadyum, tantal ve kolombiyum elementleri vardır ve bunlar β fazında tamamen çözünebilmektedir. Ötektoid alaşım yapan elementler grubunda ise manganez, demir, krom, kobalt, nikel, bakır ve silisyum elementleri yer alır ve α fazında düşük çözünürlükte oldukları için titanyumun dönüşüm sıcaklığını düşürmektedir [26]. Molibden gibi β -izomorf grup elementleri ise iki sebepten ötürü titanyumun yapısına katılır: Birincisi β fazını kararlı duruma getirmek için ve ikincisi yüksek sıcaklıklarda meydana gelen intermetalik bileşik oluşumu azaltmak ya da önlemek için [24].



Şekil 2: Ti alaşım elementlerinin Faz Diyagramları Üzerindeki etkisi [29]

2.2.1.1. Saf Titanyum

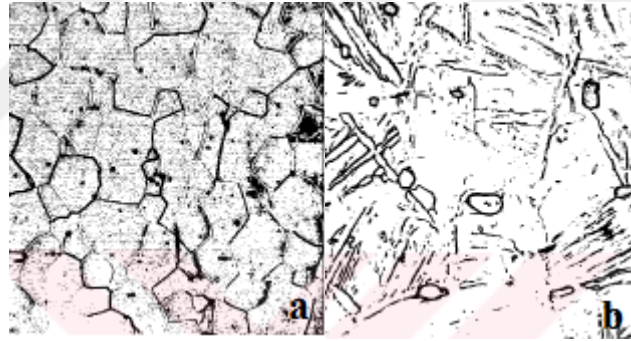
Ticari saflıktaki titanyumun ((CP Ti), saflık yüzdesi: % 98.635 - % 99.5) korozyon dayanımının önemli olduğu ve yüksek dayanım gerektirmeyen uygulamalar için ideal bir malzemedir. Bir önceki başlıkta da bahsedildiği gibi düşük sıcaklıklarda sıkı paket hegzagonal (SPH) yapıda α fazında bulunur ve yaklaşık olarak 885 °C ve üzerinde hacim merkezli kübik (HMK) yapıda olan β fazına dönüşür. Fakat bu dönüşüm sırasında α ve β fazının beraber bulunduğu çok ufak bir sıcaklık aralığı ise mevcuttur [24]. Bu ticari saflıkta bulunan değişik kalitelerdeki titanyumda bulunan bu sıcaklık aralıkları Tablo 2'de mevcuttur [24].

Oda sıcaklığında mikroyapısı % 100 α fazında olan alaşımsız saf titanyumun, içerisindeki katkı maddeleri ve demir oranının artması tane sınırlarında meydana gelen β fazının oluşmasına ve artmasına neden olur. Tavlanmış halde ise ticari saflıktaki titanyumun mikroyapısı iğnesel ya da eşksenlidir. Cp Ti'da meydana gelen bu iki tip mikroyapı (eşksenli veya iğnesel) titanyuma uygulanan işlemlere bağlıdır. Örneğin uygulanan soğutma hızı, β fazından iğnesel α fazının oluşmasına neden olur ve bu hız arttıkça iğnesel α plakalarının genişliğini azaltır. Eğer titanyuma yeniden kristalleşme tavlama uygulanırsa bu sefer eşksenli α fazıyla karşılaşırız. Ayrıca titanyum β dönüşüm

sıcaklığının üzerine kadar ısıtılması ise mikroyapıda iğnesel α fazının görülmesi demektir [25].

Tablo 2: Ticari saflıklarda bulunan değişik kalitelardeli Ti Sıcaklık Aralıkları [24]

ASTM Standardı	Akma Dynm. (MPa)	Çekme Dynm. (MPa)	Dönüşüm Sıcaklıkları		Katişkı Elementleri (max % ağırlıkça)				
			Alfa	Beta	N	C	H	Fe	O
Grade 1	170	240	888	880	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18
Grade 2	280	340	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25
Grade 3	380	450	920	900	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35
Grade 4	480	550	950	905	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40
Grade 5	280	340	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25



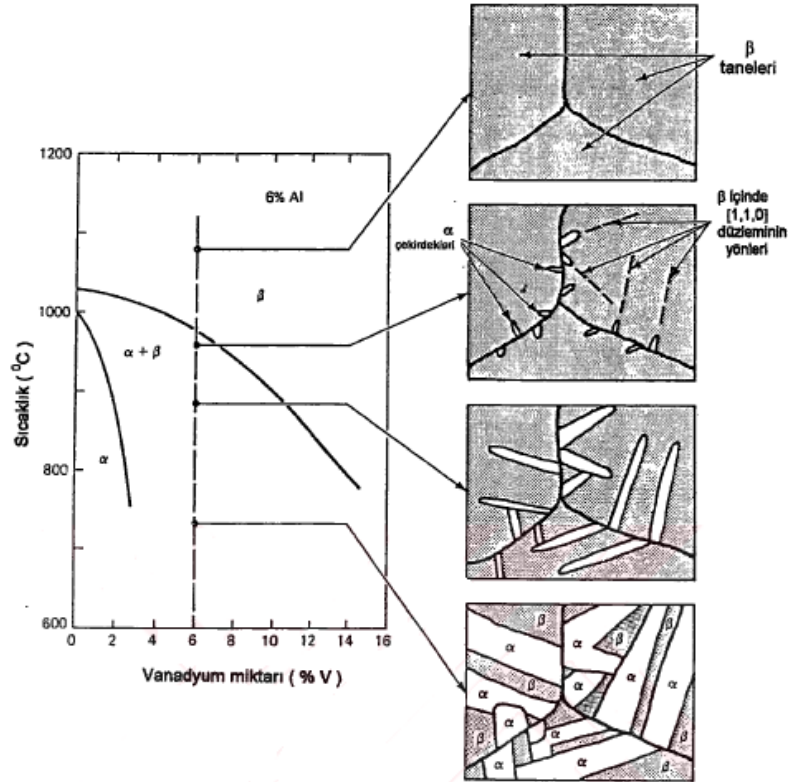
Şekil 3: Eş eksenli (a) ve iğnesel (b) α taneleri [25]

Eşeksenli ve iğnesel mikroyapıya sahip olmak titanyumun farklı özellikler göstermesine neden olur. Örneğin iğnesel mikroyapıya sahip titanyum alaşımlarında iyi bir sürünme direnci ve kırılma tokluğu gözlemlenirken, eşeksenli mikroyapıya sahip titanyum alaşımlarında ise yüksek süneklik, mukavemet, gerilmeli korozyon çatlamasına karşı direnç gibi özelliklerle karşılaşırız [27].

Eğer β fazında hızlı bir soğutma yapılırsa, β fazının α fazına dönüşmesi engellenebilir. İç yapı kararsız olacağından dolayı, mikroyapının β fazında kalacağı bir an beklenir. Fakat

soğutma hızı saf titanyumda α mikroyapısının oluşumunu engelleyemez. Kristal yapı, β fazından α fazına dönüşürken değişim gösterirken, kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik gözlenmez.

Isıl işlem görmüş titanyum ve alaşımlarının mikroyapılarına bakıldığında β fazından dönüşmüş α fazlarına, “birincil (primary) α ” denen ısııl işlem öncesinden kalan dönüşmemiş fazlara rastlanabilir. Sonradan dönüşmüş α fazları ise karşımıza farklı şekillerde çıkabilir. Ve bu fazlar “tırtıllı, iğnemi, plak, Widmanstatten, martenzit yapılar” gibi isimlerle karşımıza çıkabilir. Soğutma sırasında en çok karşımıza çıkan iğnemi α yapısı, β matrisinde bir veya bir çok düzlemde çekirdeklenerek büyüyen α tanelerinden oluşmaktadır [25].



Şekil 4: Widmanstatten Yapısının Oluşması [28]

2.2.1.2Faz yapılarına göre titanyum ve alaşımları

Mikroyapı titanyum ve alaşımları için oldukça önemlidir. Her mikroyapı alaşımlı ve alaşımsız titanyuma farklı bir mekanik özellik sağlar [29]. Titanyum ve alaşımlarını mikroyapılarına göre 3 grupta inceleyebiliriz: α , $\alpha+\beta$ alaşımları ve β alaşımları. α alaşımlarının mikroyapısı tamamen α fazından oluşur. $\alpha+\beta$ alaşımlarının mikroyapısında, oda sıcaklığında α ve β fazı aynı anda bulunur. β alaşımlarının da mikroyapısını, ki bu yapıya ancak çözümlendirme sıcaklığından itibaren soğutarak ulaşılır, büyük ölçüde β fazı bulunur. Tüm bu alaşımlara ek olarak, mikroyapısında β fazından daha çok α fazı bulunan alaşımlar da bulunur ve bu alaşımlara “super alfa, near-alpha veya lean-beta” denir [25].

α (Alpha) alaşımları:

İçeriğinde alüminyum, kalay, zirkonyum içeren α alaşımları çoğunlukla, yüksek sıcaklıklarda veya çok soğuk ortamlarda tercih edilir. Eğer alaşımın α fazı oranı zenginse, bu alaşımlar yüksek sıcaklıklarda β alaşımlarına göre sürünmeye daha dayanıklı olurlar. Çok düşük sıcaklıklarda α alaşımlarının sünekliğini ve tokluğunu sürdürebilmesini ise içeriğinde bulunan çok düşük miktarlardaki ara yer atomlarıdır [24].

α alaşımları kararlı faz yapısına sahiptirler, bu nedenle diğer alaşım türleri gibi ısıl işlemle sertleştirilemezler. Fakat α alaşımlarına kristalleşme tavlama veya tavlama işlemi uygulanabilir, bunun sebebi ise soğuk işlem sonrası meydana gelen artık gerilmeleri yok etmektir. Dövülebilme kabiliyetleri oldukça düşük ve dövme sıcaklık aralığı diğer alaşım türlerine göre dardır. Bu nedenle dövüm işlemi esnasında meydana pek çok yüzey çatlakları ve merkezde kırılmalar meydana gelir. Bu hasarları önlemenin yolu ise deformasyon miktarının küçük seçilmesi ve malzemenin sık sık ısıtılmasıdır [24]. Soğutma ve tavlama hızı α alaşımlarının iç yapısını değiştirebilir. Örneğin iğnemsiz α yapısının oluşturmak için malzemeyi hızlı soğutmak gerekirken, plaklı α yapısına malzemeyi fırında soğutarak ulaşabiliriz.

Oda sıcaklığında ve 300 °C'ye varan sıcaklıklarda yüksek çekme ve sürünme dayanımı ve yüksek şekillendirme kabiliyeti gösteren Ti5Al2.5Sn alaşımını tek fazlı α alaşımlarına örnek olarak gösterebiliriz [30].

Ti8Al5Zr0.5Mo0.25Si gibi, alfa alaşımlarına benzer özellikler gösteren, 400-520 °C sıcaklık aralığında ve yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılabilen, mikroyapısında β fazından daha çok α fazı bulunan alaşımlar yani “super alfa, near-alpha veya lean-beta” ismiyle bilinir ve bu alaşımların α fazı yüksek kararlılığa sahiptir ve içeriğinde sınırlı miktarda fazını kararlı kılan elementler bulunur [30].

$\alpha+\beta$ Alaşımları :

Bu alaşımların bileşimlerinde, α ve β fazlarının kararlılığını artıran bir ya da daha fazla kararlaştırıcı alaşım elementi bulunur. Oda sıcaklığında α ve β fazlarının bulunduğu uygun bir mikroyapı elde edebilmek için, α ve β fazlarını kararlaştırıcı elementlerin uygun bir şekilde ayarlanması gerekir. Yüksek süneklik, dayanım ve homojenlik gibi özellikler de tavlama sonrasında elde edilir [31].

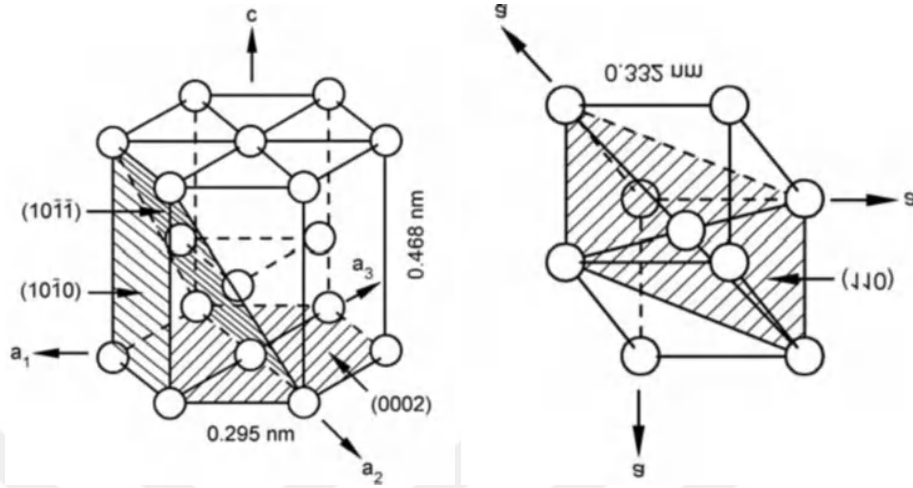
Ti6Al4V ile Ti4Al2Sn4Mo0.5Si alaşımları, $\alpha+\beta$ alaşımlarından en çok karşımıza çıkan iki alaşım türüdür. Bu alaşımlara ısıl işlem uygulanarak yüksek mukavemet değerleri elde edilebilir. Bu yüzden $\alpha+\beta$ alaşımları, yüksek mukavemet gerektiren ve 350 – 400 °C arasındaki sıcaklıklardaki uygulamalarda kullanılabilir [31].

β (Beta) Alaşımları:

β alaşımlarının içeriğinde, önemli miktarda β fazının kararlaştırıcı alaşım element bulunur. Bu alaşımları diğer alaşım türlerinden ayıran belirli özellikleri vardır: Sertleştirilebilme, soğuk şekillendirilebilme, yüksek yoğunluk, dövülebilirlik gibi. Ve bu alaşımlar, $\alpha+\beta$ alaşımları alaşımları ile oda sıcaklığında aynı mukavemet değerine sahipken, sıcaklık yükseldikçe bu değerler $\alpha+\beta$ alaşımlarından sonra gelmektedir [30].

β alaşımları kararsız alaşımlardır. Bu alaşımların sertleşmesi ancak α fazının β matrisi içinde çökeltmesi ile gerçekleşir. Korozyona karşı dirençleri, yüksek kırılma tokluğuna

sahip molibdenin eklenmesiyle gerçekleşir. Isıl işleme daha yatkınlardır ve işlenebilirlik özellikleri $\alpha+\beta$ alaşımlarına gore daha iyidir [27].



şekil 5: alfa fazı (solda) ve beta fazı (sağda) kristal yapısı [29]

3. NİYOBYUM

3.1. Giriş

Periyodik tabloda metal elementleri serisinde bulunan ve 5D grubuna ait Niyobyum elementi ismini Eski Yunan'da Tantalus'un kızı Niobe'den almıştır.

Niyobyum yeryüzünde en çok bulunan 33. elementtir ve nadir kategorisine girer. Doğada tek başına bulunamaz. Daha çok kolumbit (Fe, Mn, Mg, Nb ve Ta) ve Piroklor $[(Ca,Na)_2Nb_2O_6(O, OH, F)]$ gibi maden cevherlerinde bulunur. Bu cevherler genellikle Kanada'da ve Brezilya'dadır. Niyobyum ve Tantal aynı zamanda Nijrya ve Malezya'daki kalay madenlerinde de bulunmaktadır. [16]

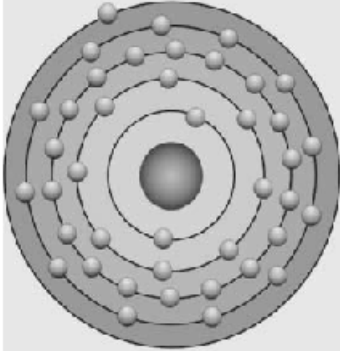
1734 senesinde, Connecticut valisi olan John Winthrop the Younger (1681- 1747) New England'da bulunan demir madenlerinde yeni bir mineral bulmuştur ve ona "Columbite" ismini vermiştir. Ancak bulduğu bu mineralin içerisinde hangi elementler bulunduğunu çözümleyememiştir ancak yine de içerisinde yeni bir element bulunduğuna inanmaktaydı. Analiz edilmesi için elindeki örneği Londra'ya British Museum'a göndermiştir, ancak posta gönderimi esnasında bir takım aksaklıklar meydana gelmiş ve örnek analizi uzun yıllar mümkün olmamıştır. Daha sonra Charles Hatchett (1765- 1847) eski örneği bulmuş ve beklenen analizleri yapmıştır. Örnekte gerçekten yeni bir element bulunmaktaydı ancak o zamanların şartlarında "Colombiyum" isminin verildiği bu elementin izolasyona sağlanamamıştır. 1809 senesinde ise İngiliz bilimadamı William Hyde Wollaston (1766- 1828) aynı örneği tekrardan incelemiş ve yeni bulunduğu düşünülen "Colombiyum"un aslında Tantalum olduğunu açıklamıştır. O zamanlar gerçekleşen bu yanlışla o zamanın teknolojik imkansızlıklarından dolayı, Tantal ile Niyobyumun birbirine çok benzeyen iki element olması ve genelde bir arada bulunmaları ve ayrılmalarının oldukça güç olmasından kaynaklı normal karşılanmaktadır. Son olarak 1844 senesinde Heinrich Rose (1795- 1864) bir mineralden iki farklı asit üretti: Niyobik Asit ve Pelopik Asit. Rose tekrardan bulduğu bu elemente "Niyobyum" adını verdi. 20 sene sonra ise Christian Wilhelm Blomstrand (1826- 1899) Niyobyum'u izole edebilmiş ve ikizi olan Tantal'dan ayırt edebilmiştir [16].

3.2. Niyobyumun Fiziksel Özellikleri

Niyobyum, gri- gümüş renginde, doğranmış çeliğe benzeyen yumuşak bir metaldir. Genellikle kendine yakın olan metallerle beraber mineraller içerisinde bulunurlar. Üzerlerinde ince bir tabaka halinde bulunan Niyobyum Dioksit tabakası sayesinde oksitlenmezler ya da kararmazlar. 200 °C ve üzeri sıcaklıklarda, özellikle oksijen ve halojenleriyle (17. grup) kolaylıkla oksitlenirler. 9,25 °K sıcaklığında, alüminyum ve kalayla alaşımlandırıldığında süperiletkenlik özelliği gösterirler. Oda sıcaklığında Niyobyum reaktif halde değildir ancak toz, talaşve buharı insan sağlığı için tehlikelidir. Niyobyum'un erime noktası 2,468 °C, kaynama noktası 4,742 °C ve yoğunluğu ise 8,57 g/cm³ tür [16].

Niyobyumun Nb-81 ile Nb-113 arasında bulunan 49 adet izotopu vardır. Bu izotopların hepsi radyoaktiftir ve sadece laboratuvar ortamında oluşturulabilirler, Niyobyum-93 hariç. Niyobyum-93 stabil bir halde Dünya üzerinde bulunabilir [16].

Elektron Konfigürasyonu	
Enerji Seviyeleri/ Kabuklar/ Elektronlar	Orbitaller/ Elektronlar
1- K= 2	s ² ,
2- L= 8	s ² , p ⁶
3- M= 18	s ² , p ⁶ , d ¹⁰
4- N= 12	s ² , p ⁶ , d ⁴
5- O= 1	s ¹



Şekil 6: Niyobyum elektron konfigürasyonu [16]

3.3. Niyobyumun Kullanım Alanları

Artılmış niyobyum metali alaşımlandırma için en çok kullanılan elementlerden biridir. Yüksek sıcaklık magnetleri için üretilen özel paslanmaz çelik alaşımlarının içerisinde bulunur. Roketler ve füze yapımında, düşük ve yüksek sıcaklıklaradayanıklı seramiklerin üretilmesinde oldukça sık kullanılan bir metaldir. Niyobyum ile alaşımlandırılan paslanmaz çelikler, çok yüksek sıcaklıklarda kırılmaya çok az meyillidir. Bu özellikleriyle su ve kara dayanaklı nükleer reaktörlerde de sık kullanılır.

Niyobyumun kriyojenik özelliği ise oldukça önemlidir. Çok düşük sıcaklıklara karşı koyar, bu da elektrik iletkenliği özelliğini artırır. Bu sayede niyobyum, düşük- sıcaklık süper iletkeni üretilmesinde kullanılır [16].



4. ZİRKONYUM

4.1. Giriş

Periyodik tabloda 4.grupta bulunan zirkonyum ismini Arapça altın rengi anlamına gelen "zargun" kelimesinden almıştır.

Zirkonyum nadir bulunan elementler sınıfına girmez, yeryüzünde en sık bulunan 18.elementtir ancak asla tek halde bulunmaz. Badeleyit madenlerinde, elpiditlerde, ödiyalitlerde ve okstilenmiş zirkon taşlarında bulunur.

Zirkonyum ve birkaç element antik zamanlardan beri bilinmekteydi. Ancak 1786 yılına kadar zirkonyumu tanımlayamamıştır. Alman analitik kimyacı Martin Heinrich Klaproth (1743- 1817), kendisi uranyumu da bulan kimsedir, zirkonyumu tanımlayan ilk bilim insanıdır. Klaproth diğer bilim insanlarının da yaptığı gibi zirkonyum taşı (ZrSiO₄) analiz etmiştir ve içeriğinde %25 silika, %5 demir oksit, %70 zirkonyum olduğunu bulmuştur. Ancak diğerleri gibi zirkonyum ile alüminayı birbirine karıştırmamıştır. Yine de zirkonyumu kesin olarak ayırt edebilmek için çeşitli işlemlerden geçirmiştir.

