T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN TİTANYUM ESASLI MALZEMENİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

HUSAIN RAJAB HUSAIN HRAAM

DOKTORA TEZİ

DOÇ. DR. SERKAN ISLAK

MART - 2021
KASTAMONU

TEZ ONAYI

Husain Rajab Husain HRAAM tarafından hazırlanan "**Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretilen Titanyum Esaslı Malzemenin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı **26.03.2021** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Serkan ISLAK Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ Fırat Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Soner BUYTOZ Fırat Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Özkan ESKİ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Mehmet AKKAŞ Kastamonu Üniversitesi	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Prof. Dr. İzzet ŞENER .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Husain Rajab Husain HRAAM

ÖZET

DOKTORA TEZİ

TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN TİTANYUM ESASLI MALZEMENİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

HUSAIN RAJAB HUSAIN HRAAM

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN: DOÇ. DR. SERKAN ISLAK

Son yıllarda toz metalürjisi yöntemi ile üretilen titanyum-bakır esaslı malzemeler gelişmiş mekanik özellikler ve biyouyumluluk sergileme potansiyelleri nedeniyle önemli bir popüleriteye sahiptir. Bu tez çalışmasında Ti-Cu esaslı alaşımlar hem reaktif ergiyik infiltrasyon hem de sıvı faz sinterleme tekniklerinin eş zamanlı uygulanmasıyla üretilmiştir. Reaktif ergiyik infiltrasyon tekniğini uygulamak için titanyum içerisine gözenek oluşturucu malzeme olarak ağırlıkça %10, %15 ve %20 oranlarında stearik asit ilavesi yapılmıştır. Reaktif ergiyik emdirme tekniğiyle üretilen malzeme tabakasının esas malzemeye uyumunu sağlamak için, bu tabakanın alt kısmına titanyum içerisine ağırlıkça %10, %15 ve %20 bakır ilavesi yapılmıştır. Daha sonra reaktif ergiyik infiltrasyon yapılacak tabakanın üstüne bakır tozu konularak soğuk preste tabakalı olarak üretilmiştir. Soğuk preslenen numuneler 1100 ºC ve 1200 ºC'de sinterleme sıcaklıklarına tabi tutularak ergiyik haldeki bakırın titanyum taneleri arasına, doğal gözeneklere ve stearik asitin buharlaşmasıyla oluşan gözeneklere sızması sağlanmıştır. Bu şekilde reaktif ergiyik infiltrasyon ve sıvı faz sinterleme işlemleri aynı anda gerçekleştirilmiş olur. Literatürde bu şekildeki bir üretim sürecini içeren çalışmaya rastlanmamıştır veya tespit edilememiştir. Numunelerin mikroyapı ve faz oluşumu tespiti için optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını difraksiyonu analizleri kullanılmıştır. Numunelere sertlik ve yoğunluk testleri uygulanmıştır. Numunelerin çapraz kırılma dayanımlarını belirlemek için üç noktalı eğme testi yapılmıştır. Mikroyapı sonuçlarına göre yapıda iki tip mikro yapı (ötektoid ve ötektoid üstü) oluşmuştur. Ötektoid yapı, α-Ti+Ti_2Cu oluşumundan ibarettir. Sıcaklığın ve bakır miktarının artmasıyla Ti_2Cu intermetalik fazı daha da belirginleşmiştir. Bu intermetalik fazın artması sertliğin artşına sebep olmuştur. Sinterleme sıcaklığının artması çapraz kırılma dayanımını arttırırken, bakır miktarının artması gözenek oluşumundan (doğal gözenek ve üretilen gözenek) dolayı düşüşe neden olmuştur. Kırılma yüzeyinin morfolojisine göre numunelerde gevrek transgranüler ve kısmen sünek kırılma meydana gelmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Titanyum, bakır, ergiyik infiltrasyon, sıvı faz, mekanik özellik

Mart 2021, 99 Sayfa

ABSTRACT

PH.D THESIS

INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM-BASED-MATERIAL PRODUCED BY POWDER METALLURGY TECHNIQUE

HUSAIN RAJAB HUSAIN HRAAM

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING
SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. SERKAN ISLAK

In recent years, titanium-copper based materials produced by powder metallurgy method have gained an important popularity due to their improved mechanical properties and their potential to exhibit biocompatibility. In this thesis, Ti-Cu based alloys were produced by applying both reactive melt infiltration and liquid phase sintering techniques simultaneously. In order to apply the reactive melt infiltration technique, 10%, 15% and 20% by weight of stearic acid was added into titanium as a pore forming material. In order to adapt the material layer produced by the reactive melt infiltration technique with the main material, 10%, 15% and 20% copper by weight was added into the titanium at the bottom of this layer. Later, copper powder is placed on the layer to be infiltrated with reactive melt and produced in cold press as a layer. Cold pressed specimens are subjected to sintering temperatures at 1100 ºC and 1200 °C, allowing molten copper to leak between titanium grains, natural pores and the pores formed by the evaporation of stearic acid. In this way, reactive melt infiltration and liquid phase sintering processes are performed simultaneously. No study involving such a production process has been found or detected in the literature. Optical microscope, scanning electron microscope and X-ray diffraction analyzes were used to determine the microstructure and phase formation of the samples. Hardness and density tests were applied to the samples. Three-point bending test was performed to determine the transverse rupture strength of the samples. According to the microstructure results, two types of microstructures (eutectoid and hypereutectoid) were formed in the structure. The eutectoid structure consists of the formation of α-Ti + Ti_2Cu. The Ti_2Cu intermetallic phase became more pronounced with the increase in temperature and copper content. The increase of this intermetallic phase caused an increase in hardness. While the increase in sintering temperature increased the transverse rupture strength, the increase in the amount of copper caused a decrease due to the pore formation (natural pore and produced pore). According to the morphology of the fracture surface, brittle transgranular and partially ductile fracture occurred in the samples.