Zirkonyumun diğer bileşiklerden ayırt edilmesi ise 1824 senesinde İsveçli bilim insanı Jöns Jacob Berzelius (1779- 1848) sayesinde olmuştur. Ancak saflaştırılmış olarak üretilmesi, hafniumdan ayrılması çok güç olduğu için, 1914 yılını bulmuştur.

4.2. Zirkonyumun Fiziksel Özellikleri

Zirkonyum parlak, gri, kristalimsi, sert bir metaldir. Güçlü, sünek ve kolayca şekil verilebilirdir, aynı zamanda farklılaşmamış toz olarak üretilmektedir. Saf hali reaktiftir. Daha çok diğer elementlerle, özellikle oksijen ile, bileşik halinde bulunurlar. Zirkonyum- 40 ile hafnium- 72 pek çok açıdan, diğer hiçbir elementin göstermediği kadar, benzerlik gösterirler bu sebeple zirkonyum ve hafniuma ikiz elementler dendiği bile görülmüştür. Zirkonyumun erime noktası 1852 °C, kaynama noktası 4377 °C, yoğunluğu ise 6,506 g/cm³'tür.

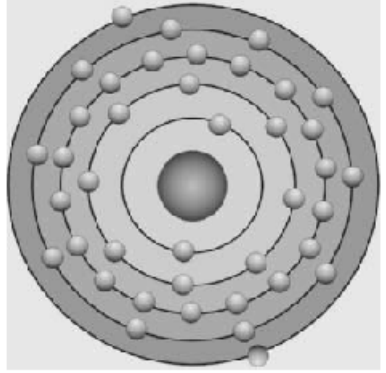
Zirkonyum suda ve soğuk asitlerde çözülmez. Hatta çok reaktif bir element olduğu için korozyona dayanıklıdır çünkü oksijenle reaksiyona girerek yüzeyinde zirkonyum oksitten (ZrO_2) koruyucu bir film oluşturur. Zirkaloy (zirkonyum ile korozyona dayanıklı herhangi bir metalden meydana gelen zirkonyum alaşımı) paslanmaz çelikte olduğu gibi nötron absorbe etmediği için nükleer reaktörler için önemli bir etkidir.

Zirkonyumun sağlığa zararlı olup olmamasıyla ilgili çeşitli tartışmalar mevcuttur. Bir yanda metal ve mücevherat olarak zirkonyumun zararlı olmadığı savunulurken bir yandan da buharının ve toz halinin kanserojen olduğu söylenmektedir.

Zirkonyum tozları özellikle kendileriyle tepkimeye girmeye meyilli metal olmayan elementlerle bir araya geldiğinde patlayıcı olabilirler.

Zirkonyumun Zr-79 ile Zr-110 arasında 37 adet izotopu vardır. Bunlardan 4 tanesi stabil haldeyken, bir tanesi doğal olarak radyoaktiftir ve doğada uzun süre kalabilir. Bu 5 adet izotop doğada rastlanabilir. Radyoaktif olmayan bu 4 izotop: Zr- 90= %1,45; Zr- 91= %11,22; Zr- 92= %17,15; Zr-94= % 17,38. Radyoaktif olan 5.izotop ise Zr- 96'dır. Bu izotopun yarı ömrü $2,2 \times 10^{19}$ yıldır ve yeryüzünde zirkonyumun %2,80'nini oluşturur [16]

Elektron Konfigürasyonu	
Enerji Seviyeleri/ Kabuklar/ Elektronlar	Orbitaler/ Elektronlar
1- K: 2	s²
2- L: 8	s², p⁶
3- M: 18	s², p⁶, d¹⁰
4-N: 10	s², p⁶, d²
5- O: 2	s²



Şekil 7: Zirkonyumun elektron konfigürasyonu [16]

4.3. Zirkonyumun Kullanım Alanları

Zirkonyum üretiminin % 90'ı Amerika Birleşik Devletleri tarafından yapılmaktadır ve nükleer enerji santrallerinde kullanılır. Nötronları absorbe etmediği için nükleer reaktör üretiminde oldukça sık kullanılır ancak bunun için halfiyumdan ayrıştırılmış olması gerekmektedir. Zirkonyum çelikle beraber alaşımlandırıldığında ise ameliyat malzemeleri üretiminde kullanılır.

Zirkonyum dioksit (ZrO_2) yüzey aşındırıcı bir malzemedir ve zımparalarda ve zımpara taşlarında kullanılırlar. Aynı zamanda yüzey cilalama ve yüksek sıcaklık dökümlerinde seramik sır olarak kullanılırlar. Zirkonyum dioksit yüksek sıcaklıklarda korozyona dirençlidir, bu özellikleri onları pota, laboratuvar telleri vb. malzemelerin üretiminde ideal malzeme durumuna sokar.

Zirkonyum Niyobyum ile alaşımlandırıldığı zaman süper iletken malzeme durumuna gelir ve yaklaşık $0\text{ }^{\circ}\text{K}$ ' de ($-273\text{ }^{\circ}\text{C}$) bile iletkenliğinden bir şey kaybetmez [16].

5. TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA

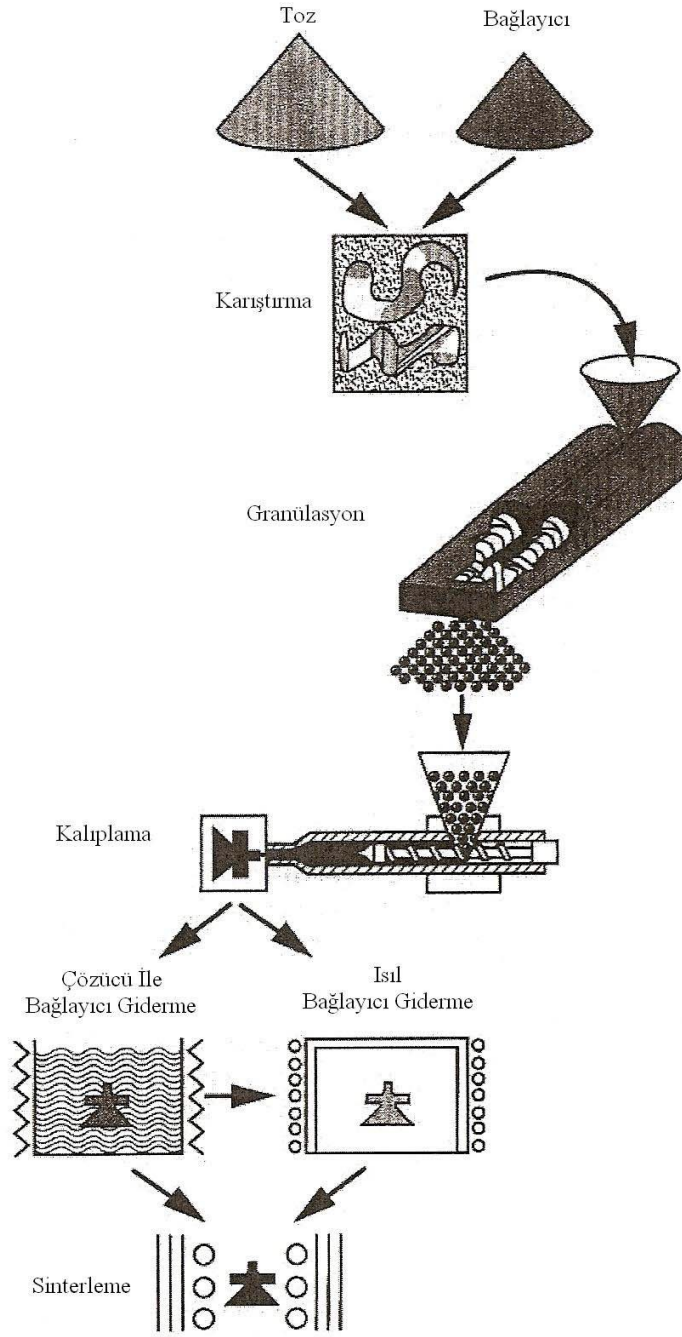
5.1. Giriş

Toz enjeksiyon kalıplama yöntemi 1920'li yıllardan günümüze kadar kullanılan, ince taneli tozların çeşitli bağlayıcılar ile karıştırılarak, enjeksiyon makinelerinin de yardımı ile basılarak üretilmesi yöntemidir. Bu yöntem ile üretilen ilk parçalar roket ateşleme sistemlerinde kullanılan seramik buji olmuştur. 1950'li yıllara gelindiğinde ise seramik tozlar epoksi reçine, selüloz gibi bağlayıcılarla karıştırılarak daha farklı parçalar üretilmeye başlanmıştır ama bu dönemde yapılan üretimler oldukça azdı. 1979 yıllarına gelindiğinde ise toz enjeksiyon yöntemi ile üretilen iki parça bilim ve sanayi dünyasında oldukça yankı uyandırdı. Bunlardan birisi jet motoru parçası iken diğer içeriğinde niyobyum bulunan roket motoru idi.

Toz enjeksiyon kalıplama yönteminin geleneksel toz metalurjisinden farkı, çok hassas ölçümler isteyen, küçük ve karmaşık şekilli parçaların, uygun maaliyetlerde seri bir şekilde üretilmesine imkan sağlamasıdır. Bu yöntemin basit olması, ucuz ekipmanlar ile çalışabilmesi vb. gibi durumlar toz enjeksiyon yönteminin tercih edilirliliğini diğer yöntemlere göre arttırmaktadır [8, 32, 33].

Toz enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretim 7 aşamada gerçekleştirilir:

- 1- Uygun toz ve bağlayıcı seçimi
- 2- Bu toz ve bağlayıcıların karıştırılması
- 3- Karıştırılan toz ve bağlayıcıların granül hale getirilmesi
- 4- Granül hale gelen karışımın kalıplanması
- 5- Bağlayıcı giderme
- 6- Sinterleme
- 7- Diğer işlemler



Şekil 8: Basit bir toz enjeksiyon işlemi kalıplama akış şeması [8]

5.2. Besleme Stoğu Hazırlama

Toz enjeksiyon kalıplama yönteminin ilk adımı besleme stoğu hazırlama kısmıdır. Besleme stoğu, toz enjeksiyon için seçilen tozlar ile bu tozlara uygun bağlayıcıların bir araya getirilerek küçük parçacıklar haline gelmiş halidir. Seçilen tozların özellikleri besleme stoğu ve sinterleme sonrası malzemelerin özelliklerini etkilemektedir. Aşağıdaki Tablo 3 ve Tablo 4'te tozların özellikleri ve etkileri verilmiştir [32].

Tablo 3: Toz partiküllerinin özelliklerinin mekanik özelliklere etkileri [32]

Önemli Özellikler	Etkileri
Toz (Partikül) Boyutu	Görünür Yoğunluk
Boyut Dağılımı	Akış Davranışı
Toz (Partikül) Şekli	Görünür Yoğunluk ve Ham Dayanım
Kimyasal Kompozisyon	Sinterleme Sonrası Mukavemet, Sıkıştırılabilirlik
Yüzey Özellikleri	Sinterleme
Mikro Yapı	Şekillendirilebilirlik, Tokluk

Toz enjeksiyon kalıplama işlemi için uygun toz seçildikten sonra, uygun bağlayıcılar belirlenip karıştırılması ve besleme stoğu hazırlanması gerekmektedir. Genelde besleme stoğu için kullanılan bağlayıcılar mum, polietilen, polipropilen gibi termoplastiklerdir. Ancak gıda atıkları, selüloz, jel vb. nin de kullanıldığı görülmüştür. Genelde bağlayıcı giderme işlemi esnasında oluşabilecek şekil bozukluklarını gidermek için birden fazla bağlayıcı seçilmektedir. Besleme stoğunun hacimce % 15- % 50 'sini bağlayıcılar oluşturmaktadır. Bağlayıcılar viskoziteyi düşürdükleri için, ki bunun sebebi kalıplamayı kolaylaştırmak için düşük molekül ağırlığa sahip bağlayıcıların kullanılmasıdır, yüksek paketleme yoğunluğuna sahip tozlar tercih edilir. Sinterleme sonrası çekmeyi minimuma

indirmek için bağlayıcı miktarını en aza indirgeyip toz miktarını maksimuma çıkartmak gerekir [15, 34, 36].

Tablo 4: Çeşitli partikül boyutlarının avantajları ve dezavantajları [32]

Özellik	Avantaj	Dezavantaj
Küçük Partikül	Şekil Muhafazası	Yavaş Bağlayıcı Giderme
		Daha Fazla Aglomerasyon
	Hızlı Sinterleme	Yüksek Viskozite
		Yüksek Boyutsal Küçülme
Küresel Partikül	Yüksek Paketleme Yoğunluğu	Düşük Ham Mukavemet
	Düşük Viskozite	Bağlayıcı Gidermede Çökme
	İyi Akış	Yüksek Maaliyet
Geniş Partikül Dağılımı	Yüksek Paketleme Yoğunluğu	Yüksek Kalite Problemleri
	Düşük Boyutsal Küçülme	Homojen olmayan mikroyapı
		Yavaş Bağlayıcı Giderme

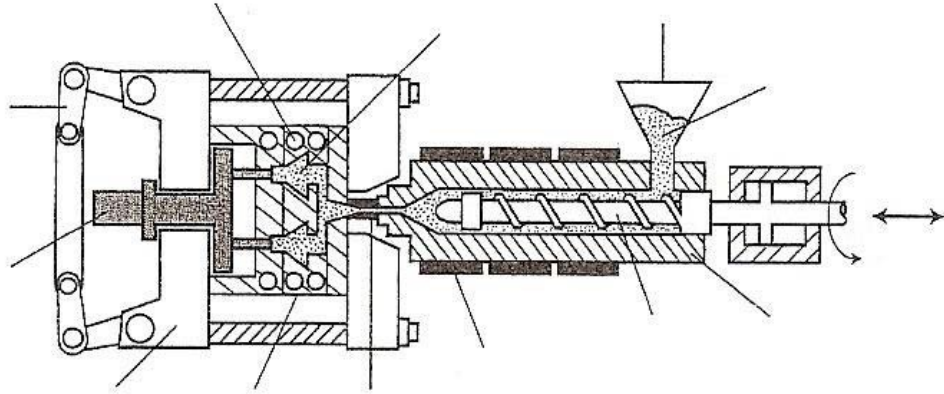
5.3. Enjeksiyon Kalıplama

Bu aşamada, hazırlanan besleme stokları yeterli sıcaklığa ısıtılıp eriyik hale getirildikten sonra, yüksek bir basınçla kalıp boşluğuna doldurulma işlemidir. Bu cihazın tasarlanma prensibi geleneksel toz metalurjisi metodlarından etkilenecek gerçekleştirilmiştir. Bu cihazlar tasarlanırken tozların homojen bir şekilde dağılması, boşluksuz ve hatasız bir şekilde doldurulması istenmiştir. Bu sebeple enjeksiyon kalıplama işlemi için viskozite

oldukça önemlidir, çünkü ergiyen malzemenin en az zorlama ile kalıbın içerisine akması beklenmektedir [36, 37].

Kalıplama işlemi, kalıpların kitlenmesi ile başlar. Genelde metal kalıplar kullanılır ancak polimer kalıpların kullanıldığı uygulamalar da mevcuttur. Granül hale getirilen besleme stokları eriyik hale getirilerek, yüksek basınçla, pistonlar vasıtasıyla kalıplara doldurulur. Bir süre basınç altında doldurulan besleme stoklarının katılaşması beklenir. Katılaştıktan sonra besleme stokları önce toz enjeksiyon cihazından daha sonra kalıplardan çıkartılarak bir sonraki aşamaya hazırlanılır.

Enjeksiyon kalıplama aşamasının en önemli parametrelerinden biri viskozitedir. Çünkü viskozite değerinin artması kalıplanabilirliği güçleştirmektedir. Viskozite ne kadar yüksek olursa, baskı için gereken basınç o kadar yüksektir ki bu istenmeyen bir durumdur. Çünkü yüksek basınç bağlayıcı- toz ayrışmasına, parçanın kalıp boşluğundan çıkartılamamasına sebep olabilir. Daha sonraki aşamada aglomere olan tozlar sinterleme aşamasında çatlaklara neden olur. Aynı zamanda hatalı baskılama sonucu, daha sonraki aşamalarda düzeltilemeyecek hatalar (tabakalanma, oyuklanma vb.) meydana gelebilir. Özetle toz enjeksiyon kalıplama işlemlerinin her aşamasında gerçekleşen hatalar diğer aşamada daha büyük sonuçlara yol açar [10,32, 33].



Şekil 9: Basit bir toz enjeksiyon kalıplama cihazı şeması [8]

5.4. Bağlayıcı Giderme

Bu aşama, kalıplanabilirliği arttırmak için tozlarla karıştırılan bağlayıcıların sinterleme öncesi numuneden uzaklaştırılması işlemidir. Bağlayıcıların hazırlanan numuneden tamamen uzaklaştırılması oldukça önemlidir, uzaklaştırılmadığı durumlarda sinterleme sonrası çökme ve bozulmalara sebep verdiği gibi kimyasal tepkimelere de girebilir. Ancak bağlayıcılar tek bir seferde üründen uzaklaştırılmaz. Çünkü bütün bağlayıcıların bir anda numuneden uzaklaştırılması halinde tozlar dökülebilir ve malzemede deformasyona yol açabilirler. Numunenin şeklini muhafaza edebilmesi için, bağlayıcılar aşama aşama numuneden uzaklaştırılır. Bu işlem ise kimyasal çözündürme ve termal bağlayıcı giderme olarak ikiye ayrılır.

Kimyasal çözündürme işleminde, numune belirlenen bir solvent içerisinde, belirli bir sıcaklıkta bir süre bekletilerek gerçekleştirilir. Termal bağlayıcı giderme işlemi ise, önceden belirlenmiş bir sıcaklıkta malzeme içerisinde bulunan bağlayıcıların eriyip, ayrışıp buharlaştırılarak numuneden uzaklaştırılması işlemidir. Bu iki işlem numuneye arka arkaya da uygulanabilir, tek başlarına da uygulanabilmektedir. Bağlayıcıların büyük çoğunluğu ilk aşamada uzaklaştırılırken, kalan kısmı termal bağlayıcı işlemi ile numuneden uzaklaştırılır. Sıcaklık artışı bu işlemde önemli bir parametredir. Çünkü hızlı gerçekleştirilen sıcaklık artışları numunelerde çatlamalara, bozulmalara sebebiyet verebilir [33, 36, 38].

5.5. Sinterleme

Besleme stokları kalıplanıp içerlerinden bağlayıcılar uzaklaştırıldıktan sonra, yoğunluk ve dayanımları oldukça düşer. Bu sebeple sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem esnasında, toz parçacıkları, yüksek sıcaklıkların da etkisiyle birbirleriyle bağlanarak yoğunluğu ve dayanımları yüksek numuneler haline gelirler. Yoğunlaşma, toz parçacıkları arasında oluşan boyunların parçada çekmelere sebebiyet vermesiyle gözeneklerin kapanması sebebiyle gerçekleşir. Bu işlem, vakum ve atmosfer kontrollü fırınlarda gerçekleştirilir [39-40].

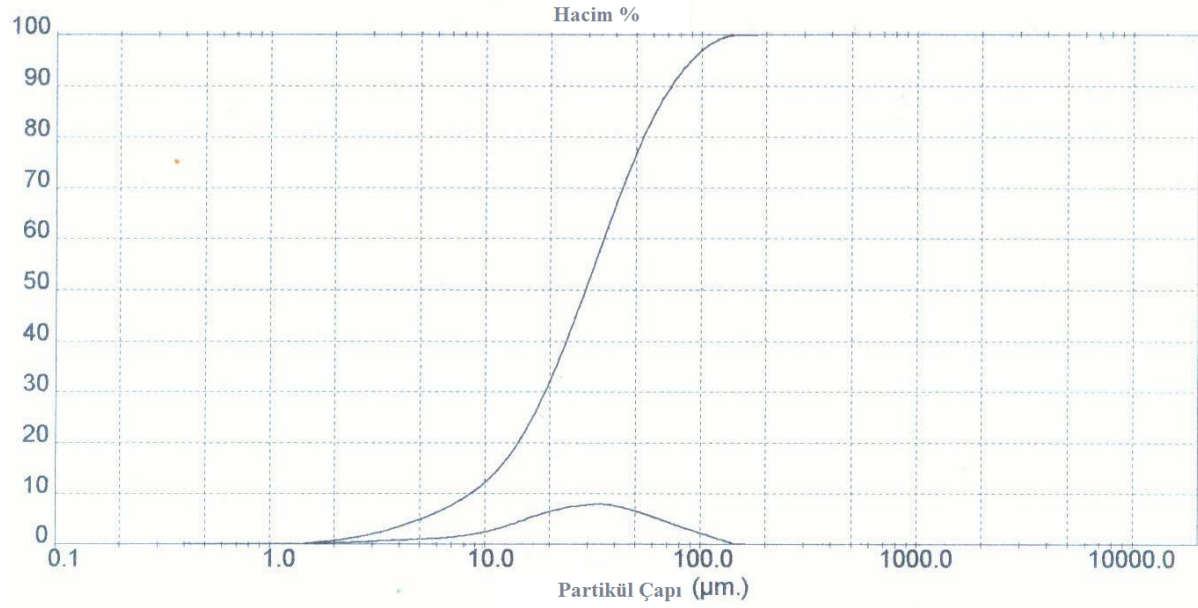
6. DENEYSEL ÇALISIMALAR

6.1. Giriş

Bu tez çalışmasında, Ti10Nb10Zr tozlarının "Toz Enjeksiyon Kalıplama" yöntemi ile üretilerek , mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu araştırmanın gerçekleştirilebilmesi için Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi (BAPKO) imkanlarından yararlanılmıştır (Proje No: FEN- C- YLP- 120516-02222). Temin edilen toz ve bağlayıcılar, laboratuvar imkanlarından faydalanılarak karıştırılmış, daha sonra toz enjeksiyon makinesi yardımıyla baskılanarak elde edilen numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir.