KEYWORDS: Titanium, copper, melt infiltration, liquid phase, mechanical property

March 2021, 99 Page

TEŞEKKÜR

Öncelikle, tezim boyunca bana yol gösteren ve her türlü desteği ve imkânı sağlayarak değerli bilgilerini benimle paylaşan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Serkan ISLAK'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Bu süreçte gösterdikleri tüm rehberlik için tez izleme komitesi üyelerine çok teşekkür ederim; görüşleri, fikirleri ve geri bildirimleri kesinlikle benim için çok değerliydi.

Son olarak, eğitim aldığım yıllar boyunca ve bu tezi araştırırken ve yazarken bana sonsuz destek ve sürekli cesaret verdikleri için aileme çok derin şükranlarımı sunmalıyım. Onlar olmadan bu başarı mümkün olamazdı. Teşekkür ederim.

Husain Rajab Husain HRAAM

Kastamonu, 2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ... **ii**
TAAHHÜTNAME ... **iii**
ÖZET ... **iv**
ABSTRACT ... **v**
TEŞEKKÜR ... **vi**
İÇİNDEKİLER ... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ... **ix**
TABLOLAR DİZİNİ ... **xi**
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ ... **xii**
GRAFİKLER DİZİNİ ... **xiii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ... **xiv**
1. GİRİŞ ... **1**
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ ... **4**
3. TİTANYUM VE TİTANYUM ESASLI ALAŞIMLAR ... **13**
3.1 Titanyumun Genel Özellikleri ... 13
3.2 Titanyum Metalurjisi ... 15
3.2.1 Titanyumun Kristal Yapıları ... 15
3.2.2 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması ... 16
3.2.3 Alaşım Elementlerinin Etkileri ... 17
3.2.4 Titanyum Alaşımlarının Mikroyapısı ... 20
3.2.5 Titanyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri ... 21
4. TOZ METALURJİ İLE ÜRETİM ... **22**
4.1 Toz Metalurjisine Giriş ... 22
4.2 Titanyumun Toz Metalurjisi ... 23
4.3 Toz Metalurjisinde İşleme ... 27
4.3.1 Tozların Harmanlanması ve Karıştırılması ... 27
4.3.2 Geleneksel Sıkıştırma İşlemi ... 29
4.3.3 Konsolidasyon – Sinterleme İşlemi ... 30
4.3.3.1 Katı hal sinterleme ... 33
4.3.3.2 Sıvı faz sinterleme ... 34
5. ERİYİK İNFİLTRASYON TEKNİĞİ ... **36**
5.1 İnfiltrasyon Teknolojisinin Özellikleri ... 36
5.2 Preform Gözenekli Malzemeler (Gözenekli Sistem) ... 37
5.3 Eriyik İnfiltrasyon Tekniğinin Sınıflandırılması ... 39
5.3.1 Kendiliğinden İnfiltrasyon (Basınçsız İnfiltrasyon) ... 40
5.3.2 Dış Basınç Destekli (Basınçlı İnfiltrasyon) ... 45
5.3.2.1 Gaz basıncı infiltrasyonu ... 45
5.3.2.2 Basınçlı kalıp infiltrasyonu ... 46
5.3.2.3 Santrifüj infiltrasyonu ... 47
5.3.2.4 Lorentz kuvveti infiltrasyonu ... 48
5.3.2.5 Ultrasonik infiltrasyon ... 48
5.3.2.6 Sıkıştırmalı döküm infiltrasyonu ... 49
5.3.3 Alt Basınç Destekli İnfiltrasyon (Vakum İnfiltrasyon) ... 49
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ... **51**

6.1 Malzemeler ve Numune Hazırlama 52
6.1.1 Kullanılan malzemeler 52
6.1.2 Numune Hazırlama 53
6.2 Mikroyapı İncelemesi 57
6.3 Mekanik Testler 58
6.3.1 Sertlik Testi 58
6.3.2 Üç Noktalı Eğme Testi 59
6.4 Yoğunluk Ölçümleri 60
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 62
7.1 Malzeme Analizi Sonuçları 62
7.2 XRD Sonuçları 63
7.3 Mikroyapı Analizi Sonuçları 66
7.4 Sertlik Testi Sonuçları 74
7.5 Yoğunluk Sonuçları 76
7.6 Üç Noktalı Eğme Testi Sonuçları 77
8. GENEL SONUÇLAR 85
9. ÖNERİLER 87
KAYNAKLAR 88
ÖZGEÇMİŞ 98