6.2. Malzeme

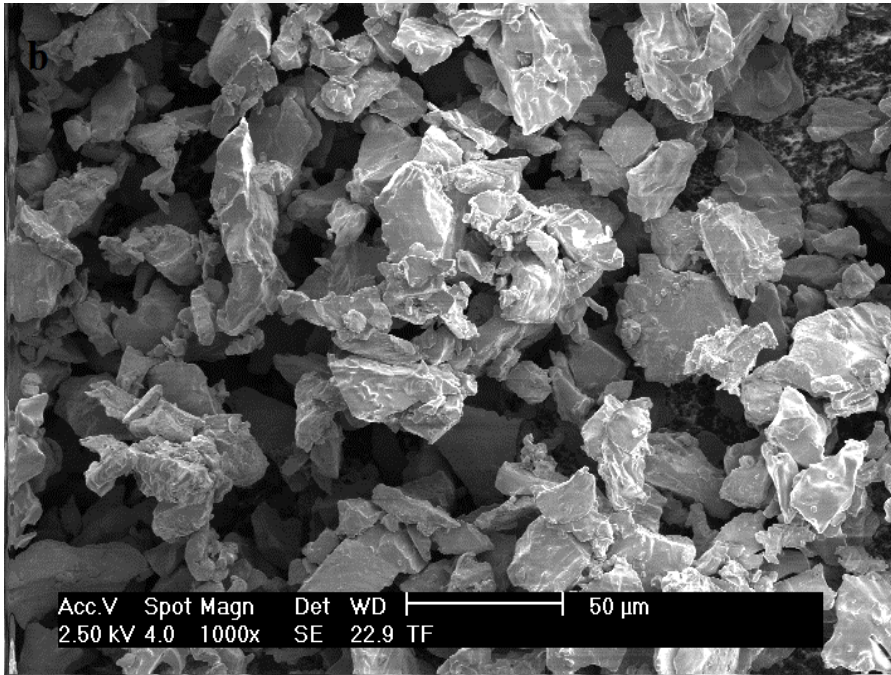
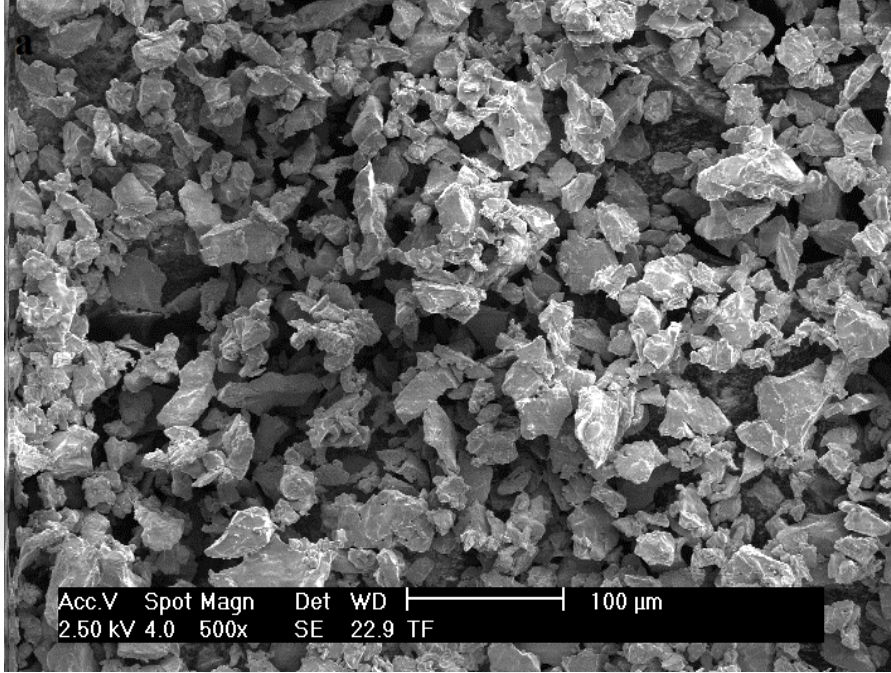
Bu tez çalışmasında sünger HDH (Hidrat-Dehidrat) Ti tozu, Nb ve Zr tozları kullanılmıştır. Ti tozlar Phelly Materials'dan ve Nb, Zr tozlar ise Alfa Aesar'den temin edilmiştir. Titanyum tozlarının tane boyutu Malvern Mastersizer cihazında yapılmış olup ölçümler Şekil 9'da gösterilmektedir. Kullanılan tozların morfolojik görünüşleri FEI-Srion marka SEM cihazı tarafından yapılmıştır. Üretici firmalardan temin edilen Ti, Nb, Zr tozlarının kimyasal özelliklerini ve SEM görüntüleri Şekil 10, 11, 12'de verilmiştir:



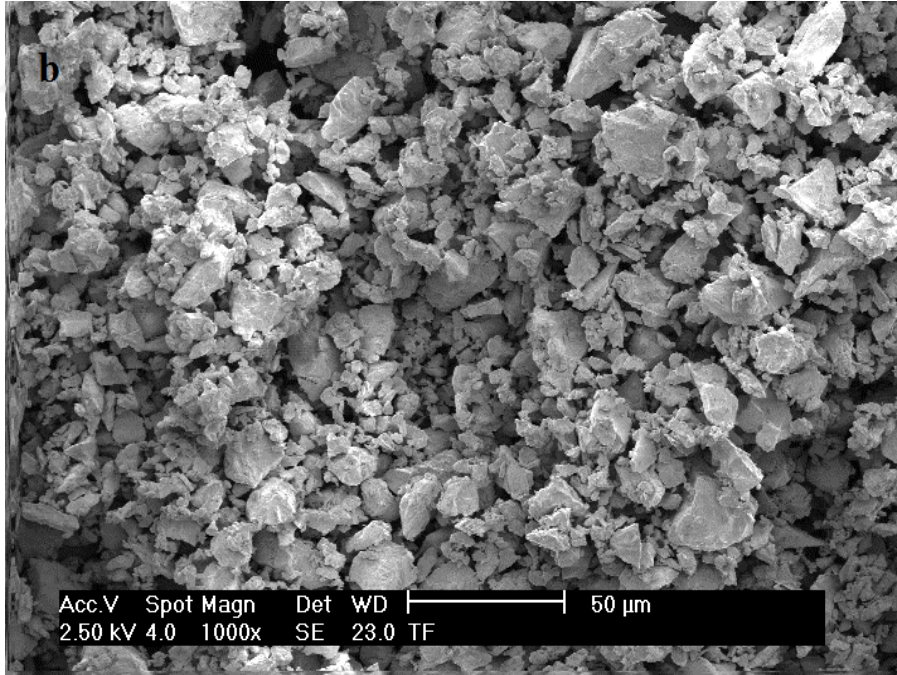
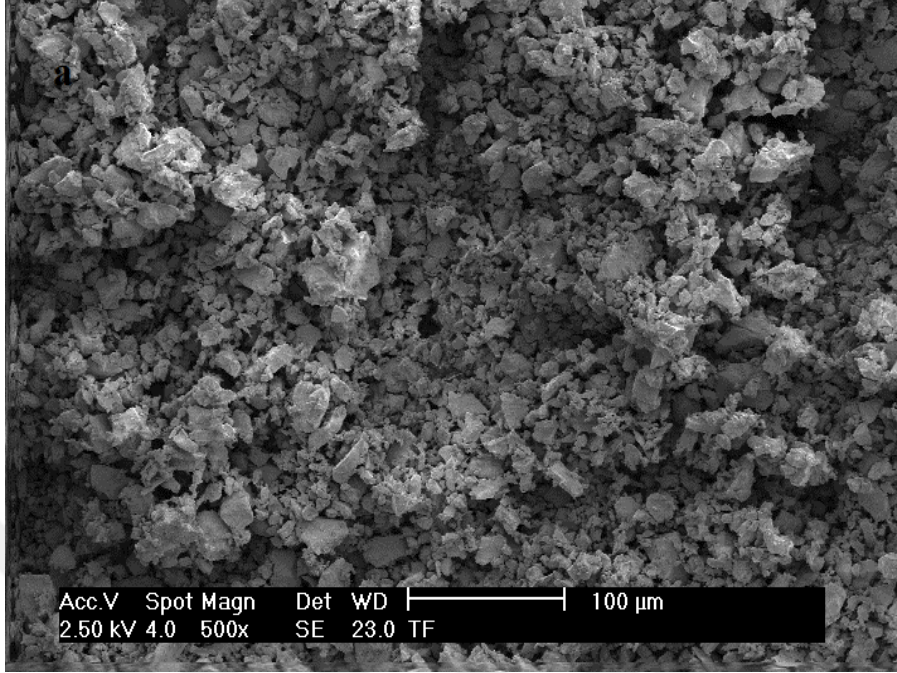
Şekil 10: Ti tozlarının tane boyutu grafiği

Tablo 5: Ti, Nb, Zr tozlarının kimyasal özellikleri

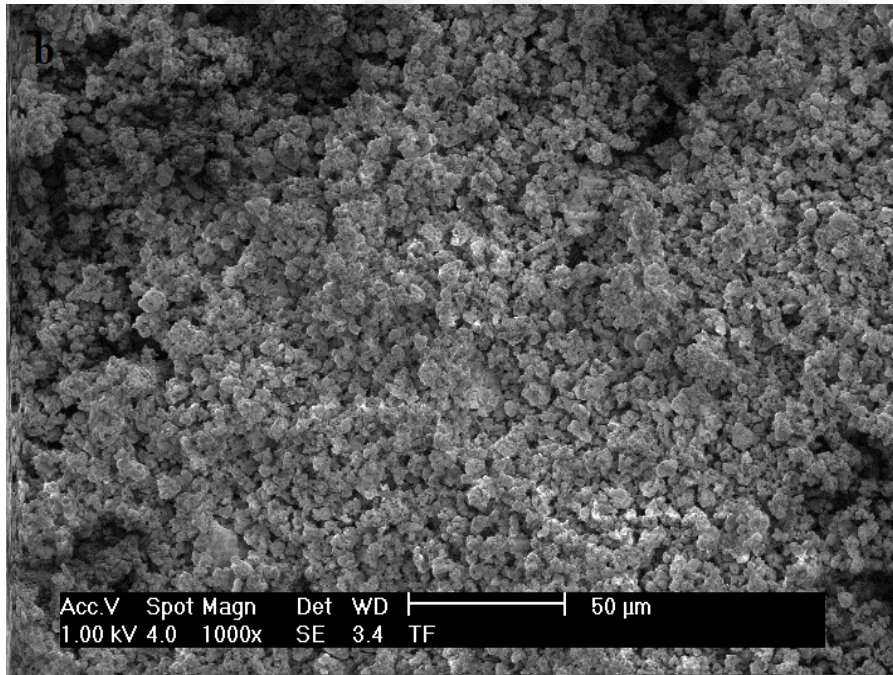
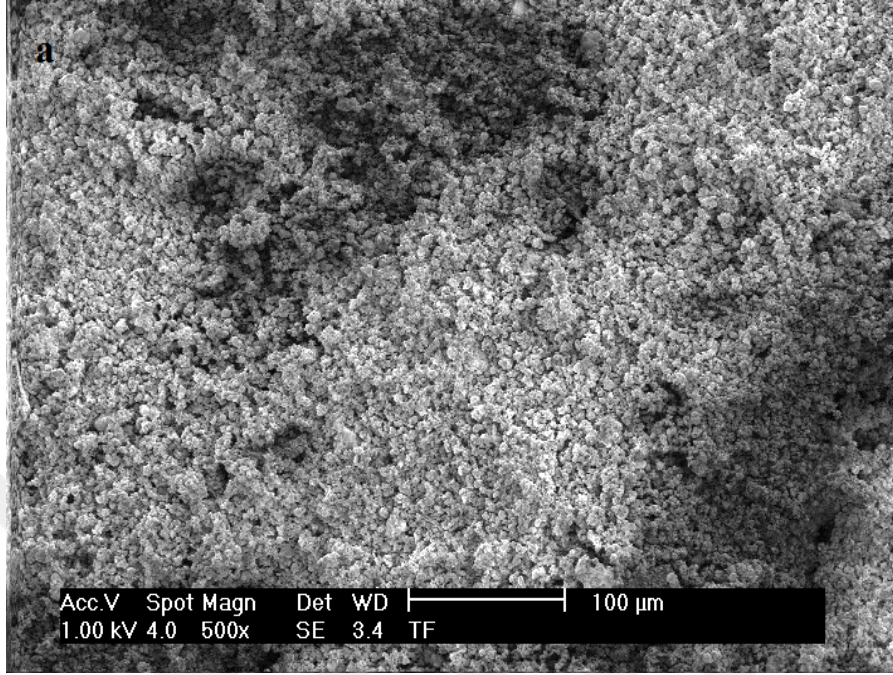
Tozun Adı	Ti	Nb	Zr
Temin Edilen Firma	Phelly Materials	Alfa Aesar	Alfa Aesar
Erime Noktası (°C)	1670	2468	1850
Yoğunluk (g/cm ³)	4,51	8,42	6,53
Tanecik Şekli	Düzensiz	Düzensiz	Düzensiz
Tanecik Boyutu			
D10	16,05	3,52	1,95
D50	32,69	8,53	6,97
D90	57,15	21,28	26,72
Saflık (%)	Ticari Saflık	99,9	99,9



Şekil 11: Ti tozlarının 500x büyütülmüş (a), 1000x büyütülmüş (b) SEM görüntüleri



Şekil 12: Nb tozlarının 500x büyütülmüş (a), 1000x büyütülmüş (b) SEM görüntüleri



Şekil 13: Zr tozlarının 500x büyütülmüş (a), 1000x büyütülmüş (b) SEM görüntüleri

Toz-bağlayıcı karışımlarının hazırlanması için kullanılan bağlayıcı malzemeler; polipropilen (PP) ki PP bağlayıcısı karıştırma aşamasından sinterleme aşamasına kadar tozları bir arada tutacak esas bağlayıcıdır, parafin wax (PW), carnauba mumu (CM) ve yüzey aktiveleyici olarak streaik asit (SA) kullanılmıştır. Kullanılan bu bağlayıcılara ait teknik ve kimyasal özellikler Tablo 6 ve Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 6: Bağlayıcılara ait teknik özellikler

Kullanılan Bağlayıcılar	Yoğunluk (g/cm ³)	Şekil	Molekül Kütlesi (g/ mol)
PP	0,89	Tane	43000
PW	0,90	Tane	350- 420
CM	0,97	Pul	1300- 1500
SA	0,85	Pul	285

Tablo 7: Bağlayıcı ve yüzey aktiveleyicilerin kimyasal özellikleri

Bağlayıcı Türü	Firma	Ergime Sıc. (°C)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Parafin Wax (PW)	MERC	60	350- 420
Carnauba Mumu (CM)	MERC	82	1300- 1500
Polipropilen (PP)	PETKİM	161	43000
Streak Asit (SA)	MERC	73	285

6.3. Cihaz ve Ekipmanlar

6.3.1. Tane Boyutu Ölçümü

Bu deneysel çalışmada tane boyutu ölçümü için Malvern Mastersizer X Ver. 1.2.a (Malvern Inst. Ltd.) cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz şu şekilde çalışır: Deneide kullanılacak olan toz materyal saf su veya bir solüsyon ile karıştırılır. Daha sonra ise

üzerlerine lazer ışınları yansıtılır. Ölçümler, bu yansıtılan lazer ışınlarındaki açı farklılıklarından yola çıkarak hesaplanır.

6.3.2. Ağırlık Ölçümü

Bu deneysel çalışmada tartım ağırlığı maksimum 620g olan ve 0,01 hassasiyete sahip Precisa XB620C hassas terazisi kullanılmıştır.

6.3.3. Toz Karıştırıcı

Bu deneysel çalışmada tozlar, yüzey aktifliği için stearik asit ile Turbula 3 Boyutlu Karıştırıcı'da karıştırılmıştır. Bu işlem aynı zamanda tozlarda homojen bir karışım elde etmemizi de sağlar.

6.3.4. Toz-Bağlayıcı Karıştırıcı

Toz ve bağlayıcıların karıştırılması için kullanılan tek paletli karıştırıcı, TUBİTAK 1003 projesi için tasarlanmıştır. Cihaz, vakum altında da karıştırma yapabilmektedir. Cihaz, karıştırma esnasında oluşabilecek hava kabarcıklarını engellemek için istenilen hıza ve sıcaklığa çıkabilir. Karışımın kirlenmemesi için ve karıştırma haznesinin kolay boşaltılabilmesi için karıştırma haznesinin ağzı geniş tasarlanmıştır. Korozyona karşı dirençli paslanmak çelikten üretilmiştir. Cihazın motorunda bulunan alıcılar, karışım torkunun ölçülmesi için bağlayıcıya bağlanmıştır. Alıcılar ve bağlayıcı sayesinde, karıştırma esnasında meydana gelen tork değişimleri ölçülebilmektedir. Bu cihaz ve ölçümleri, bizlere karışım homojenliği hakkında bilgi verir.

Tablo 8: Toz- bağlayıcı karıştırıcı teknik özellikleri

Karıştırma Haznesi	50 cc
Karıştırıcının Sıcaklık Aralığı	50 °C – 300 °C
Karıştırma Hızı	30- 200 dev/dk
Maksimum Vakum Seviyesi	10 ⁻¹ mbar

6.3.5. Reometre Ölçümü

Düzgün bir kalıplama yapılabilmesi için viskozitenin belirlenmesi gerekir. Viskozitenin düzgün bir şekilde ölçülebilmesi için optimum kalıplama hızı ve sıcaklık seçilmelidir. Bu çalışmada viskozitenin ölçülebilmesi için, 4 kanatçıklı bir karıştırıcı, ölçüm kabı, -30 °C ile 200 °C’de arasında çalışabilen peltier sistemi, peltier sisteminin ısı değerini sabit tutmak için sıcak su banyosu ve ölçümlerin anlık çıktılarının alındığı bir bilgisayardan oluşan Anton Paar MCR51 serisi rotasyonel reometre kullanılmıştır.

Tablo 9: Reometre teknik özellikleri

Peltier Çalışma Sıcaklığı	(-30 °C)- 200 °C
Sıcak Su Banyosu Sıcaklığı	50 °C- 60 °C
Sıcak Su Banyosu Maksimum Sıcaklık	70 °C
Maksimum Kayma Gerilmesi	11731, 3 PA
Maksimum Kayma Oranı	3000 1/s

6.3.6. Enjeksiyon Kalıplama Cihazı

Bu tez çalışmasında kullanılan cihaz TUBİTAK 1003 projesi kapsamında tasarlanmış olup sadece deneysel ve küçük hacimli parçaların kalıplanabilmesi için özel olarak geliştirilip imal edilmiştir. Kalıplama basıncı pnömatik hava ile sağlanır. Basıncı hava yardımı ile çalışan düzenekler sayesinde kalıp sıkıştırılır ve besleme stoğu içerisine enjekte edilir. Nozül ve barel sıcaklıkları birbirinden bağımsız olarak ayarlanabilir ve kalıplama basıncı istenilen düzeyde tutulabilir. Kalıplama süresi cihaz üzerindeki paneller

yardımıyla istenilen şekilde ayarlanabilir. Kalıplama basıncının kontrolü, kalıplama süresince lineer olarak değiştirilebilir.

Tablo 10: Enjeksiyon kalıplama cihazı teknik özellikleri

Kalıplama Basıncı	15-90 bar
Kalıp Sıkma Sıcaklığı	15 bar
Kalıp Sıcaklığı	20 °C- 60 °C
Barel Sıcaklığı	50 °C- 300 °C
Nozül Sıcaklığı	50 °C- 300 °C
Kalıplama Hızı	5- 30 sn

6.3.7. Sıcak Su Banyosu

Bu tez çalışmasında, solvent içerisinde bağlayıcının giderilmesi için sıcak su banyosu kullanılmıştır. Solvent sıvının bulunduğu kap su ile çevrilidir ve istenilen sıcaklık değerinde tutulabilir. Bu cihaz su banyosu haznesi, numunelerin solvent içerisinde bulunduğu bir kap ve sıcaklık ayarlarının gerçekleştiği kontrol ünitesinden oluşmaktadır.