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1 Bazı metallerin yoğunlukları 14
Şekil 3.2 Titanyum alaşımlarına kıyasla seçilen yapısal malzemelerin kullanım sıcaklığına karşı özgül mukavemeti 14
Şekil 3.3 α fazı için HSP ve β fazı için HMK kristal yapısı 16
Şekil 3.4 Titanyum alaşımını sınıflandırmak için üç boyutlu faz diyagramı 17
Şekil 3.5 Ti-Al faz diyagramı 18
Şekil 3.6 Alaşım elementlerinin titanyum alaşımlarının faz diyagramlarına etkisi ... 19
Şekil 4.1 Toz metalurjisi işleminin temel adımları 22
Şekil 4.2 Ti ürünlerinin üretimi için geleneksel eritmeli dövme ve toz metalürjisi yöntemlerinin akış şeması 25
Şekil 4.3 Sıkıştırma işlemi 30
Şekil 4.4 Sinterleme aşamalarının gösterimi 31
Şekil 4.5 Sinterleme işleminin şematik diyagramı 32
Şekil 5.1 Metal matris kompozitlerin üretimi için infiltrasyon işleminin sınıflandırılması 40
Şekil 5.2 Kendiliğinden İnfiltrasyon: (a) infiltrasyonun oluştuğu kontrollü atmosfer, (b) sıvı metalin sızması ve (c) son ürün 41
Şekil 5.3 Islatmayan sistem ve ıslatan sistemdeki temas açısını gösteren şematik çizimler 42
Şekil 5.4 Gaz basınç infiltrasyon işleminin şematik gösterimleri 45
Şekil 5.5 Basınçlı kalıp infiltrasyon işleminin şematik gösterimleri 47
Şekil 5.6 Santrifüjlü infiltrasyon işlemi 47
Şekil 5.7 Ultrasonik infiltrasyon işleminin şematik görünümleri: (a) Ultrasonik titreşimden önce ve (b) ultrasonik titreşim sonrası 48
Şekil 6.1 Ti-Cu alaşımının üretimi için deneysel akış diyagramı 51
Şekil 7.1 Saf Ti tozlarının SEM-EDS analizi 62
Şekil 7.2 Saf Cu tozlarının SEM-EDS analizi 63
Şekil 7.3 1100 ºC'de sinterlenmiş saf Ti numunesinin SEM-EDS analizi 67
Şekil 7.4 1200 ºC'de sinterlenmiş saf Ti numunesinin SEM-EDS analizi 67
Şekil 7.5 1100 ºC 'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının (%10 PFA ve Cu) SEM-EDS analizi 72
Şekil 7.6 1100 ºC 'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının (%15 PFA ve Cu) SEM-EDS analizi 72
Şekil 7.7 1200 ºC 'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının (%10 PFA ve Cu) SEM-EDS analizi 73
Şekil 7.8 1200 ºC 'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının (%15 PFA ve Cu) SEM-EDS analizi 73
Şekil 7.9 1100 ºC'de sinterlenmiş %10 PFA ve Cu katkılı numunenin üst bölgesinin SEM-EDS analizi: (a) 1000x ve (b) 5000x ve (c) EDS analizi 81
Şekil 7.10 1100 ºC'de sinterlenmiş %10 PFA ve Cu katkılı numunenin alt bölgesinin SEM-EDS analizi: (a) 1000x ve (b) 5000x ve (c) EDS analizi 82

Şekil 7.11 1200 ºC'de sinterlenmiş %10 PFA ve Cu katkılı numunenin üst bölgesinin SEM - EDS analizi: (a) 1000x ve (b) 5000x ve (c) EDS analizi..... 84

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1 Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler 32
Tablo 6.1 Ti ve Cu tozunun karakteristiği ve kimyasal bileşimi 52
Tablo 7.1 Numune yoğunlukları ve gözenek oranları 77

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Sayfa

Fotoğraf 6.1 Bilyelı öğütme makinesi 53
Fotoğraf 6.2 Toz karıştırma mikseri (Turbula) 54
Fotoğraf 6.3 Soğuk presleme cihazı 55
Fotoğraf 6.4 Numune üretiminde kullanılan kalıplar 55
Fotoğraf 6.5 Soğuk presleme sonrası sinterleme öncesi iki geometrik şekle sahip numune görüntüleri 55
Fotoğraf 6.6 Sinterleme fırını 56
Fotoğraf 6.7 Sinterleme işlemi sonrası dikdörtgen ve silindirik Ti-Cu numuneler . 56
Fotoğraf 6.8 Mikroyapı incelemesi için kullanılan cihazlar: (a) Optik mikroskop, (b) Taramalı elektron mikroskobu 57
Fotoğraf 6.9 XRD cihazı 58
Fotoğraf 6.10 Mikro sertlik cihazı 59
Fotoğraf 6.11 Üç noktalı eğme testi düzeneği 60
Fotoğraf 6.12 Yoğunluk ölçümünde kullanılan yoğunluk kitli hassas terazi 61
Fotoğraf 7.1 %10 PFA ve Cu içerikli 1100 ℃'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x 68
Fotoğraf 7.2 %15 PFA ve Cu içerikli 1100 ℃'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x 68
Fotoğraf 7.3 %20 PFA ve Cu içerikli 1100 ℃'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x 69
Fotoğraf 7.4 %10 PFA ve Cu içerikli 1200 ℃'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x 69
Fotoğraf 7.5 %15 PFA ve Cu içerikli 1200 ℃'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x 70
Fotoğraf 7.6 %20 PFA ve Cu içerikli 1200 ℃'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x 70
Fotoğraf 7.7 1100 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımın SEM fotoğrafları: (a) %10 PFA ve Cu ve (b) %15 PFA ve Cu 71
Fotoğraf 7.8 1200 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımın SEM fotoğrafları: (a) %10 PFA ve Cu ve (b) %15 PFA ve Cu 71
Fotoğraf 7.9 Ergiyik infiltrasyon bölgesinde Ti_2Cu intermetalik faz partiküllerinin bulunması sebebiyle oluşan ize karşı sertlik değişimi (a noktası en üst ve d noktası bölgenin en alt kısmındadır.) 76
Fotoğraf 7.10 1100 ºC'de sinterlenmiş saf Ti numunesinin kırık yüzeylerin SEM fotoğrafları: (a) 1000x ve (b) 5000x 79
Fotoğraf 7.11 1200 ºC'de sinterlenmiş saf Ti numunesinin kırık yüzeylerin SEM fotoğrafları: (a) 1000x ve (b) 5000x 79
Fotoğraf 7.12 1100 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımın kırık yüzeylerin makro fotoları: (a) %10 PFA ve Cu, (b) %15 PFA ve Cu ve (c) %20 PFA ve Cu 80
Fotoğraf 7.13 1200 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımın kırık yüzeylerin makro fotoları: (a) %10 PFA ve Cu, (b) %15 PFA ve Cu ve (c) %20 PFA ve Cu 83

GRAFİKLER DİZİNİ

Sayfa

Grafik 7.1 1100 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının ve Ti'nin XRD desenleri... 64
Grafik 7.2 1200 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının ve Ti'nin XRD desenleri... 64
Grafik 7.3 Ti-Cu ikili faz diyagramı (Murray, 1983)..... 65
Grafik 7.4 1100 °C'de eriyik infiltrasyon ve sıvı faz sinterleme yapılmış numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri 74
Grafik 7.5 1200 °C'de eriyik infiltrasyon ve sıvı faz sinterleme yapılmış numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri..... 75
Grafik 7.6 Sinterleme sıcaklığı ve Cu içeriğinin ÇKD üzerindeki etkisi..... 78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ρ_r	**:** Bağıl yoğunluk
ρ_s	**:** Sinterlenmiş numunenin yoğunluğu
ρ_{th}	**:** Ham malzemenin teorik yoğunluğu
ρ_i	**:** Alaşım elementinin yoğunluğu
x_i	**:** Alaşımda bulunan ayrı alaşım elementinin kütle oranı

Kısaltmalar

ÇKD	**:** Çapraz kırılma dayanımı
HMK	**:** Hacim merkezli kübik
HSP	**:** Hegzagonal sıkı paket
MMK	**:** Metal matrisli kompozit
PFA	**:** Gözenek yapıcı madde
SFS	**:** Sıvı faz sinterleme
SSFS	**:** Süper katılaşmış sıvı faz sinterleme
TM	**:** Toz metalurjisi

1. GİRİŞ

Son yıllarda, titanyum ve titanyum esaslı alaşımlar üzerine yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları büyük ilgi görmektedir. Bu malzemelerin potansiyel uygulamaları arasında; gelişmiş tahrik sistemleri, enerji dönüştürme cihazları ve diğer yüksek sıcaklık yapılarında kullanılan bileşenler yer almaktadır. Benzersiz özelliklerinin eşsiz şekilde bir araya getirilmesiyle titanyum esaslı malzemeler çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyum ve alaşımlarında olağan olan yüksek mukavemet, düşük ağırlık oranı ve olağanüstü korozyon direnci havacılık, otomotiv, kimya ve diğer büyük endüstrilerde yüksek düzeyde güvenilir performans gerektiren çok çeşitli başarılı uygulamaları beraberinde getirmiştir. Mühendislik uygulamalarının çoğunda daha ağır, daha az dayanıklı malzemelerin yerini titanyum almıştır. Titanyumdan elde edilen özelliklerle geliştirilen tasarımlar ile genellikle güvenilir, ekonomik ve daha dayanıklı sistemler ve bileşenler üretilir (Ahmed vd., 2014). Ancak, esas olarak yüksek erime sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklardaki yüksek kimyasal reaktifliğinden dolayı, işlenmesi daha zor olan metallerden biri olarak kabul edilir. Füzyon sıcaklığının yüksek reaktivitesini azaltmak bu zorlukların üstesinden gelmenin muhtemel yollarından biridir (Kikuchi vd., 2001).