6.3.8. Optik Mikroskop

Bu tez çalışmasında, sinterlenen ve ısıl işlem gören numuneler bakalite alınıp zımparalandıktan sonra, rahat bir şekilde optik mikroskopta görüntüleyebilmek dağlama işlemi yapılmıştır. Dağlama için yüzeylerinin asit ile temas etmesi gerekmektedir. Kullanmış olduğumuz asidik karışım Kroll belirtecidir (100 ml H₂O içinde 3 ml HF, 6 ml HNO₃). Yüzeyleri dağlanan numuneler Olympus BX51M optik mikroskopta çeşitli büyütmelelerde incelenmişlerdir.

6.3.9. SEM

Bu tez çalışmasında SEM, toz yapısını, kalıplanmış ve bağlayıcısı giderilmiş numunelerin görüntülerini almak için kullanılmıştır. Kullanılan SEM mikroskobu FEI- SIRION Taramalı Elektron Mikroskobu'dur.

6.3.10. Sertlik Ölçümü

Bu tez çalışmasında numunelerin sertlikleri, MPIF standartlarına uyularak, Wolpert DIA-TESTOR 7551 marka sertlik ölçme cihazında yapılmıştır. Ölçümler HRB cinsinden belirlenmiştir.

6.3.11. Çekme Deneyleri

Bu tez çalışmasında numuneler MPIF 50 standartlarına uygun olarak hazırlanmıştır. Zwick 2010 marka cihaz kullanılarak çekme cihazı kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çekme deneyi gerçekleştirilmeden önce, çentik etkisini azaltmak için numune yüzeyleri zımparalanmıştır. % uzama değerlerinin ölçülebilmesi içinse numuneler üzerine 30 mm'lik mesafe esas alınmış ve çekme hızı 25,4mm/dk olarak belirlenmiştir.

6.4. Numunelerin Hazırlanması

6.4.1. Toz ve Bağlayıcıların Genel Özelliklerinin Belirlenmesi ve Besleme Stoğu Hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan Ti, Nb, Zr tozları üretici firmalar tarafından temin edilmiştir. Ti tozlarının tane boyutu ölçümü Malvern Mastersizer cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu tozlar, oksidasyondan korumak için Ar ortamında bekletilmiştir.

Bu tez çalışmasında bağlayıcı malzeme olarak, parafin wax (PW), carnauba mumu (CM) ve yüzey aktifleyici olarak streaik asit (SA) kullanılmıştır. Bunun sebebi ise, bu tip bağlayıcılar daha önceki çalışmalarda oldukça başarılı sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır.

Bu tez çalışmasında kullanılan bağlayıcı oranları aşağıdaki Tablo 11'de belirtildiği gibidir:

Tablo 11: Bağlayıcı Oranları (%)

Bağlayıcı Türü	Parafin Wax (PW)	Carnauba Mumu (CM)	Polipropilen (PP)	Streak Asit (SA)
Bağlayıcı Oranı	69	20	10	1

Besleme stoğu için hazırlanan toz-bağlayıcı karışımı için hacimce % oranları esas alınmıştır. Bu karışımın oranlarının belirlenmesinde teorik yoğunluk hesabından yararlanılmıştır. Bu hesaba göre, 100 gr toz karışımında 80 gr Ti, 10 gr Nb ve 10 gr Zr vardır. Hacimce % 50 oranında toz ve % 50 oranında bağlayıcı olmalıdır. Ti₁₀Nb₁₀Zr 'nin teorik yoğunluğu 4,920 g/cm³'tür. $d=m/v$ formülünden de yararlanarak 246 gr toz kullanılmalıdır. % 50' lik bağlayıcı oranını sağlamak için ise 50 gr bağlayıcı kullanılmalıdır. Bu bağlayıcı oranları yukarıdaki tabloda da belirtildiği gibidir. Ancak

hesaplarımızı 100 gr bağlayıcı üzerinden yaptığımız için hazırlanacak toz miktarını arttırmalıyız. 492 gr tozu, 100 gr bağlayıcı ile karıştırarak ideal oranda bir toz-bağlayıcı oranı sağlanır. Bu karışım 0,01 g hassasiyetli dijital terazi ile tartılarak ölçülmüştür.

Tablo 12: Toz- bağlayıcı oranları

	Ağırlık (gr)	% Hacim
Ti10Nb10Zr	492	50
Ti	393.6	
Nb	49.2	
Zr	49.2	
Bağlayıcı	100	50
PW	69	
PP	10	
CM	20	
SA	1	

Tartılan Ti10Nb10Zr tozları ve bir yüzey aktifleyici olan SA hacimlerine göre farklı kaplara konulmuştur. Daha sonra ise önce el ile ve sonra turbula yardımı ile 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Turbula, deneyde kullanılan tozların homojen bir şekilde karışmasını sağlamaktadır.

İyi bir besleme stoğu hazırlamanın iki yöntemi vardır: Birincisi, malzemeleri toz halinde karıştırmak; ikincisi malzemeleri eriyik halde ile karıştırmak. Bu tez çalışmasında ikinci yol izlenerek, yani malzemeleri eriyik halde karıştırarak homojen bir besleme stoğu elde edilmiştir. Bunun sebebi, eriyik halde daha homojen bir besleme stoğu elde edilmesidir.

Daha sonra ise bağlayıcılar yani PP, PW ve CM termal karıştırıcıya konularak 175 °C'de eritilmiştir. Turbulada bir saat boyunca karıştırdığımız SA ve Ti10Nb10Zr tozlarını eriyik halde bulunan bağlayıcılara ekledikten sonra termal karıştırıcıda, karıştırıcının ağzı kapalı

olacak şekilde karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen karışımın hacimce % 55i Ti10Nb10Zr'dir. Bu karıştırma işlemi 45 dk sürmüştür. Bu işlem sonunda elde edilen homojen sıvı besleme stoğu, her bir hacimdeki numuneler için bir tepsiye boşatılarak soğumaya bırakılmıştır. Soğutulan numuneler granül hale getirilmiş ve ayrı ayrı vakumlanmış bir şekilde poşetlenip desikatör içerisinde konulmuştur.

6.4.2. Besleme Stoğunun Viskozitesinin ve Erime Akışkanlığının Ölçümü

Ti10Nb10Zr besleme stoklarının reolojik özelliklerini belirlemek için kayma hızı 130 °C-170 °C'de 10ile 10⁶ s⁻¹ arasında olan rotasyonel bir viskometre olan Anton- Paar Physica MCR51 ile yapılmıştır. Viskozite ölçümü öncesi, doğru bir sonuç elde etmek için cihaz kalibre edilmiştir.

Ölçme işlemi sonrası, 50 °C' deki sıcak su banyosu ile peltier sistemdeki ısı fazlalığı atılmak istenmiş ve sıcaklığın sürekliliği için saf su yardımı ile devir daim işlemi gerçekleştirilmiştir.

Viskozite ölçümü için RheoPlus programı kullanılmıştır. Bu program Anton-Baar reometre ile uyumlu şekilde çalışmakta ve sıcaklık, kayma gerilmesi, viskozite eğrileri vb gibi pek çok işlem yapılabilmektedir.

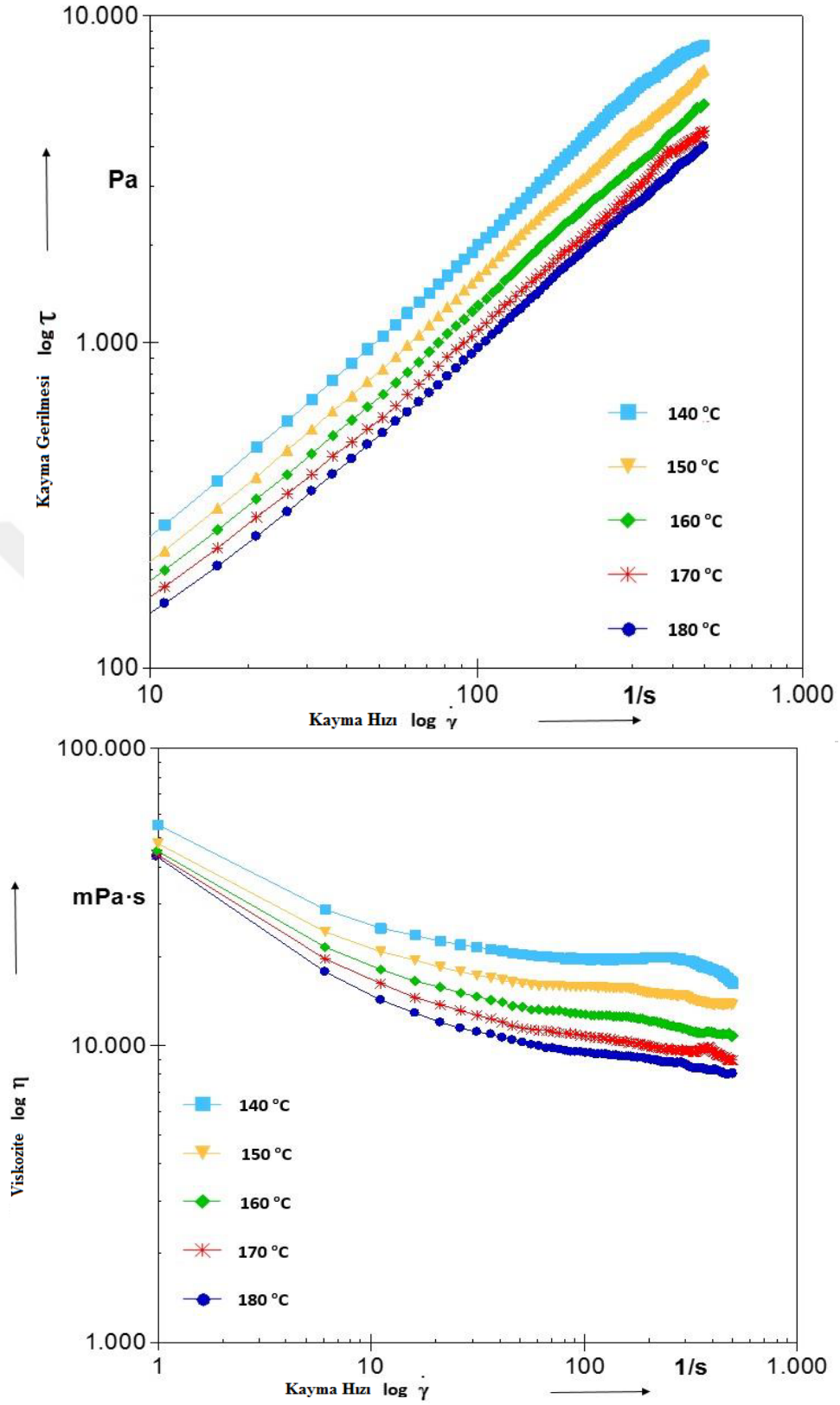
Ölçüm öncesi karışım, içerisindeki gaz kabarcıklarını yok etmek ve toz- bağlayıcı ayrışmasını engellemek amacıyla ön-karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sayesinde karışımda homojenite sağlanmış olur ve ölçümlerde daha doğru bir sonuç elde edilmesi sağlanır.

Enjeksiyon kalıplama işlemi için gerekli olan minimum sıcaklık, yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa sıcaklığın düşürülerek, bu ölçümler sayesinde belirlenmiştir.

Enjeksiyon kalıplamada kullanılacak olan minimum sıcaklığın belirlenmesi için, çalışma sıcaklığı yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa düşürülmüştür. Bu sayede malzemenin

katılma sıcaklığı da belirlenmiş olur. Ayrıca bu işlem esnasında sıcaklık-viskozite arasındaki ilişki de belirlenmiş olur. Şekil 16'da çeşitli sıcaklıklarda (130 ile 180 °C arasında) viskozite-sıcaklık-kayma hızı ve kayma gerilmesi arasındaki ilişkiler gösterilmiştir. TEK yönteminde, besleme stoğunun viskozitesi düştükçe, kalıp boşluğunda ilerlemesi kolaylaşır. Elde ettiğimiz bu grafiklere göre, sıcaklığın artması ve kayma hızının artarken besleme stoğunun viskozitesinin de düştüğü gözlemlenmiştir. Sonuçlar, besleme stoğumuzun tipik bir kayma incilmesi gösterdiğini işaret etmektedir. Beslemek stoğunun viskozitesinin hızlı düşmesi TEK yönteminde istenen bir durumdur. Kayma hızı ile sıcaklık duyarlılığı, TEK yöntemi ile karmaşık yapıda parçalar üretilirken oldukça önemli bir parametredir [42- 45].





Şekil 14: Sıcaklığa bağlı kayma gerilmesi- kayma hızı ve viskozite-kayma hızı grafiği

6.4.3. Besleme Stoğunun Akışkanlığının Ölçülmesi

Bu tez çalışmasında Zwick marka Erime Akış Ölçer (MFI) cihazı ile akışkanlık ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler ASTM D 1238 (TS EN ISO 1133) standartlarına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Akışkanlık TEK çalışmaları için oldukça önemli bir etmendir. Bu testin gerçekleşme prensibi şu şekilde açıklanabilir: Hazırlanan besleme stokları sıcaklık ile eritilir. Daha sonra ise üzerine yük uygulanır. Yükün de etkisiyle eriyen besleme stoklarının, 10 dk içerisinde kılcal borudan ne kadarlık bir kısmının aktığı belirlenir.

100-150 °C sıcaklık ve 1,2; 2,16; 3,8 ve 5 kg'lık yük uygulandıktan sonra eriyik hale gelen malzemenin akışkanlığı g/10 dk cinsinden belirlenmiştir. Akışkanlık ölçümleri öncesinde toz malzeme kılcal numune haznesine doldurularak sıkıştırılmıştır. Tabanda kalan hava giderildikten sonra malzeme tamamen eriyik hale gelene kadar beklendikten sonra (yeterli sürede beklendiği malzemenin akma yapması ile anlaşılır) malzeme üzerine yük uygulanarak kronometre yardımıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir.

6.4.4. Besleme Stoğunun Kalıplanması

Besleme stoklarının kalıplanması, enjeksiyon kalıplama cihazında yapılmıştır. Kalıplama işlemi, MPIF 50 ve 59 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Barel ve nozül sıcaklığı 175° C'de tutulurken, kalıp sıcaklığı 35- 40 °C' de tutulmuştur. Tüm besleme stoğu baskıları boyunca kalıplama basıncı 12,5 MPa olmuştur. Kalıplama süresi ise 20 sn olarak belirlenmiştir. Besleme stokları kalıplandıktan sonra teker teker tartılmıştır. İçerisinde boşluk olmamasına dikkat edilmiştir. Kalıplama işlemi sonrasında ise kalıplanan besleme stoklarının Arşimet prensibine göre yoğunlukları ölçülmüştür. Kalıplanan besleme stoklarının ölçülen yoğunlukları 3, 23 gr/cm³ ile 3,21 gr/cm³ arasında çıkmıştır.

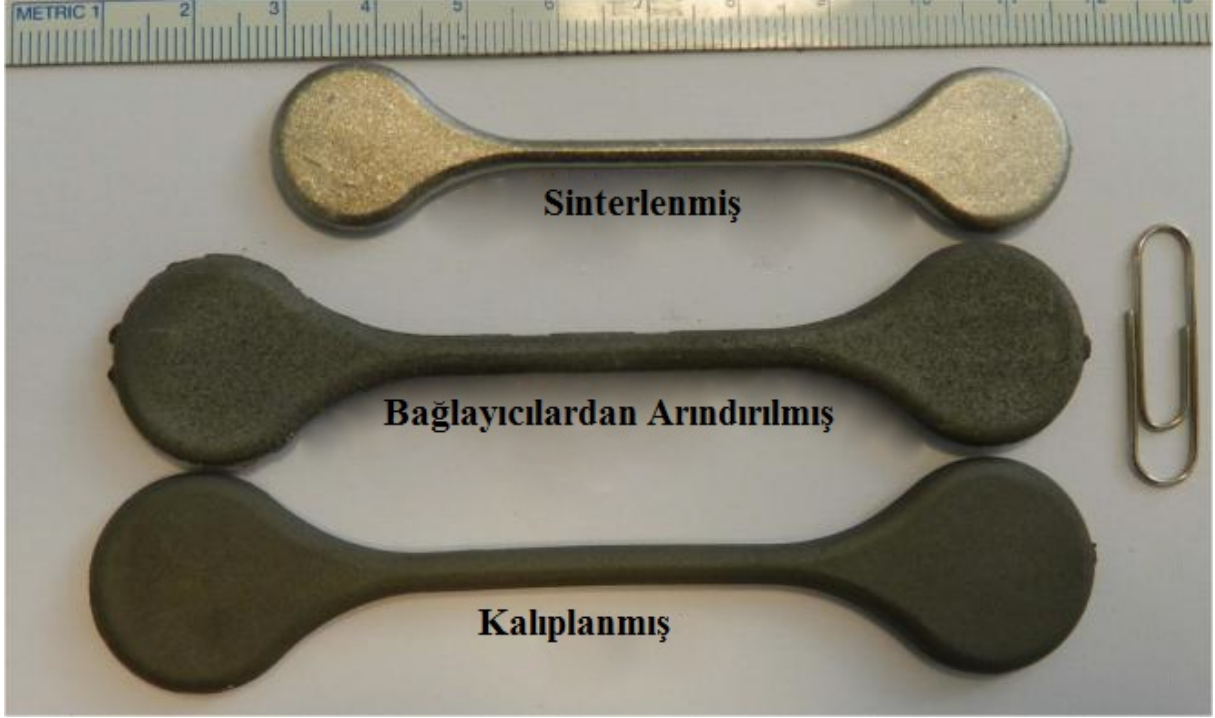
6.4.5. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme

Bu tez çalışmasında ilk olarak mum tipi bağlayıcıların numunelerden uzaklaştırılması için, numuneler 60 °C'de 8 saat boyunca heptan içerisinde bekletilmiştir. Daha sonrasında numunelere, yüksek saflıktaki argon ortamında termal bağlayıcı giderme işlemi uygulanmıştır. Bunun sebebi, ısıl çevrim esnasında numunelerin oksitlenmesini engellemektir. Bu işlem, termal bağlayıcı giderme için özel tasarlanmış fırında gerçekleştirilmiştir. Bu işlem gerçekleştirilmeden önce, kalıplanan numuneler partikül boyutu 0,5 µm olan Al₂O₃ tozları ile doldurulmuş ve tekrardan kristalize edilmiş (rekristalize) alümina içerisine gömülmüştür. Kullanılan alümina tozları, ısıtma sırasında, kapiler kuvvetler vasıtasıyla, sıvılaştıran bağlayıcıları numuneden daha çabuk çekilmesini sağlar. Termal bağlayıcı giderme işlemi 10⁻⁴ torr vakum altında gerçekleştirilmiştir. Ara duraklama sıcaklıklarında beklenilmiştir. Bağlayıcı gidermek için gerçekleştirilen ısıl çevrim 18 saat sürmüştür. Isıl çevrim basamakları, dakikada 2 °C artarak 600 °C'ye kadar çıktıktan sonra 1 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Daha sonra dakikada 5 °C arttırılarak 900 °C'ye çıkartılarak 1 saat boyunca yüksek saflıktaki argon ortamında bekletilerek ön-sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Bağlayıcı giderme ve ön-sinterleme işlemlerinden sonra 900 °C'de bulunan numuneler, sıcaklık dakikada 10 °C artacak şekilde 1100 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C sıcaklıklarına dakikada 5 °C artacak şekilde çıkartılarak bu sıcaklıklarda 1, 2, 3 saat vakum ortamında bekletilerek sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, vakum ortamındaki fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra soğuyan sinterlenmiş numuneler, Arşimet prensibine göre yoğunlukları ölçülmüştür. Sıcaklık ve bekleme sürelerine göre yoğunluk aralığı 4,439 gr/cm³ ile 4,888 gr/cm³ arasında bulunmuştur.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1.Kalıplanmış ve Sinterlenmiş Numunelerden Alınan Sonuçlar

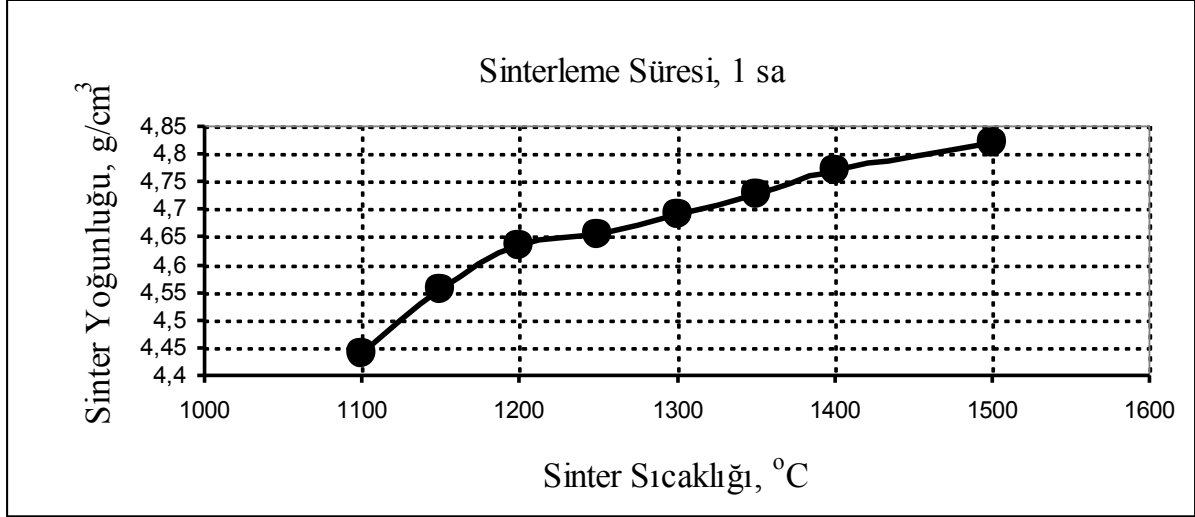


Şekil 15: Kalıplanmış, bağlayıcılardan arındırılmış ve sinterlenmiş numunelerin karşılaştırılması

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, numunelerimi oluşturan tozlar homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra kalıplanmıştır. Kalıplanma işlemi sonrası numuneler öncelikle göz ile kontrol edilmiştir. Daha sonrasında ise ağırlıkları teker teker hassas terazi vasıtasıyla ölçülmüştür. Göz ile kontrol esnasında, yapısında kılcal çatlaklar olan ve boşluklar içeren numuneler deney ölçümlerinde vb. kullanılmamıştır. Kalıplama sonrasında ise, bazı numunelerde, bağlayıcı giderme işlemi gerçekleştirildikten sonra çatlamların meydana geldiği gözlemlenmiştir. Kalıplanmış, bağlayıcılardan arındırılmış ve sinterlenmiş numunelerin karşılaştırılması şekil 15'te gösterilmiştir.