Metallerin özellikleri, temel olarak kristal kafeste atomların metalik bağla bağlanmasına dayanır. Kafeste bulunan serbest ve hareketli valans elektronlar sayesinde metaller elektriksel iletkenliğe sahip olurken, alaşımlama yoluyla metalin dayanımında artışlar meydana gelir (Leyens ve Peters, 2003). Sıcaklığa bağlı olarak titanyum farklı iki ana yapıya kristalize olur ve bu da mikroyapıların çeşitli kombinasyonlarını tasarlama olanağı sunmakta ve böylece Ti'nin mekanik özelliklerinin ayarlanmasını mümkün kılmaktadır. Özellikle, oda sıcaklığında, Ti atomları, alfa (α) Ti olarak bilinen hegzagonal sıkı paketli bir yapı (HSP) içinde kendilerini yerleştirirler. Bunun aksine, sıcaklık arttırıldığında ve kritik faz dönüşümü geçildiğinde Ti, beta (β) Ti olarak bilinen hacim merkezli kübik yapıya (HMK) dönüşür. Kritik sıcaklığa geçiş sıcaklığı denir ve saf Ti durumunda 882 ±2 °C değerine eşittir. Ancak, her bir modifikasyon yalnızca belirli sıcaklık aralıklarında kararlıdır. Bir kristal yapıdan diğerine tam bir dönüşüm allotropik dönüşüm olarak bilinir

(Leyens ve Peters, 2003). Titanyuma eklenen alaşım elementleri 882 ±2 ℃ geçiş sıcaklığı üzerindeki kontrolüne göre nötr, α ve β dengeleyicileri olarak sınıflandırılırlar. α dengeleyici elementleri α fazını yüksek sıcaklıklara arttırırken, diğer taraftan β dengeleyicileri β faz alanını daha düşük sıcaklıklara taşırlar. β dengeleyicileri durumunda, ötektik faz dönüşümü yoluyla intermetalik fazların oluşumunu artırıp artırmadığına bağlı olarak izomorf ve ötektik olarak ayrılır. Saf Ti'a eklenen alaşım elementlerinin birleşimine bağlı olarak, fazın biri veya diğeri nispi miktarda oda sıcaklığında elde edilebilir. Genellikle, titanyum alaşımları üç tür mikroyapı sergiler: α, α+β ve β alaşımları (Ahmed vd., 2014). Düşük yoğunluğu, iyi korozyon direnci, yüksek ısıl ve elektriksel iletkenliği ve yüksek sönümleme kapasitesi nedeniyle bakır (Cu) oldukça ilgi çekicidir. Ti esaslı alaşım ile Cu kombinasyonu Ti-Cu ikili alaşımları olarak bilinen bir malzeme grubunu verir. Bundan başka, diğer metalik sistemler için, Ti-esaslı alaşımların mekanik özellikleri Cu içeriğini değiştirilmesi ve sonraki ısıl işlemlerin eklenmesiyle kontrol edilebilir (Takada ve Okuno, 2005; Yao vd., 2009).

Yüksek maliyetler Ti'nin yaygın kullanımı için en önemli sınırlayıcı faktörlerdir. Daha ucuz alaşım elementlerinin kullanılmasının yanı sıra alternatif üretim tekniklerinin kullanımı ile Ti alaşımları için maliyet düşüşü sağlanabilir (Alshammari vd., 2018). Ti-Cu ikili alaşımlarının denge faz diyagramı şunu göstermektedir, %3'ten daha fazla bakır elementinin titanyum alaşımına eklenmesi Ti_2Cu fazı oluşturan ve malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirebilen bir iğnemsi yapısı oluşturan iki faza sahip olduğunu gösterir (Javadhesari vd., 2020; Xu vd., 2020).

Bakır içeriğine bağlı olarak, Ti-Cu alaşımları, ötektoid, ötektoid üstü ve ötektoid altı mikroyapılar gibi farklı mikroyapılar gösterebilir ve bu da Ti_2Cu çökelme oranı ve dağılımını kontrol ederek Ti-Cu alaşımlarının mekanik davranışlarının ayarlanmasına olanak sağlar (Paul vd., 2020; Bohórquez vd., 2020). Ti alaşımlarının mekanik davranışı alaşım elementlerinin mikroyapı özelliklerine ve türüne bağlıdır. α-Ti ile ötektoid yapıyı oluşturan ara faz, malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirebilen Ti_2Cu fazı olarak tanımlanmıştır. Cu içeriğinin artmasıyla, Ti alaşımındaki intermetalik Ti_2Cu fazı çökelmesi artar.

Ti-Cu esaslı alaşımlarını üretmek için karıştırma döküm/vorteks yöntemi, toz metalürjisi, infiltrasyon gibi birçok üretim tekniği kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ötektoidik ve ötektoid üstü olmak üzere iki tipik mikroyapıyı elde etmek için Ti-Cu esaslı alaşımlar toz metalürjisi yöntemlerinden olan eriyik infiltrasyon ve sıvı faz sinterleme teknikleri 1100 ºC ve 1200 ºC kullanılarak üretilmiştir. Üretilen malzemelerin mikroyapı ve mekanik özellikleri deneysel olarak araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

Titanyum ve titanyum esaslı alaşımlar yüksek mukavemet/ağırlık oranına ve mükemmel korozyon ve metalik malzemeler arasında olağanüstü biyouyumluluğa sahiptir. Bu yüzden havacılık, kimya, biyomedikal ve diğer önemli alanlar için ideal malzeme grubunda yer almaktadır (Luo vd., 2012; Akbarpour ve Javadhesari, 2017; Liu vd., 2019; Wang vd., 2019; Alshammari vd., 2020).

Titanyumu çeşitli elementlerle alaşımlamak için kullanılan yöntemlerin biri de korozyon direncinin daha da artırılması gibi özelliklerden bazılarının geliştirilmesi ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için uygulanabilir. Bunun nedeni, Ti alaşımlarının özellikleri ilgili fazları/kristal yapıları ile ilişkili olmasıdır, öyle ki bazı alaşım elementlerinin eklenmesi belirli fazları kararlı hale getirebilir. Bu nedenle, mekanik ve diğer özellikleri geliştirmek için titanyumu alaşım haline getirmek bir strateji olabilir. Genel olarak, alaşım "bir metal ile metalik bağlanma karakteri bulunan diğer metal(ler)in karışımı" olarak tanımlanabilir. Malzemeyi iyileştirmek için titanyumda gümüş (Ag), alüminyum (Al), bakır (Cu), demir (Fe), vanadyum (V) ve çinko (Zn) gibi birçok deneme yapılmıştır (Liu vd., 2017).

Ticari olarak saf titanyum, mükemmel biyouyumluluk ve tutarlı mekanik özellikleri nedeniyle oldukça popüler bir malzemedir. Titanyum ve alaşımlarının mühendislik uygulamalarında kullanmanın en büyük dezavantajı, diğer malzemelerle yapılan ürüne kıyasla nihai ürünün yüksek maliyetli olması nedeniyle sınırlı olmalarıdır. Zayıf işlenebilirlik, yüksek erime noktası, atmosfer koşullarında yüksek reaktivite ve düşük ısıl iletkenlik nedeniyle, titanyum ve alaşımlarının maliyeti çoğunlukla karmaşık süreçler ve üretim tekniklerinden kaynaklanmaktadır (Ramaswamy vd., 2016; Kikuchi vd., 2003).

Xu vd. (2020), Ti-Cu esaslı alaımların mekanik ve aşınma özelliklerine bakır ilavesinin etkisini incelemişlerdir. Ti içerisine %2,5; %7 ve %14 Cu ilave edilmiştir. Cu miktarının artmasıyla Ti_2Cu intermetalik fazının daha fazla yapıda oluştuğu tespit edilmiştir. Bu fazın artmasıyla malzemenin dayanımında artış, sürtünme katsayısında da azalma meydana geldiği rapor edilmiştir.

Tsao (2020), Ti15SnxCu (x=ağ. %0 ila 2) alaşımlarının mikroyapısı, mekanik özellikleri ve işlenebilirliğini incelemiştir. Alaşım, vakumlu ark ergitme ve döküm yöntemi ile üretilmiştir. Daha sonra 1000 °C'de 2 saat çözelti haline getirilerek ve ardından suyla soğutulmuştur. Isıl işlem görmüş durum ve Cu içeriği kontrol edilerek, en yüksek eğilme mukavemeti ve modülü, üç noktalı eğme testi yapılarak elde edilmiştir. Artışların başlıca nedeni, ince tane boyutlu kristalitlerin oluşumunun ve nano-Ti_2Cu çökelti fazının mukavemetlendirme etkilerinden kaynaklanmıştır. Buna ek olarak, çatlak başlangıcına sebep olduğundan nano-Ti_2Cu fazının, Ti15Sn2Cu alaşımının sünekliğini azalttığı ve işlenebilirliği iyileştirdiği rapor edilmiştir.

Wang vd. (2019) Ti-Cu alaşımının mekanik özelliğinin optimizasyonunu incelemiştir. Sonuçlar α-Ti + Ti_2Cu mikroyapılı Ti-Cu alaşımlarının α-Ti + dönüşmüş β-Ti ve tam dönüşmüş mikroyapılı diğer Ti-Cu alaşımlarına kıyasla en iyi sünekliği gösterdiğini ve bu arada, artan Ti_2Cu miktarının hem katı çözelti sertleşmesi hem de çökelti sertleştirmeye neden olduğundan, Cu içeriğinin artması sünekliğin azalmasına önemli ölçüde katkıda bulunduğunu göstermiştir.

Takahashi vd. (2002) ve Ohkubo vd. (2003), titanyum alaşımının mukavemet, sertlik ve aşınma direncindeki artışın, yaşlandırma işleminden sonra çok sayıda Ti_2Cu intermetalik bileşiğin çökelmesiyle de ilişkili olduğunu bildirmişlerdir. Klasik sertleşme teorisine göre, dislokasyon hareketine karşı direncin $\tau=Gb/l$ formülü ile bulunduğu açıklanmıştır. Burada, τ dislokasyon hareketi gerilmesi, G kayma modülü, b dislokasyonun Burger vektörü ve l çökeltiler arasındaki mesafedir.

Takahashi vd. (2002) ağırlıkça %2-20 Cu içeren ikili Ti-Cu alaşımlarının mikroyapılarını ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca tüm alaşımların α-Ti fazının matrisine sahip olduklarını ve ağırlıkça %10 Cu ile alaşımlamanın matrisinde Ti_2Cu fazını indüklediğini ortaya koymuşlardır. Dahası, ağırlıkça %5 Cu içeren Ti-Cu alaşımının %6 dan fazla yeterli uzama ve yaklaşık 700 MPa gerilme mukavemeti gösterdiğini belirtmişlerdir.

Sun vd. (2008) Ti-2,5Cu alaşımında, β fazının α-Ti ve Ti_2Cu fazlarına ayrışması neticesinde, yapıdaki Ti_2Cu intermetalik fazın alaşımın sertliğini arttırdığını ifade

etmişlerdir. Ti_2Cu'nun morfolojisi ve dağılımı da Cu içeren titanyum alaşımının mekanik özelliğinde çok önemli bir rol oynar (Sun vd., 2004). Yao vd. (2009) iğnemsi Ti-2Cu parçacıklarının Ti-2,5Cu alaşımı için küresel olanlardan daha fazla sertlik artışına katkı yaptığını bildirmişlerdir.