7.2. Sinterleme Sonrası Yoğunluk Sonuçları

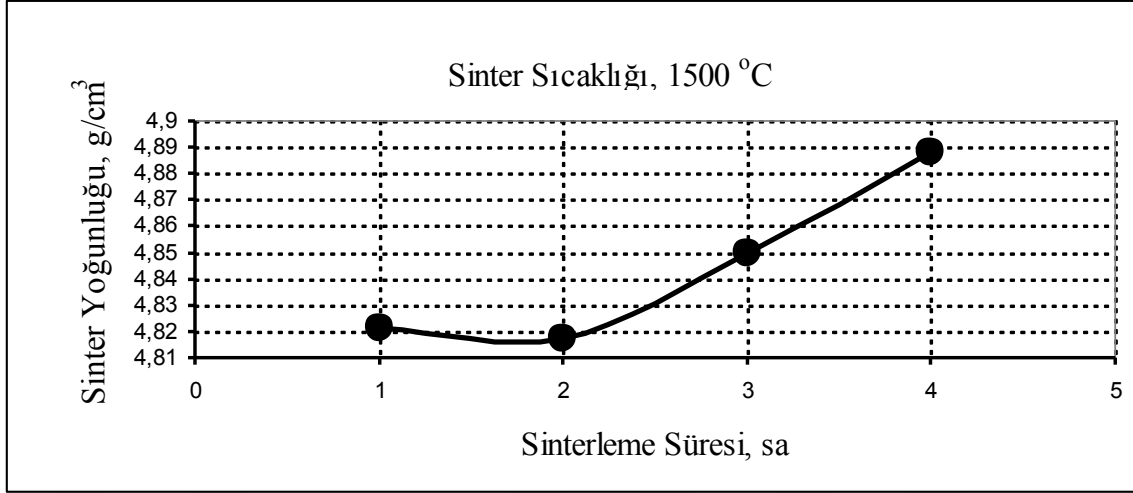
Sinterleme süresi 1 saat sabit tutularak artan sinterleme sıcaklığı- teorik yoğunluk grafiği Şekil 16'de verilmiştir.



Şekil 16: Sinter Sıcaklığı- Sinter Yoğunluğu Grafiği

Grafiği yorumlamak gerekirse, 1 saat yapılan sinterleme sıcaklıklarında, sıcaklık değeri arttıkça teorik yoğunluğun da arttığı açıkça gözlemlenebilir. Buna göre en düşük sinter yoğunluğu 1100 °C' de elde edilirken, en yüksek sinter yoğunluğuna 1500 °C' de ulaşılmıştır.

Sinterleme sıcaklığı 1500 °C' de sabit tutularak sinterleme süresi- teorik yoğunluk grafiği Şekil 17'de verilmiştir. Bu grafikte de görüldüğü üzere, en yüksek sinter teorik yoğunluğa 4,888 g/cm³ lük bir değere, 4 saatlik sinterleme süresinde ulaşılmıştır.



Şekil 17: Sinter Süresi- Sinter Yoğunluğu grafiği

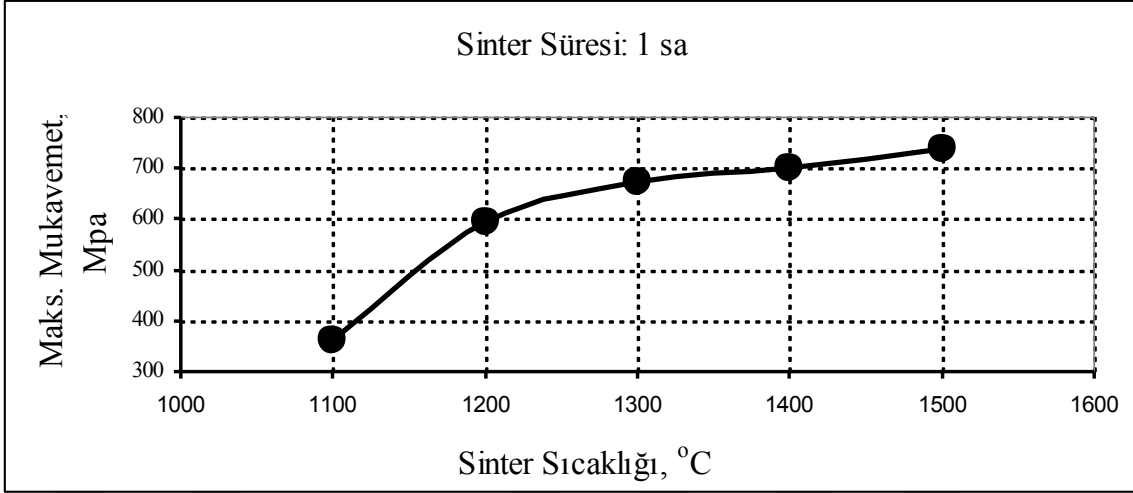
1 saat süren sinterleme işlemi için sıcaklık ve yoğunluk Tablo 13' te verilmiştir.

Tablo 13: 1 saat süren sinterleme işlemi sıcaklık-yoğunluk tablosu

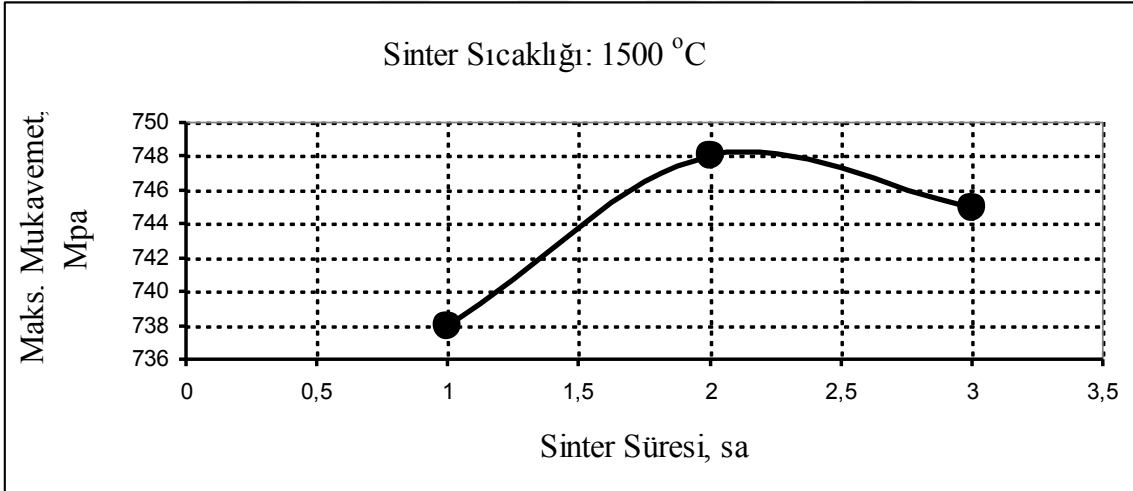
Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
1100	4,439
1150	4,554
1200	4,635
1250	4,654
1300	4,69
1350	4,727
1400	4,769
1500	4,821

7.3. Çekme Deneyi Sonuçları

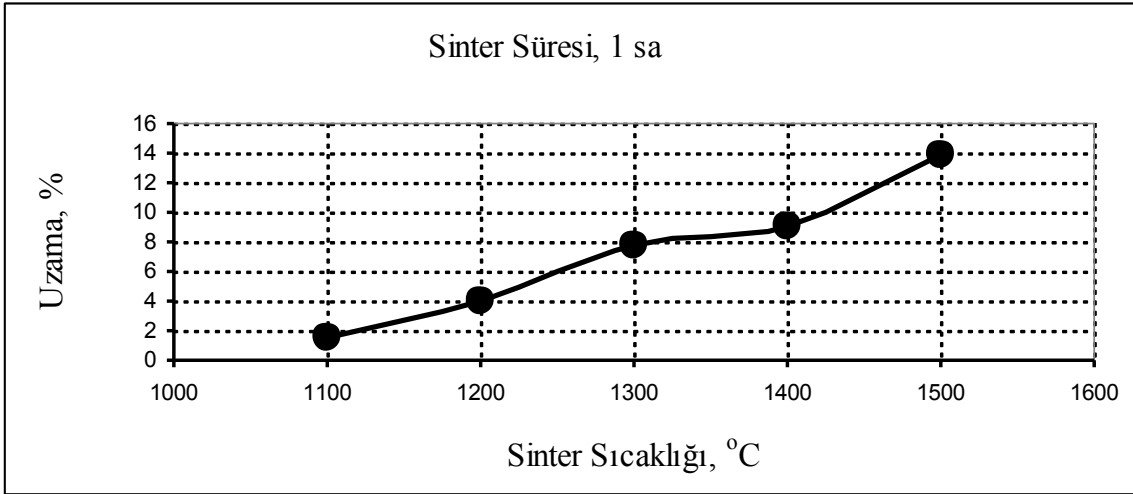
Bu tez çalışması için kullanılan çekme cihazı Zwick 2010 'dur ve sabit piston başlığının hızı dakikada 1 mm/ dk'dır (25 mm master uzunluklu). Çıkan sonuçların güvenilirliği açısından en az 3 adet numune test edilmiştir. Daha sonra ise kırık yüzeylerin incelenmesi için numunelerin SEM ile görüntüleri alınmıştır. 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C'de 1 saat sinterlenen numunelerin sinterleme sıcaklığı- çekme mukavemeti grafiği Şekil 18, 1500 °C'de 1 saat, 2 saat ve 3 saat sinterlenen numunelerin sinterleme süresi- çekme mukavemeti grafiği Şekil 19'te verilmiştir. 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C'de 1 saat sinterlenen numunelerin sinterleme sıcaklığı - yüzde uzama Şekil 20'de, 1500 °C'de 1 saat, 2 saat ve 3 saat sinterlenen numunelerin sinterleme süresi- yüzde uzaman grafiği Şekil 21'de gösterildiği gibidir. Bu grafiklere göre, sinterleme sıcaklığı arttıkça çekme mukavemeti ve yüzde uzama artmaktadır. Buna bağlı olarak, sinterleme sıcaklığı arttıkça gözenekler azalır ve sinterleme yoğunluğu artmaktadır. 1100 °C'de 1 saat süresince sinterlenen numunelerde ulaşılan en yüksek çekme direnci 360 MPa iken, yüzde uzama % 1,5 olarak kaydedilmiştir. Bunun yanında 1500 °C' de 1 saat boyunca sinterlenen numunelerde ise en yüksek çekme direnci 738 MPa, yüzde uzama % 13,9 olarak belirlenmiştir. TEK yöntemi ile üretilen Ti10Nb10Zr' nin mekanik özellikler Tablo 14'te verilmiştir.



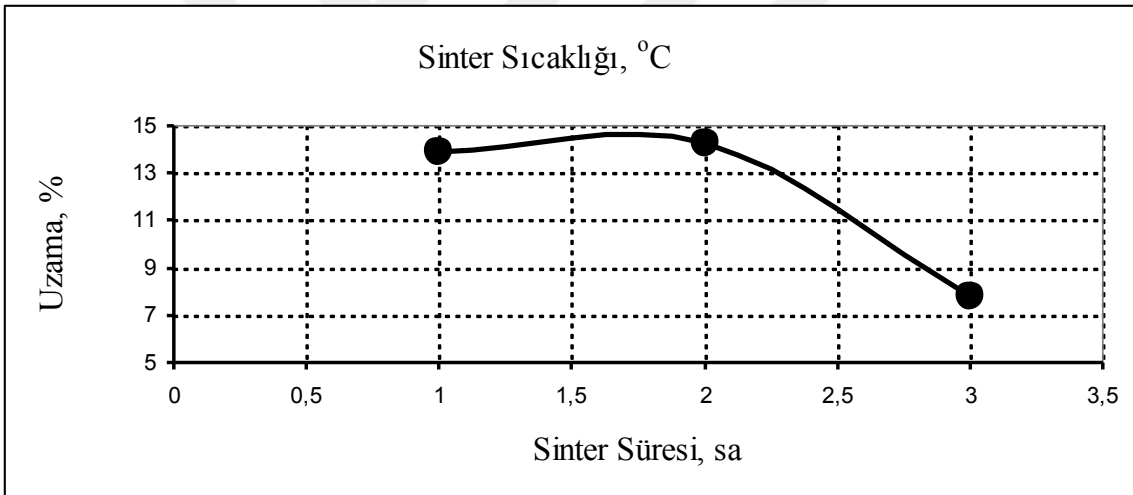
Şekil 18: Çeşitli sıcaklıklarda 1 saat sinterlenen numunelerin maksimum mukavemet-sinter sıcaklığı grafiği



Şekil 19: 1500 °C'de sırasıyla 1,2 ve 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin maksimum mukavemet- sinterleme süresi grafiği



Şekil 20: 1 saat sinterleme süresiyle yüzde uzama- sinter sıcaklığı grafiği



Şekil 21: 1500 °C'de sırasıyla 1, 2 ve 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin yüzde uzama-sintersüresi grafiği

7.4. Sertlik Deneyi Sonuçları

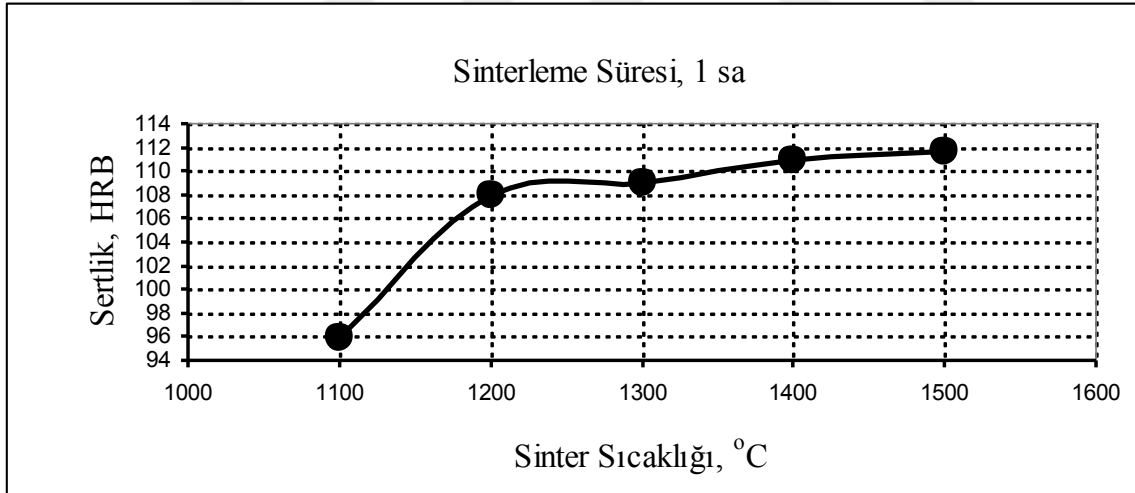
Sertlik ölçümü için ise Instron-Wolpert Dia Testor 7551 kullanılmıştır ve HRB skalası kullanılmıştır. 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C'de 1 saat sinterlenen numunelerin sinterleme sıcaklığı- sertlik grafiği Şekil 22'de, 1500 °C'de 1 saat, 2 saat ve 3 saat sinterlenen numunelerin sertlik- sinterleme süresi grafiği Şekil 23'te verilmiştir. 1100 °C'de 1 saat süresince sinterlenen numunelerde ulaşılan en yüksek sertlik 95,5 HRB olarak ölçülmüştür. Bunun yanında 1500 °C' de 1 saat boyunca sinterlenen numunelerde ise sertlik 111,6 HRB olarak ölçülmüştür.

Tablo 14: 1 saat boyunca çeşitli sıcaklıklarda sinterlenen Ti10Nb10Zr numunelerinin mekanik özellikleri

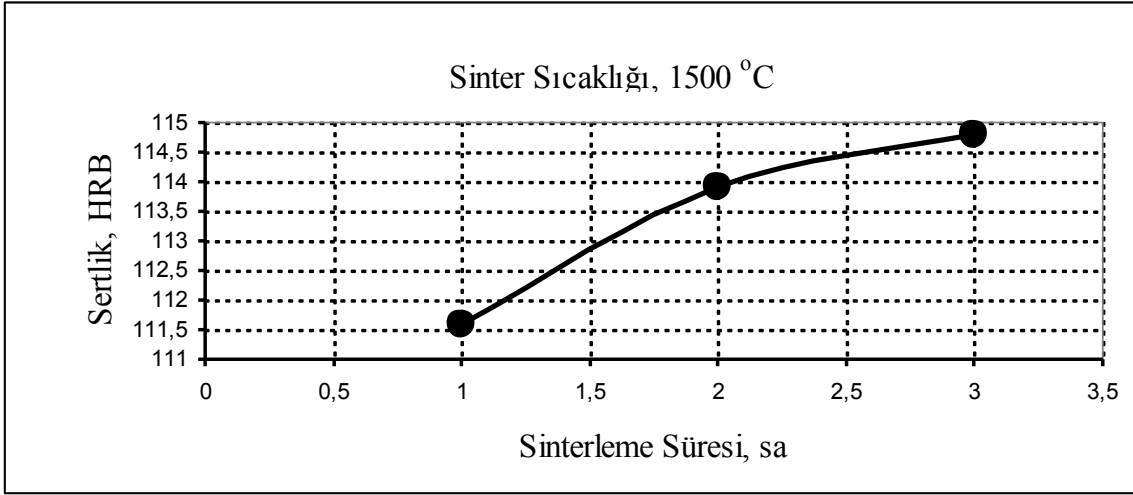
Sinterleme Sıcaklığı (1 saat için) (°C)	Sinterleme Yoğunluğu (g/ cm ³)	Kısmi Yoğunluk (%)	Çekme Mukavemeti (Mpa)	Yüzde Uzama (%)	Sertlik (HRB)
1100	4,43	90,7	360	1,5	95,9
1200	4,63	94,8	596	4	108
1300	4,69	96,1	672	7,8	109
1400	4,76	97,5	701	9,1	110,9
1500	4,82	98,7	738	13,9	111,6

Tablo 15: Çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenen Ti10Nb10Zr numunelerin mekanik özellikleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (saat)	Sinter Yoğunluğu (g/cm ³)	Kısmi Yoğunluk (%)	Mks.Çekme Mukavemeti (Mpa)	Uzama (%)	Sertlik (HRB)
1100	1	4,43	90,7	360	1,5	95,9
1200	1	4,63	94,8	596	4	108
1300	1	4,69	96,1	672	7,8	109
1400	1	4,76	97,5	701	9,1	110,9
1500	1	4,82	98,7	738	13,9	111,6
1500	2	4,82	98,7	748	14,3	113,9
1500	3	4,85	99,3	745	7,8	114,8



Şekil 22: Çeşitli sıcaklıklarda 1 saat sinterlenen numunelerin sertlik- sinter sıcaklığı grafiği