Peng vd. (2018) Ti_2Cu/β fazlarının dislokasyon sabitleme etkisini büyük ölçüde artırdığını ve bununda Ti-6Al-4V-5Cu alaşımının mukavemetinde bir artışla sonuçlandığını bildirmiştir. Bu nedenle, Ti-Cu alaşımlarının farklı fazlarının türü, boyutu ve dağılımına göre mikroyapıların optimizasyonu büyük önem taşımaktadır.

Souza vd. (2009) soğutma hızının Ti-Cu alaşımlarının özelliklerinin üzerindeki etkisini incelemiş ve elde ettiği bulgular herhangi bir soğutma hızında ötektik tanelerin ($\alpha + Ti_2Cu$) üretilebileceğini göstermiştir. Soğutma hızı 9 °C/s'den daha büyük olduğunda, martenzit yapıdan dolayı Ti-Cu alaşımlarının sertliğinin arttığı ifade edilmiştir.

Andrade vd. (2010), ağırlıkça %0,5-10 aralığında değişen bakır içeriğine sahip döküm Ti-Cu alaşımlarının mekanik özellikleri üzerinde bileşimin etkisini araştırmışlardır. Sert metal ara fazı olan Ti_2Cu oluşumunda Cu'nun faydalı olmasından dolayı Cu içeriğinin artması ile Ti-Cu alaşımlarının sertliğinin arttığını göstermiştir.

Biyouyumluluk ve mükemmel antibakteriyel özellikler nedeniyle, Ti-Cu alaşımlarının saf Ti'ye göre önemli ölçüde daha fazla öğütülebilirlik göstermesi avantajının eklenmesiyle tribo korozyon özelliklerinin çok önemli olduğu umut vadeden biyomedikal malzemeler olduğu bildirilmiştir (Takahashi vd., 2005). Bunun nedeni Ti-Cu alaşımları 850 MPa'nın üzerinde akma dayanımına ve 900 MPa'nın üzerinde nihai çekme dayanımına sahip olmasıdır, bu değerler biyouyumlu cihazlar için Ti alaşımları arasında en yaygın kullanılan Ti-6Al-4V alaşımının değerleriyle kıyaslanabilecek seviyededir (Bao vd., 2018).

Liu vd. (2014), incelenen Ti-Cu alaşımları arasında Ti-2Cu alaşımlarının en iyi sünekliğe sahip olduğunu, buna karşın ağırlıkça %5-25 Cu içeriğine sahip Ti-Cu alaşımlarının çok daha zayıf süneklikle karakterize olduğunu bildirmiştir. Ancak, Ti-

Cu alaşımlarında Cu içeriğindeki bir artış, ince Ti_2Cu parçacıklarının oluşumundan dolayı süneklikte çok daha fazla düşüşe neden olmuştur.

Bir yandan, Ti-Cu ikili alaşımları hakkında yapılan birçok çalışma Ti_2Cu intermetalik üretiminde en yaygın yöntem olan eritme ve döküm işlemiyle üretilmesine odaklanmıştır (Kikuchi vd., 2003; Yongnan vd., 2016). Bununla birlikte, titanyumun oksijenle reaktivitesi ve malzemenin yüksek erime noktası nedeniyle Ti alaşımlarının dökümü özel hususlar ve ekipmanlar içerir (Hayama vd., 2014). Malzemelerin maliyetini arttırmasına ek olarak, bu yaklaşım buharlaşma ve istenmeyen ayrışma sorunlarını da içeren bazı olumsuzluklarda olmaktadır (Akbarpour ve Javadhesari, 2017).

Titanyum üretimi düşünüldüğünde toz metalürjisi (TM) ve dökümde bazı zorluklar yer almaktadır. Geleneksel yöntemler kullanılarak ekonomik bir şekilde üretilemeyen farklı şekil ve boyuta sahip metalik ürünlerin üretimi için tek alternatif olduklarından iki yöntem birbiriyle ilişkilidir (Alshammari vd., 2018).

Alaşım elementi ve takviye ilavesi ile üretilen ikili alaşımları ve kompozitlerin sentezlenmesi için karıştırma döküm/vorteks yöntemi, toz metalurjisi, infiltrasyon, döküm vb. gibi birçok işleme tekniği geliştirilmiştir. Bunlar arasında, infiltrasyon işlemi hacimce yüksek takviye oranına sahip metal kompozitleri üretmede yaygın şekilde kullanılmaktadır ve diğer geleneksel imalat yöntemlerine göre çok daha fazla avantaj sunmaktadır. Seramik preformun sıvı metal infiltrasyonu hacimce yüksek takviye oranına sahip çeşitli karmaşık şekilli metal matris kompozit bileşenleri üretmek için en uygun imalat yöntemidir. İnfiltrasyon, dağınık faz ilaveleri arasındaki gözenekleri dolduran erimiş bir metal matris içine seramik parçacıklar, fiberler, dokuma vb. gibi gözenekli bir preformun emdirildiği sıvı hal üretim yöntemidir (Manu vd., 2016).