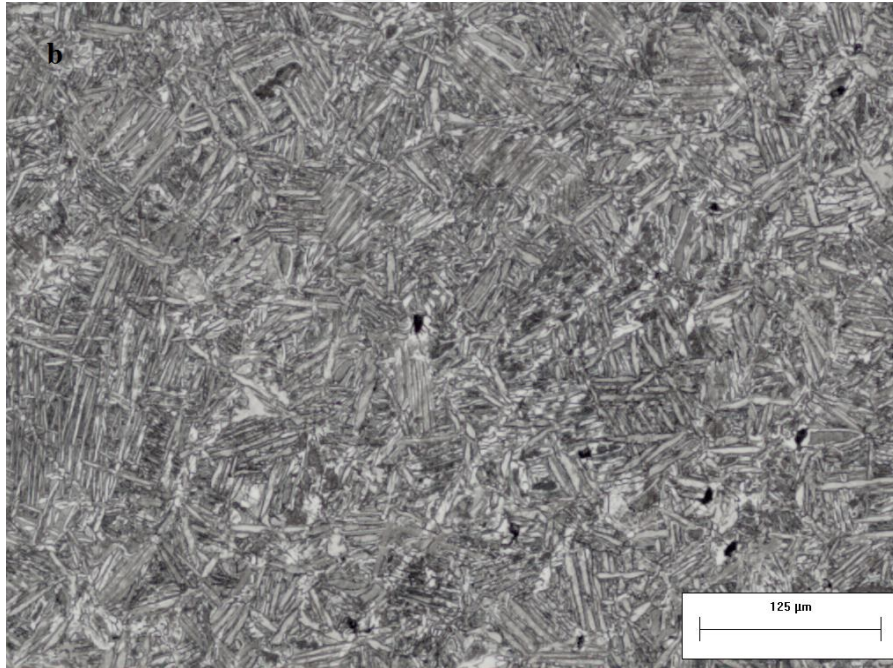
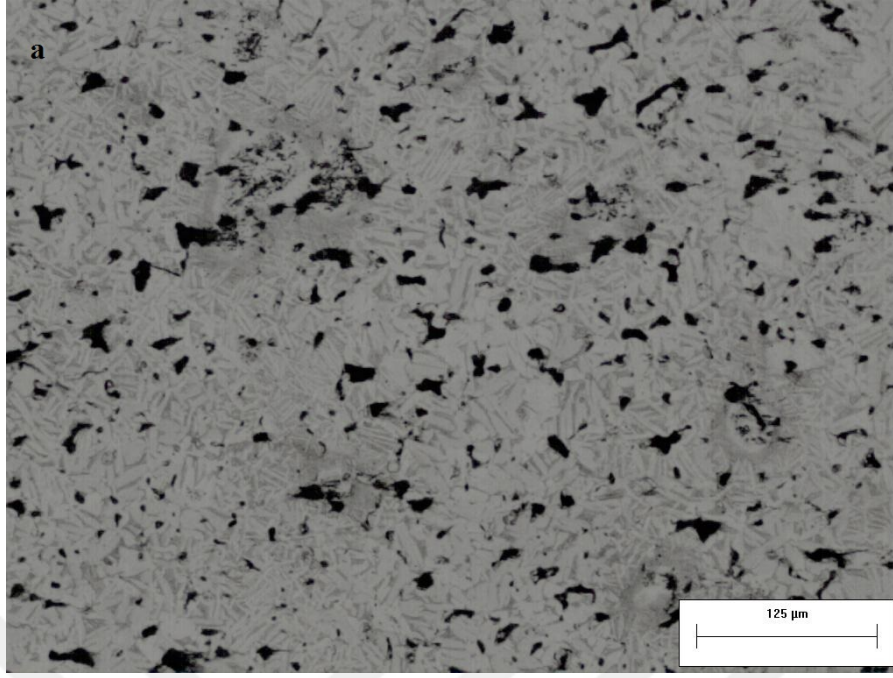
Şekil 23: 1500° C'de sırasıyla 1, 2 ve 3 saat süreyle sinterlenen numunelerin sertlik-sinterleme süresi grafiği

7.5. Metalografik Sonuçlar

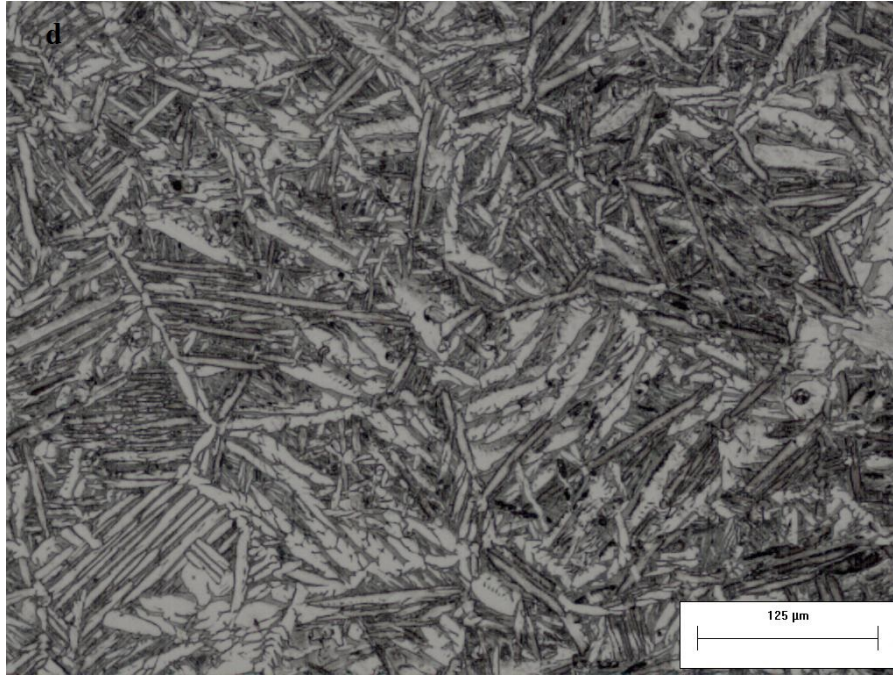
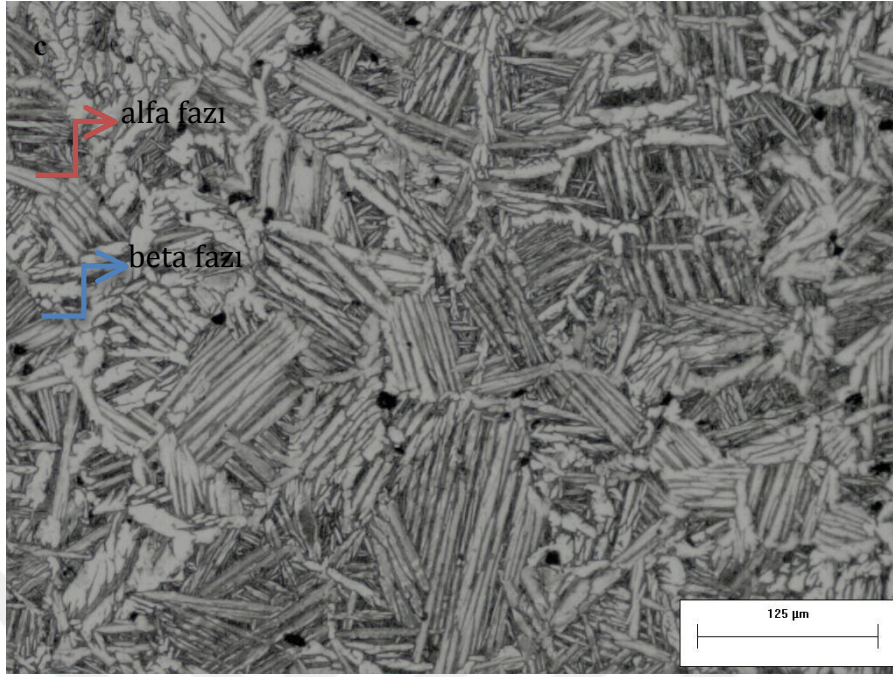
Œekil 24- 33`de görüldüğü üzere, 1500 °C' de 3 saat süre ile sinterlenen numunelerde, daha dŒk sıcaklıklarda ve daha kısa süre ile sinterlenen numunelere göre daha az porozite gzlemlenmiŒtir. Bütün numunelerde α matrisi içerisinde β fazı bulunmaktadır. Numuneler, kalın ve iğnemsisi bir mikroyapıya sahiptir ve taneler arası β fazı içerisinde α taneleri bulunmaktadır. AlaŒımlardaki α fazı miktarı, sinterleme koŒullarına bağlıdır. DŒk sinterleme sıcaklıkları, porozite ve α fazı miktarını etkilemektedir ki mikroyapılarda bu durumu tane sınırlarında kelmiŒ bir durumda ve β fazından daha koyu bir renkte karŒımıza çıkar. Bu tez alıŒmasında, Ti10Nb10Zr numuneler yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiŒtir ve numuneler Widmanstaetten mikroyapısına sahiptir yani lamelli α ve β fazlarına sahiptir. β taneleri, α fazı tarafından evrelenmiŒtir ve yer yer α ve β lamel kolonileri bulunur. Bu kolonilerde bulunan α ve β lamelleri aynı Œekilde hizalanmiŒtir. β taneleri, α kolonileri ve β taneleri içerisinde bulunan α fazı yoğunluğu mekanik özellikleri oldukça etkilemektedir [43, 45, 46].

7.6. Kırık Yüzey

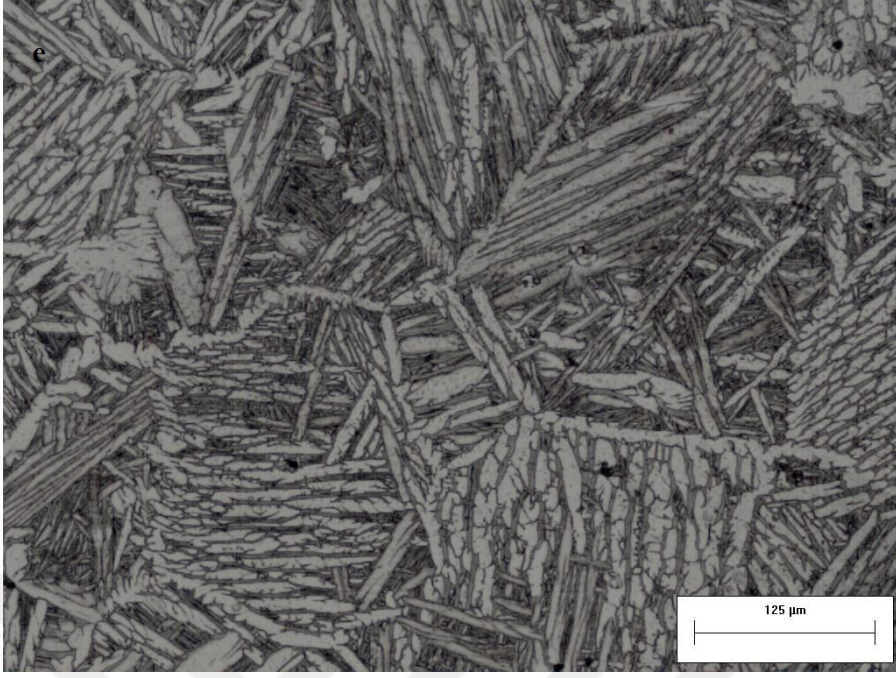
Ti10Nb10Zr numunelerine ait kırık yüzey resimleri Œekil 34- 38`da verilmiŒtir. DŒk sıcaklıklarda ana kırık modu, sinterleme esnasında parçacıkların birleŒtiđi yerde oluŒan boyun verme alanı ve parçacıkların ayrıŒmasının gözlemlendiği yerde oluŒur. Sinterleme sıcaklığı yükseldikçe, kırık yüzeyde damarlanmalar gzlemlenmiŒtir. Bu durum, bazı tanelerin sünek modda baŒarısız olduğunun iŒaretidir.



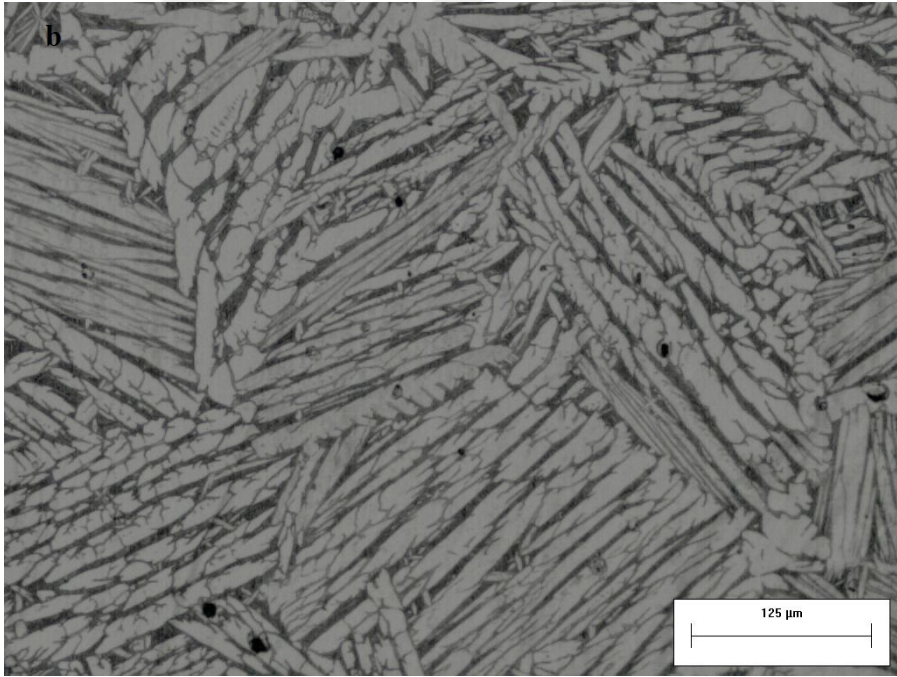
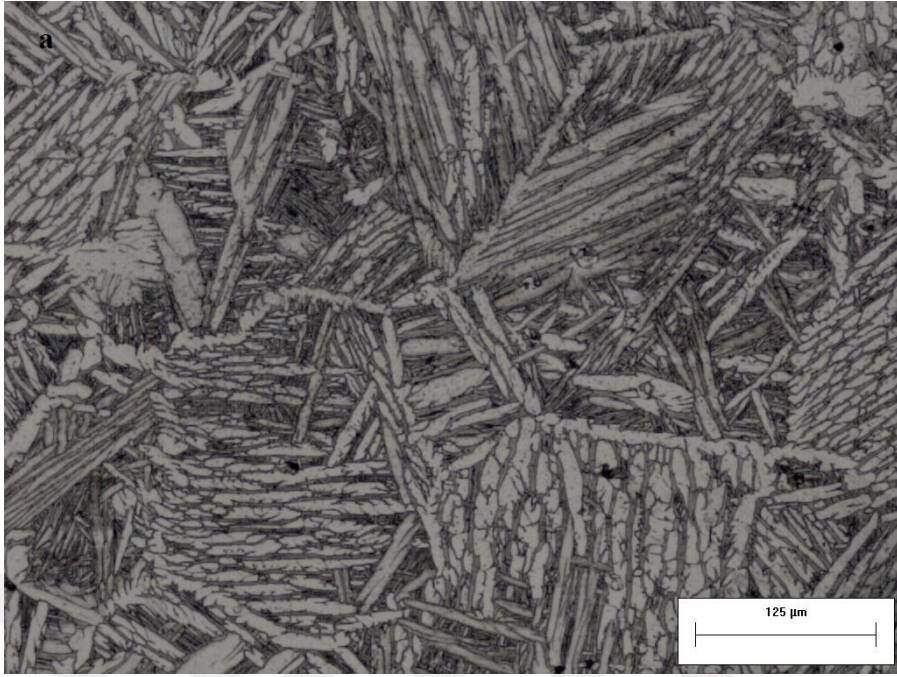
Şekil 24: 1100 °C (a), 1200 °C (b) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop görüntüleri



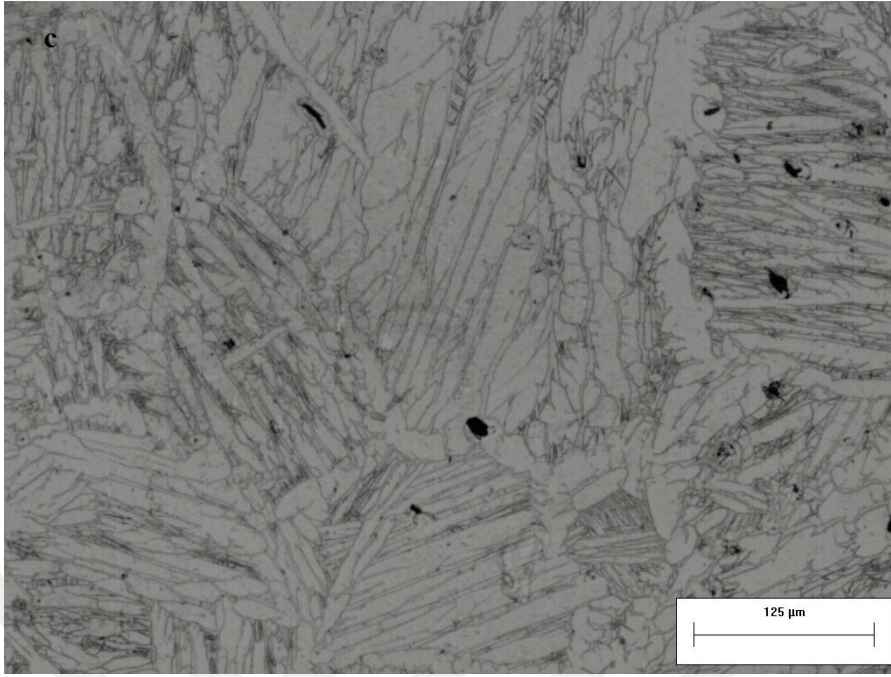
Şekil 25: 1300 °C (c), 1400 °C (d) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop görüntüleri



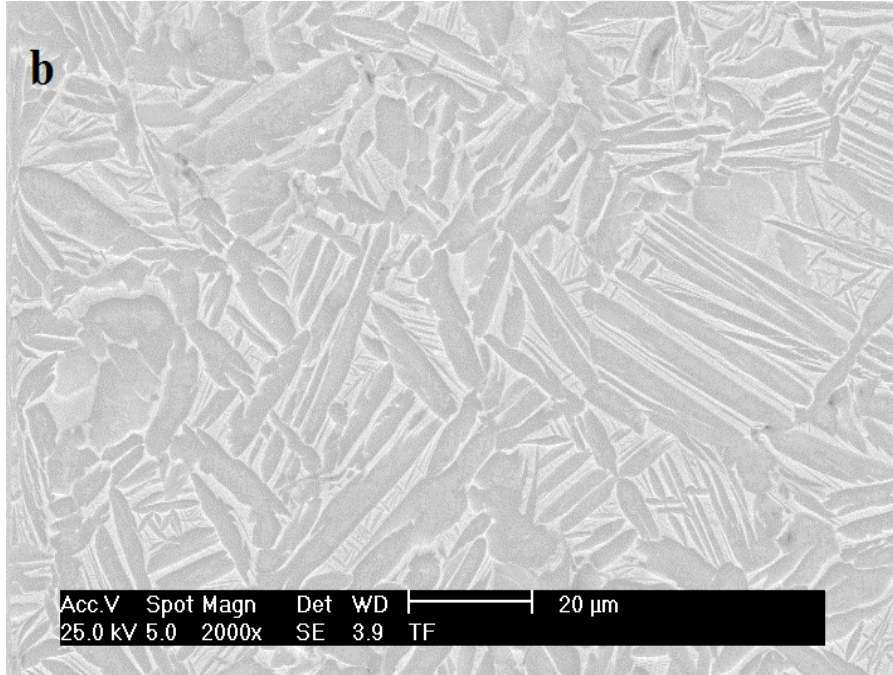
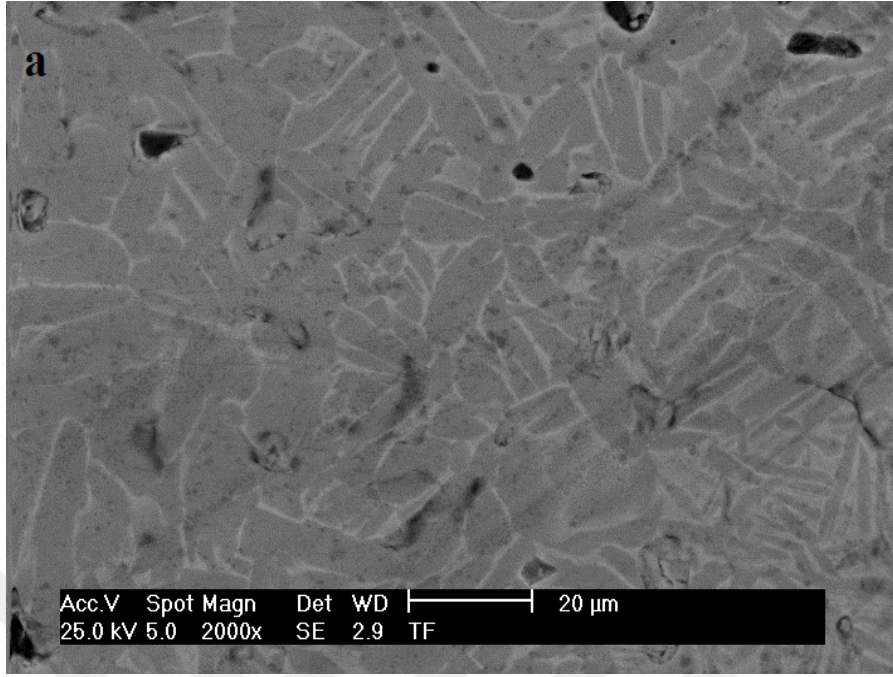
Şekil 26: 1500 °C (e) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin optik mikroskop görüntüleri



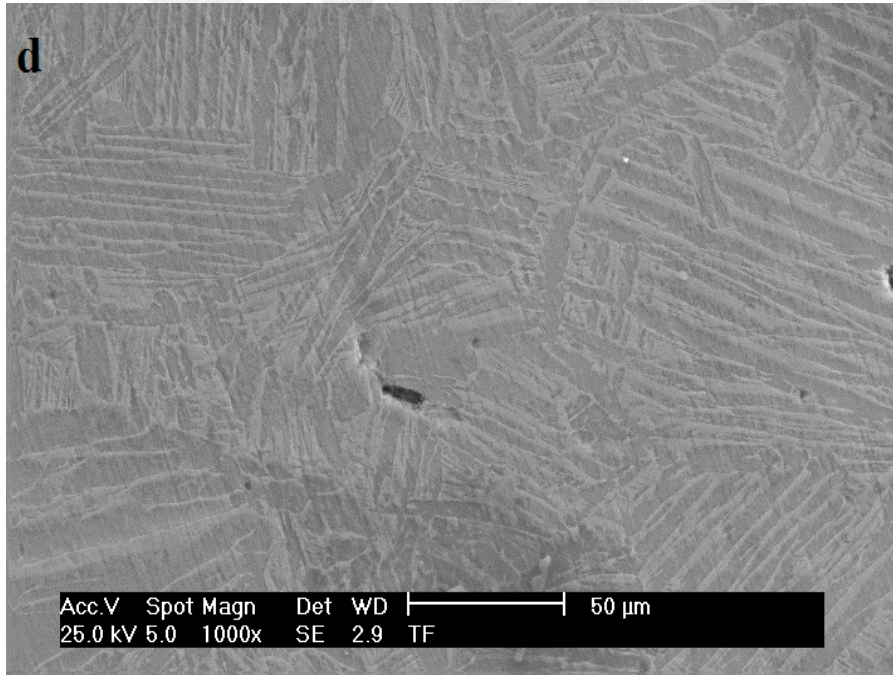
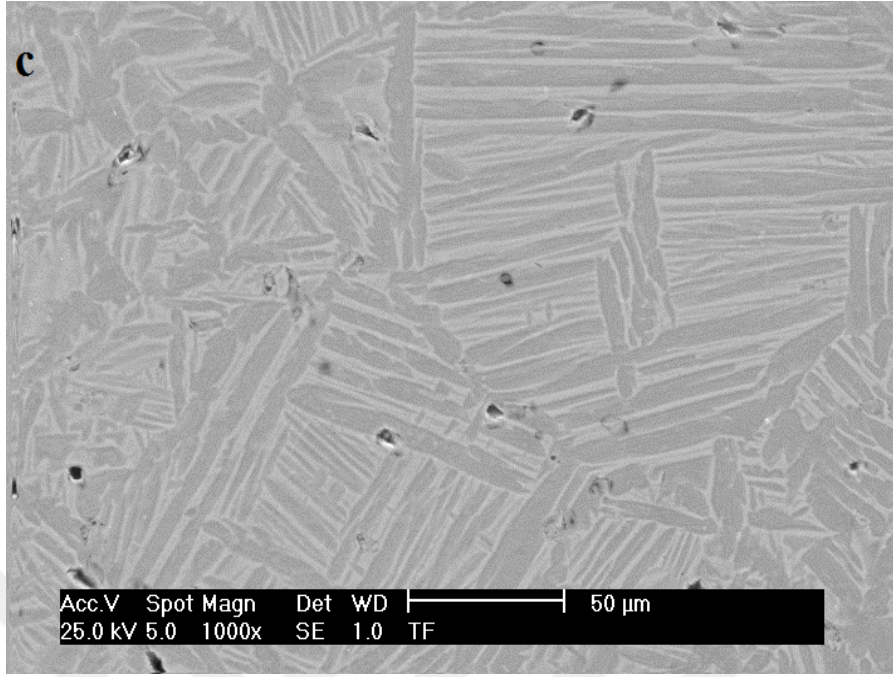
Şekil 27: 1500 °C'de 1 saat (a) ve 2 saat (b) sinterlenen numunelerin optik mikroskop görüntüleri



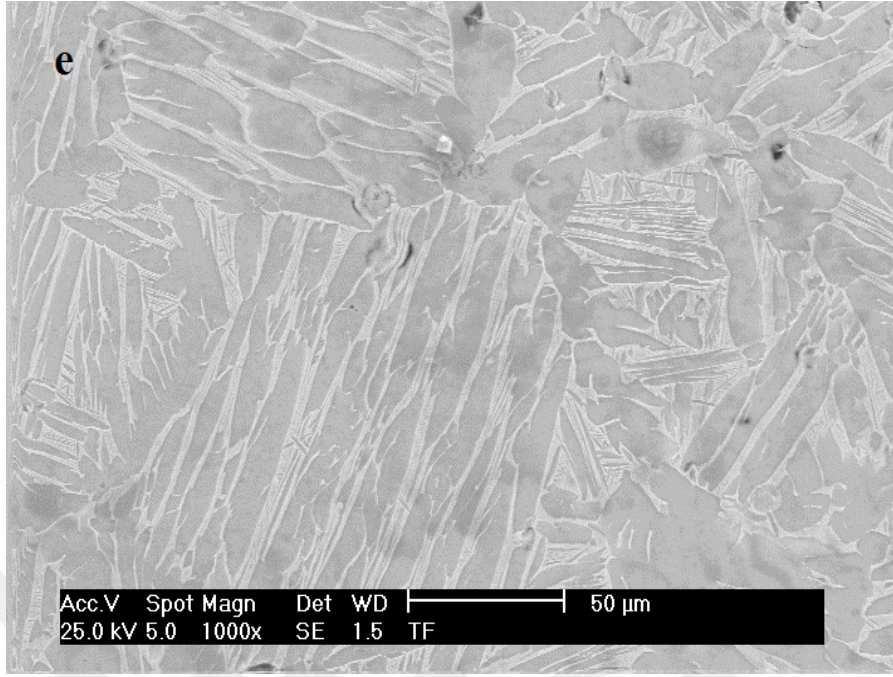
Şekil 28: 1500 °C' de 3 saat sinterlenen numunenin optik mikroskop görüntüleri



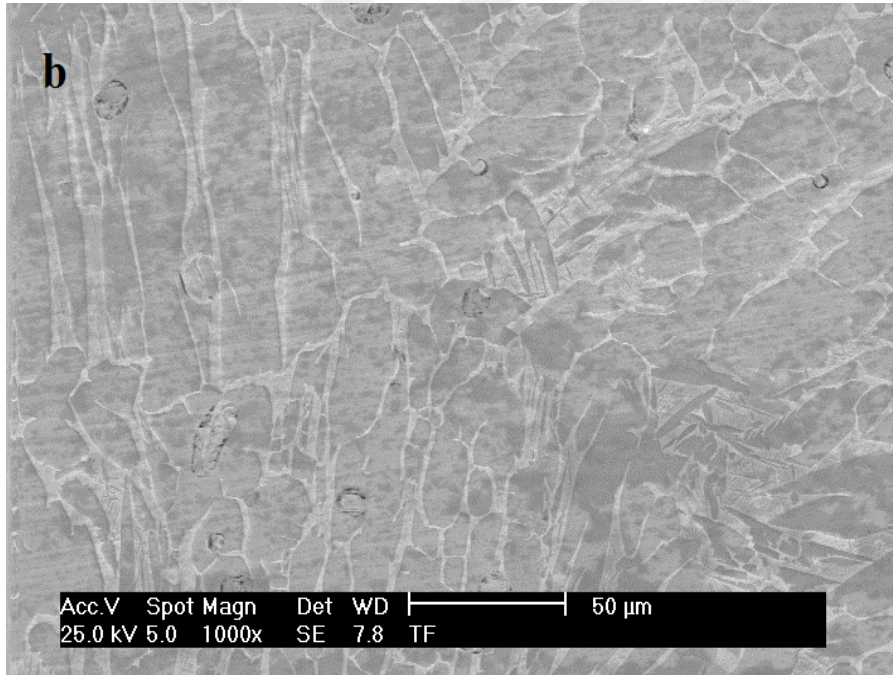
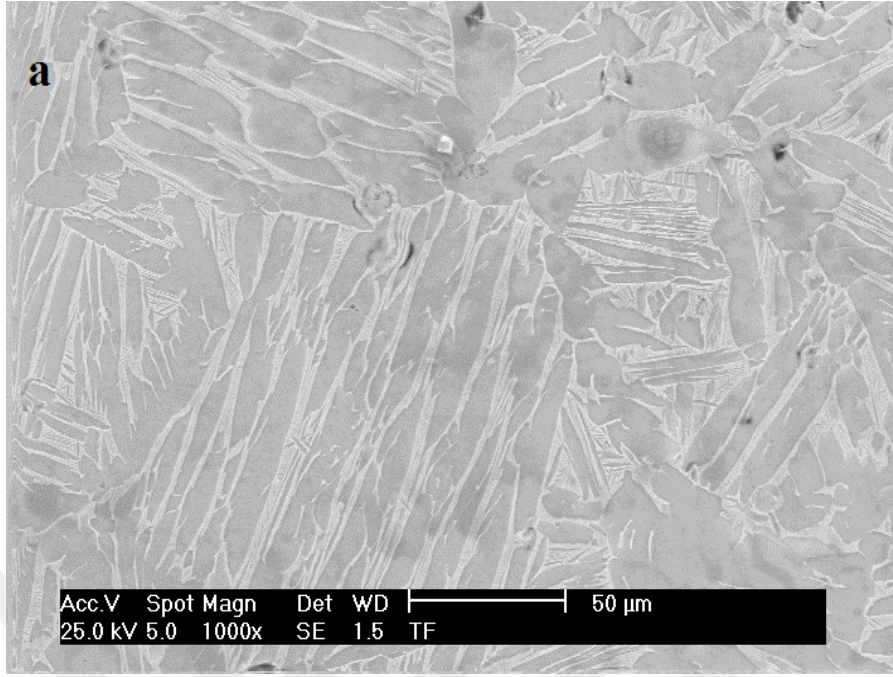
Şekil 29: 1100 °C (a), 1200 °C (b) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri



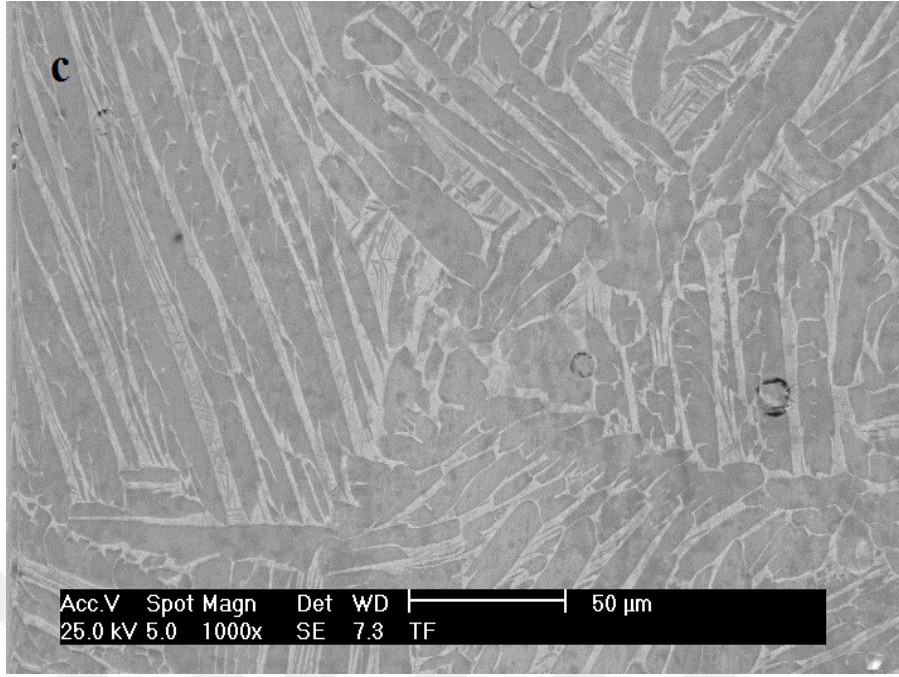
Şekil 30: 1300 °C (c), 1400 °C (d) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri



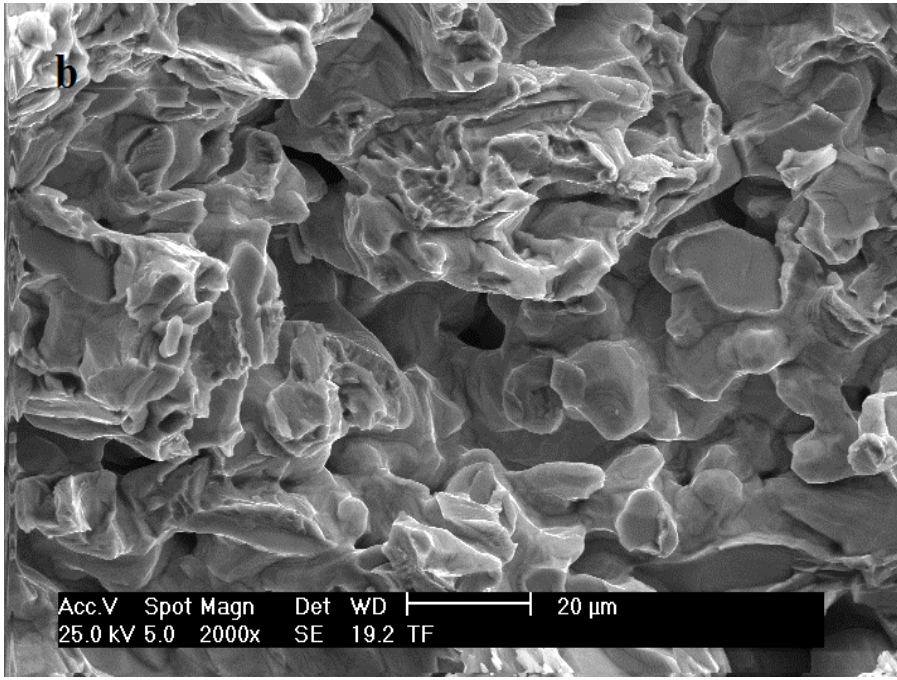
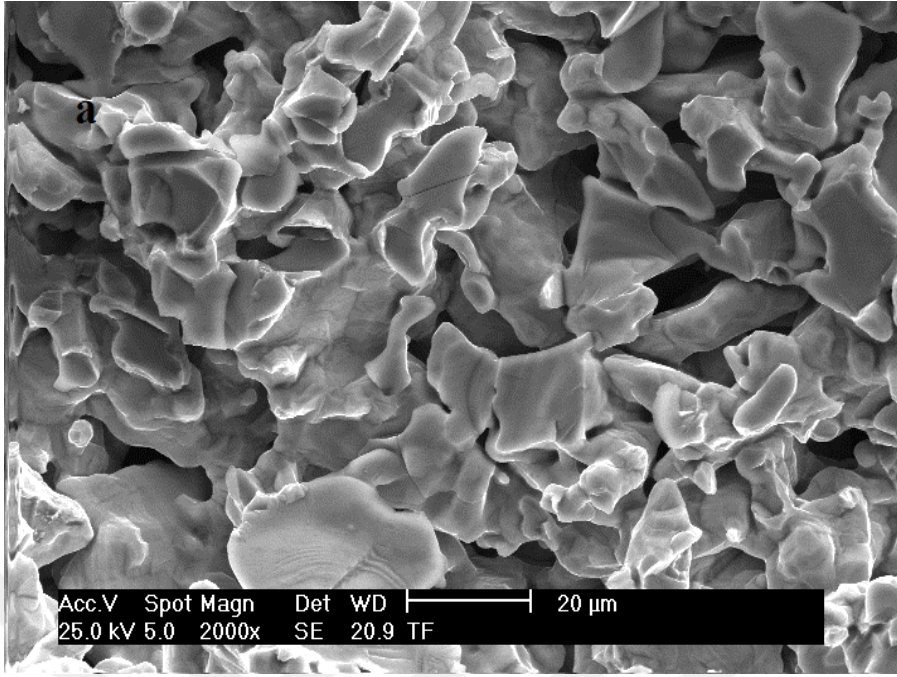
Şekil 31: 1500 °C (e) sıcaklıklarında 1 saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri



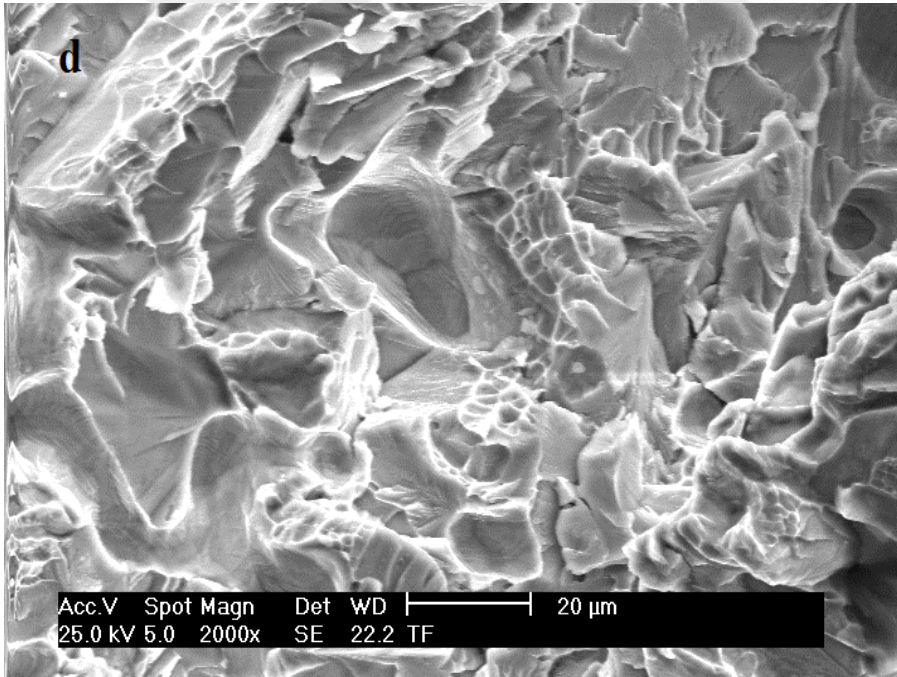
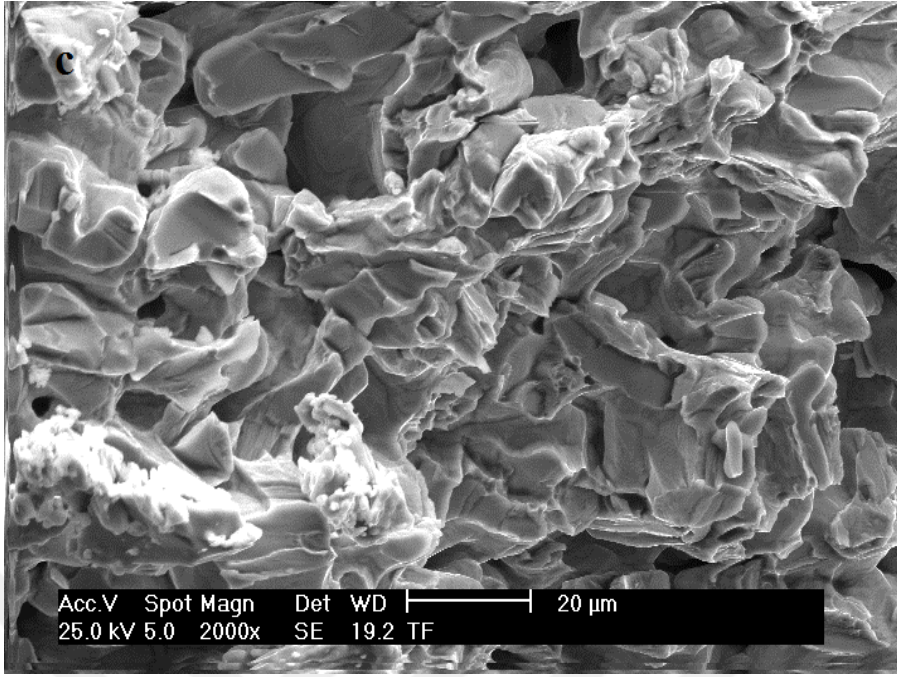
Şekil 32: 1500 °C'de 1 saat (a) ve 2 saat (b) sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri



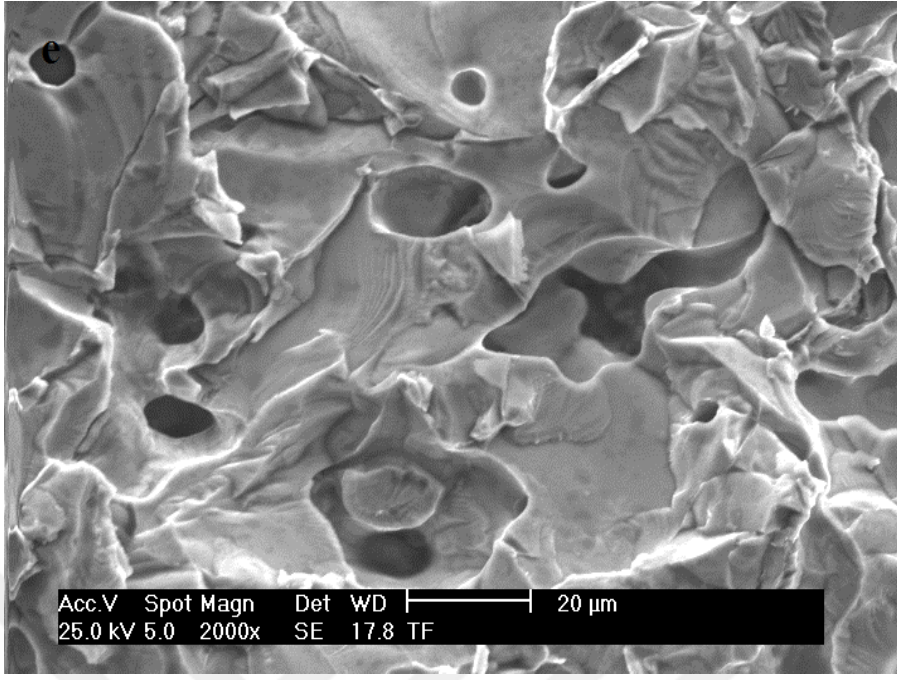
Şekil 33: 1500 °C'de 3 (c) saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri



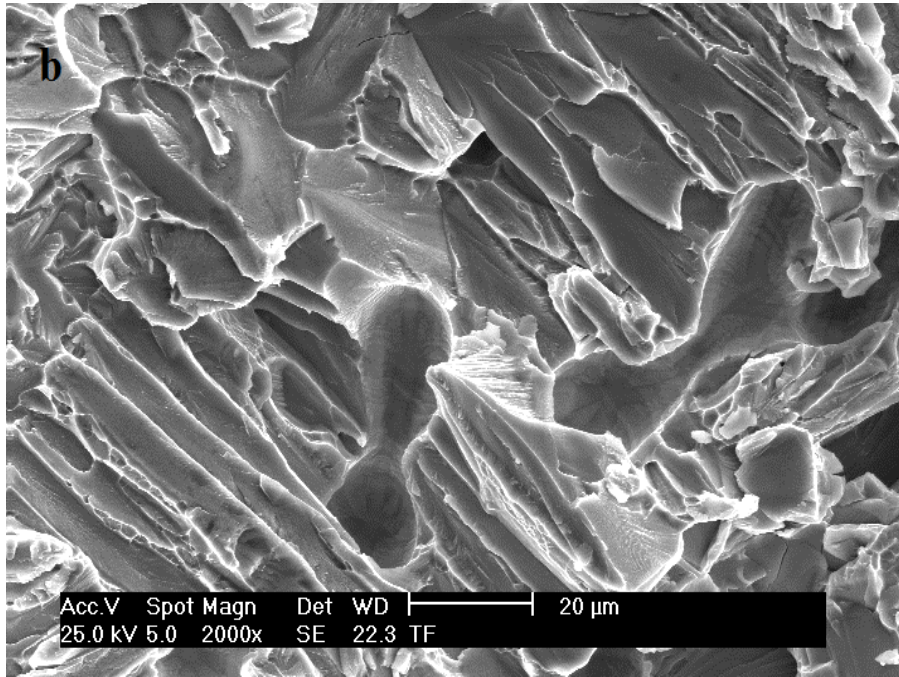
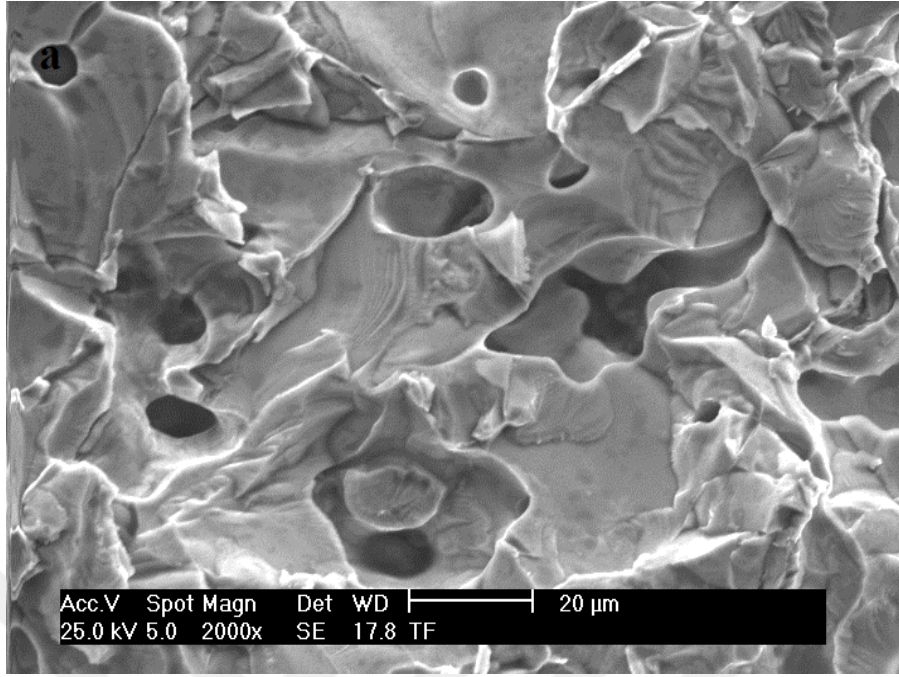
Şekil 34: 1100 °C'de (a) ve 1200 °C'de (b) 1 saat sinterlenen numuneden alınan kırık yüzey görüntüleri



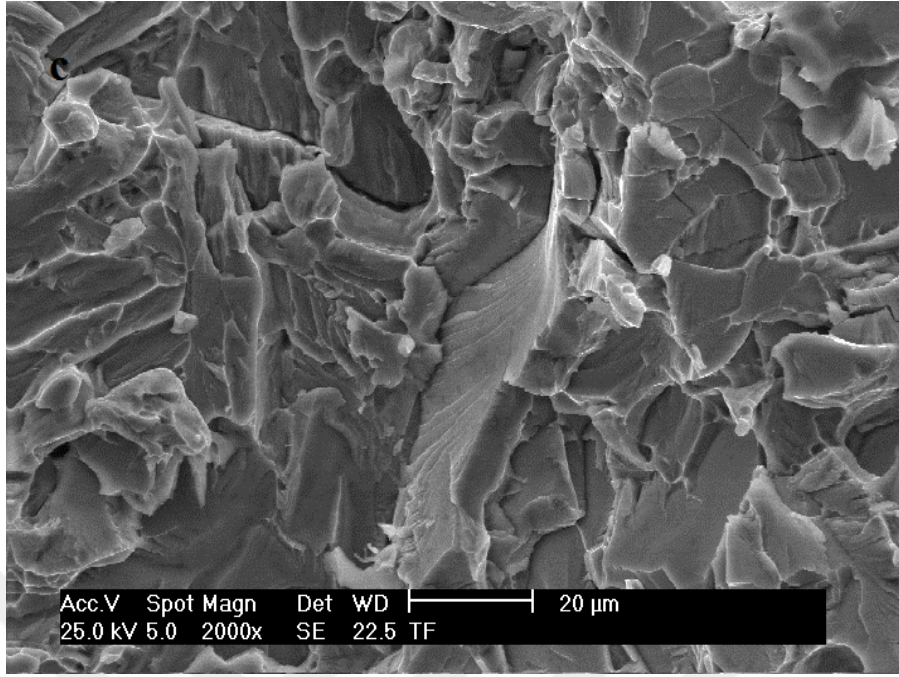
Şekil 35: 1300 °C'de (c) ve 1400 °C'de (d)1 saat sinterlenen numuneden alınan kırık yüzey görüntüleri



Şekil 36: 1500 °C'de (e) 1 saat sinterlenen numuneden alınan kırık yüzey görüntüleri



Şekil 37: 1500 °C'de 1 saat (a) ve 2 saat (b) sinterlenen numunlerden alınan kırık yüzey görüntüleri



Şekil 38: 1500 °C'de 3 saat (c) sinterlenen numunlerden alınan kırık yüzey görüntüleri

8. SONUÇ

Toz metalurjisi ile seri ve daha detaylı, hassas hesaplamalar gerektiren parçalar üretebilmek mümkün olmuştur. Ancak bu yöntemde teorik yoğunluk büyük bir önem taşır. Teorik yoğunluk arttıkça mühendislik özellikleri de artar. Bunun yanında, bu tip mühendislik parçalarında, bazı istisnalar dışında, porozite istenmeyen bir özelliktir. Çünkü porozite mühendislik özelliklerini düşürür çünkü porozite demek malzeme içerisinde süresiz bölge demektir. Yüksek mühendislik özelliklerinin sağlanması, porozite miktarının azaltılması ve yüksek teorik yoğunluğa sahip malzeme elde edebilmek için yüksek sıcaklıklarda ve sürede sinterleme işlemi gerçekleştirilir.

Toz enjeksiyon kalıplama yöntemi ileri teknoloji mühendislik prosesidir. Bu yöntem ile küçük ve karmaşık şekilli parçaları yüksek teorik yoğunluklu ve az poroziteli, istenilen ölçülerde, seri bir şekilde, yüksek teorik yoğunluklu ve az miktarda porozite içeren parçalar üretilmesi mümkün olmuştur. Bu yöntemde kullanılan tozlar, geleneksel toz metalurjisinden kullanılan tozlardan daha küçüktür. Bu durum ise, kalıplanabilirliği arttırdığı gibi, teorik yoğunluğu tam parçalar üretilmesini de imkan sağlar. Bu yöntem ile % 99,9 oranında teorik yoğunluğa sahip parçalar üretilebilmektedir ancak teknikte % 96 ve üzerine ulaşan değerler de tam teorik yoğunluk olarak kabul edilmektedir. Teorik yoğunluğun artırılması toz boyutunun küçülmesine, sinterleme süresinin ve sıcaklığının artırılmasına bağlıdır ve buna bağlı olarak maliyetler de artmaktadır.

Bu tez çalışmasında, Ti10Nb10Zr tozlarının toz enjeksiyon yöntemiyle üretilerek sinterleme sıcaklıklarının ve süresinin, parçaların mekanik ve mikroyapısal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Tozlar öncelikle homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra, uygun bağlayıcılar yardımıyla 175 °C' de, 45 dk boyunca vakum altında karıştırılmıştır. Bu tez çalışmasında birden fazla bağlayıcı kullanılmıştır çünkü bir kaç bağlayıcı kullanılması, malzemenin kalıplanmasından sinterlenmesine kadar şeklini muhafaza etmesine olanak sağlar.

Daha sonra bu tozlar soğutma potasına dökülür ve temiz bir spatula yardımı ile granül haline getirilir. Bu garnüller, kalıp sıcaklığı 35 °C- 40 °C kalıp sıcaklığına sahip, barel ve nozül sıcaklığı ise 175 °C olan kalıplama cihazı ile kalıplanmıştır. Kalıplama basıncı 15,5 Mpa olarak tutulurken, kalıplama süresi ise 20 sn olarak belirlenmiştir. Malzemeler, kalıplandıktan sonra bağlayıcılarından giderilmesi için heptan içerisinde 60 °C'de 8 saat boyunca bekletilmiştir. Termal bağlayıcı işlemi özeltasarlanmış bir fırında, yüksek saflıktaki argon ortamında gerçekleştirilmiştir. Ancak bu işlem öncesince numuneler Al₂O₃ ile doldurulmuş alümina içerisinde gömülerek fırın içerisine konulmuş ve bu işlem için önce 600 °C' ye daha sonra ön- sinterleme işlemi için 900 °C' ye kadar ısıtılmıştır.

Karbon ve oksijen miktarının, malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkilediği yapılan literatür çalışmalarından öğrenilmiştir. Bu sebeple sinterleme işlemi vakum ortamı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme süresi ve sinterleme sıcaklıklarının, mekanik ve mikroyapısal özelliklere etkilerinin saptanabilmesi için malzemeler önce 10 °C/ dk 'lık rampalar ile 1100 °C' ye çıkartılmış daha sonrasında ise 5 °C/ dk'lık rampalar ile sırasıyla 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C' ye çıkartılmış ve bu sıcaklıklarda 1, 2, 3, 4 saat bekletildikten sonra 10 °C/ dk'lık rampalar ile oda sıcaklığına düşürülmüştür.

En düşük sıcaklık olan 1100 °C' de ve 1 saat süren sinterleme işlemi sonucu çekme direnci 360MPa olarak, sertlik ise 95,9 HRB olarak bulunurken 1500 °C' de 1 saat süren sinterleme işlemi sonucu çekme direnci 738 Mpa olarak, sertlik ise 111,6 HRB olarak ölçülmüştür. Ancak 1500 °C' de 3 saat süren sinterleme sonucu sertlik 114,8 HRB ve çekme direnci 746 Mpa olarak belirlenmiştir..

Bu tez çalışması ile ilgili edinilen sonuçlar genel olarak aşağıdaki gibidir:

1- Toz enjeksiyon kalıplama yöntemi, Ti10Nb10Zr tozlarının üretimi için oldukça elverişlidir. Üretim şartları, malzemenin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

2- Sinterleme sıcaklığı ve süresi arttıkça malzemenin mikroyapısal ve mekanik özellikleri de değişmektedir.

3- Sinterleme sıcaklığı arttıkça teorik yoğunluk, sertlik, çekme direnci artmaktadır.

4- Toz enjeksiyon kalıplama yöntemi ile yapılan üretimlerde, üretim esnasında bulunan C, N, O gibi elementler malzemenin kirlenmesine sebep olabilmektedir.

Toz enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilen Ti10Nb10Zr alaşımların mekanik özellikleri bu tez çalışmasında incelenmiştir.İleride yapılacak çalışmalarda, üretilen bu Ti10Nb10Zr alaşımlarının korozyon dirençleri, biyouyumluluklar, ısıl işlem kondüsyonları vb. özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Cui, C., Hu, B., Zhao, L., & Liu, S. (2011). Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. *Materials & Design*, 32(3), 1684-1691.
- [2] Leyens, C., & Peters, M. (Eds.). (2003). *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [3] Ivasyshyn, O. M., & Aleksandrov, A. V. (2008). Status of the titanium production, research, and applications in the CIS. *Materials Science*, 44(3), 311-327.
- [4] Hrabe, N. W. (2010). *Characterization of cellular titanium for biomedical applications*. University of Washington.
- [5] Juodzbaly, G., Sapragoniene, M., & Wennerberg, A. (2003). New acid etched titanium dental implant surface. *Stomatologija Bal Den Maxillofac J*, 5, 101-5.
- [6] He, G., Eckert, J., Dai, Q. L., Sui, M. L., Löser, W., Hagiwara, M., & Ma, E. (2003). Nanostructured Ti-based multi-component alloys with potential for biomedical applications. *Biomaterials*, 24(28), 5115-5120.
- [7] Niinomi, M., Hattori, T., & Niwa, S. (2004). Material characteristics and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications. *DL Wise, Biomaterials in Orthopedics, Marcel Dekker Inc., New York*, 41-91.
- [8] German, R. M., & Bose, A. (1997). Injection molding of metals and ceramics, *Metal Powder Ind. Fed., New Jersey*.
- [9] German, R. M. (1993). Technological barriers and opportunities in powder injection molding. *PMI. Powder metallurgy international*, 25(4), 165-169.
- [10] German, R. M. (1990). Powder injection molding.

- [11] Ahn, S., Chung, S. T., Atre, S. V., Park, S. J., & German, R. M. (2008). Integrated filling, packing and cooling CAE analysis of powder injection moulding parts. *Powder Metallurgy*, 51(4), 318-326.
- [12] Karataş, Ç., Sarıtaş S. (2001). Effect Of Powder Hardness And Particle Size On The Densification Of Cold Isostatically Pressed Powders. *International Journal of Powder Metallurgy*, 37 (8), 39–44, 2001.
- [13] Ahn, S., Park, S. J., Lee, S., Atre, S. V., & German, R. M. (2009). Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process. *Powder Technology*, 193(2), 162-169.
- [14] Quinard, C., Barriere, T., & Gelin, J. C. (2009). Development and property identification of 316L stainless steel feedstock for PIM and μ PIM. *Powder Technology*, 190(1-2), 123-128.
- [15] Thian, E. S., Loh, N. H., Khor, K. A., & Tor, S. B. (2001). Effects of debinding parameters on powder injection molded Ti-6Al-4V/HA composite parts. *Advanced Powder Technology*, 12(3), 361-370.
- [16] Krebs, R. E. (2006). *The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide*. Greenwood Publishing Group.
- [17] Donachie, M. J. (2000). *Titanium: a technical guide*. ASM international.
- [18] Barksdale, Jelks (1968). Titanium. *The Encyclopedia of the Chemical Elements*, Skokie, Ill.: Reinhold Book Corporation, 732–738.
- [19] Seong, S., Younossi, O., & Goldsmith, B. W. (2009). *Titanium: industrial base, price trends, and technology initiatives*. Rand Corporation.

[20] Kraft, Edwin H. (2004). Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies: A Study Performed for U.S. Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory. *EHK Technologies*. Vancouver, Wash.

[21] Gerdemann, S. J. (2001). Titanium process technologies. *Advanced materials & processes*, 159(DOE/ARC-2002-007).

[22] Cariola, M. (1999). A high-potential sector: titanium metal: Oligopolistic policies and technological constraints as main limits to its development. *Resources Policy*, 25(3), 151-159.

[23] Beazley, T. M. (1998). Events and trends in metal and minerals commodities. *JOM*, 50(4), 40-43.

[24] ASM Metals Handbook, 9. Edition, Volume 3 Properties and Selection : Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals Titanium and Titanium Alloys, 352

[25] ASM Metals Handbook, 8. Edition, Volume 7 Atlas of Microstructures of Industrial Alloy, Microstructure of Titanium and Titanium Alloys, 321.

[26] DeGarmo, E. P., Black, J. T., Kohser, R. A., & Klamecki, B. E. (1997). *Materials and process in manufacturing*. Upper Saddle River: Prentice Hall.

[27] Tanrıöver, K. ve Taşçı, A. (1997). Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlemi. *Makine Magazin*, 58

[28] Brooks, C. R., & Brooks, C. R. (1982). *Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys* (Vol. 4). Ohio: American Society for metals.

- [29] Lütjering, G. E. R. D. (1998). Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1-2), 32-45.
- [30] Ezugwu, E. O., & Wang, Z. M. (1997). Titanium alloys and their machinability—a review. *Journal of materials processing technology*, 68(3), 262-274.
- [31] Askeland, D.R., (1994). The Science and Engineering of Materials, VNR International, USA.
- [32] Gülsoy, H. Ö. (2003) Toz Enjeksiyon Kalıplama Metodu ile Üretilmiş 17-4 PH Paslanmaz Çelik Parçalara Yapılan İki Tip Bor İlavesinin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi. *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [33] Özgün, Ö. (2012) Nikel Esaslı Süperalaşım Malzemelerin Toz Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
- [34] Liu, Z. Y., Loh, N. H., Tor, S. B., & Khor, K. A. (2002). Characterization of powder injection molding feedstock. *Materials characterization*, 49(4), 313-320.
- [35] Suri, P., Atre, S. V., German, R. M., & de Souza, J. P. (2003). Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock. *Materials Science and Engineering: A*, 356(1-2), 337-344.
- [36] Shah, S. J. (1988) Injection Molding and Rheology of Powder Metal-Filled Compounds for Metal Injection Molding, University of Lowell, Lowell, ABD.

[37] Dalkılınç, M. (2001) Toz Enjeksiyon Kalıplama ile Üretilmiş 17-4 Çökeltiyle Sertleştirilmiş Paslanmaz Çelik Gaz ve Su Atomize Toz Parçalarının Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.

[38] Angermann, H. H., Yang, F. K., & Van der Biest, O. (1992). Removal of low molecular weight components during thermal debinding of powder compacts. *Journal of materials science*, 27(9), 2534-2538.

[39] German, R. M. (2007) Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri (Çeviri), *Türk Toz Metalurjisi Derneği*, Ankara, Türkiye.

[40] German, R. M. (2014) Sinterleme Teorisi ve Uygulamaları (Çeviri), *Nobel Akademik Yayıncılık*, İstanbul, Türkiye.

[41] Wu, Y., Wang, R., Kwon, Y. S., Park, S. J., & German, R. M. (2006). Injection molding of HDH titanium powder. *International Journal of Powder Metallurgy*, 42(3), 59-66.

[42] Shibo, G., Xuanhui, Q., Xinbo, H., Ting, Z., & Bohua, D. (2006). Powder injection molding of Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 173(3), 310-314.

[43] Ergul E, Gulsoy HO, Gunay V (2009) Effect of sintering parameters on mechanical properties of injection moulded Ti-6Al-4V alloys. *Powder Metallurgy*, 52: 65-71.

[44] German, R. M., & Bose, A. (1997). Injection molding of metals and ceramics, *Metal Powder Ind. Fed., New Jersey*.

[45] Zhao, D., Chang, K., Ebel, T., Qian, M., Willumeit, R., Yan, M., & Pyczak, F. (2013). Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti–Nb binary alloys as biomedical material. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 28, 171-182.

[46] Gerling, R., & Schimansky, F. P. (2002). Prospects for metal injection moulding using a gamma titanium aluminide based alloy powder. *Materials Science and Engineering: A*, 329, 45-49.



ÖZGEÇMİŞ

Adı- Soyadı

Işıl YEMİŞCİ YILDIRIM

Doğum Yeri ve Tarihi

İstanbul- 29 Nisan 1990

Yabancı Dil

İngilizce

Eğitim

İstanbul Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği- 2013

Yunus Emre Süper Lisesi, Matematik Fen- 2008

Bilimsel Eserler

2. Yemişçi, I., Gulsoy, H. O., Mutlu, O., & Gulsoy, N. (2016). Powder Injection Molded of Ti10Nb10Zr Alloy for Bio-applications: Electrochemical Properties and Biocompatibility. In *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings* (pp. 1-6). The European Powder Metallurgy Association.

1. Yemisci, I., & Gulsoy, H. O. (2016). Microstructural Evolution and Mechanical Properties of β -type Ti10Nb10Zr Alloy Produced by Metal Injection Molding. In *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings* (pp. 1-6). The European Powder Metallurgy Association.

Proje ve Çalışmalar

"Ti10Nb10Zr Alaşımların Toz Enjeksiyon Kalıplama Metodu Kullanılarak Üretilmesi Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi", Marmara Üniversitesi BABKO Projesi