İnfiltrasyon, uzun yıllardır uygulanan bir işlemdir. “Sinterlenmiş veya sinterlenmemiş bir kompaktın gözeneklerinin daha düşük erime noktasına sahip bir metal veya alaşım ile doldurulma işlemi” olarak tanımlanır. Özellikle, bakır infiltre edilmiş demir ve çelik kompaktları durumunda, temel demir matrisi veya iskeleti normalde 1095 ve

1150 °C arasında olan bakırın erime noktasını aşan bir sıcaklığa bakır alaşımı ile temas halinde ısıtılır. Teknolojik ve ekonomik hususlar eşit derecede önemli olduğundan, yüksek hızlı çelik iskeletin sıvı bakır ile infiltrasyonunun, tamamen yoğun malzemenin düşük maliyetle üretildiği uygun bir teknik olduğu kanıtlanmıştır (Madej, 2012).

İnfiltrasyon işlemi "yüksek" hacimce takviye oranı içeren metal matris kompozitlerin üretimi için en ekonomik ve çok yönlü işlemlerden biri olarak öne çıkmaktadır, burada "yüksek" ifadesi bunların kendi kendine duran bir preformda sıkıştırılmaları için takviye elemanlarının yeterli şekilde preforma sızdığı anlamına gelmektedir. Temel uygulama sınırlamaları genellikle eriyiğin takviye preformuna girmesine karşı olan olumsuz kılcal kuvvetler ve difüzyon bağlama veya toz sinterleme gibi katı-hal işlemlerine kıyasla fiber ve matris arasındaki kimyasal etkileşim için daha büyük bir eğilimdir. Bu nedenle, infiltrasyon tekniği oturmuş endüstriyel işlem olduğu düşünülen metal kompozitler sınıfından alüminyum veya bakır gibi nispeten düşük ergime derecesine sahip metal matris kompozitlerin üretimi için yaygın olarak kullanılır. Ancak, daha yüksek erime noktalı sistemler için faydası özellikle reaktif sızma süreçleri de dikkate alındığında kanıtlanmıştır. Kısmen çok çeşitli infiltrasyon süreçleri mevcuttur ve bunların çoğu kendiliğinden infiltrasyon ve basınçlı infiltrasyon kategorilerine girer. Bu iki sınıf içinde birçok çeşidi vardır ve santrifüjlü infiltrasyon, ultrasonla çalışan veya ultrason destekli infiltrasyon ve Lorenz kuvvet infiltrasyonu gibi birkaç başka infiltrasyon prosesi bunlara eklenebilir (Mortensen, 2000).

Eriyik infiltrasyonu, seramik fiber preformlar da dahil olmak üzere gözenekli gövdelere erimiş sıvının basınçsız, kılcal olarak gerçekleştirilen infiltrasyonuna dayanan yüksek yoğunluklu kompozitler yapmak için tek aşamalı bir işlemdir. Preform içindeki gözeneklerin/kanalların geometrisi işlemin kinetiği üzerinde güçlü bir etkiye sahip olmasına rağmen, eriyiğin yüzey gerilimi ve viskozitesi öncelikle infiltrasyonu belirler. İşlem, önemli ölçüde şekil ve boyut esnekliği sağlar (Bhatti ve Farries, 2000).

Metal matrisli kompozitlerin (MMK) üretimi için daha başarılı tekniklerden biri, 1983 yılında Toyota tarafından piston yapmak için ilk defa önerilmiş olan, preform denilen kumaş veya önceden düzenlenmiş fiberli yapıya sıvı metalin infiltrasyonudur. Sıklıkla,

seramik ve/veya organik bağlayıcı malzemeler fiberleri konumlarında tutmak için kullanılır. Organik malzemeler daha sonra, bir vakum, pozitif basınç veya her ikisi altında yürütülebilen metal infiltrasyonundan önce veya sırasında yakılıp uzaklaştırılır. Yaygın uygulanan nihai kompozit içindeki gözenekliliği azalttığı bilinen bir basınç infiltrasyon tekniği, sıkıştırma döküm olarak adlandırılır (URL 1, 1995).

Eriyik infiltrasyonu, reaktif olan ve olmayan işlemler olarak alt gruplara ayrılabilir. Reaktif olmayan bir işlemde, eriyik, infiltrasyon sırasında bozulmayan gözenekli matris preformuna tepki vermez. Kompozit yapma süreci oldukça basittir. Reaktif eriyik infiltrasyon işlemleri, bir dizi kompozit yapı üretmek için geniş ölçüde kullanılmıştır. Bu işlemde, eriyik, kimyasal bileşimini değiştirerek temel oluşturulmuş gözenekli matrisin bileşenleri ile yerinde reaksiyona girer. Reaktif eriyik infiltrasyon süreçleri, birçok çeşit kompozit yapı üretmek için yaygın olarak kullanılmıştır (Bhatti ve Farries, 2000).

Kopeliovich (2014), reaktif eriyik infiltrasyonunda (RMI), gözenekli bir takviye preformuna infiltre edilmiş sıvı metal ile eriyiği çevreleyen madde (katı veya gaz halinde) arasındaki kimyasal bir etkileşimin sonucu olarak matris materyallerin oluştuğunu bildirmiştir. Genellikle sıvı metal normal basınçta veya bir vakumda infiltre edilir. Eriyik, kılcal kuvvetler nedeniyle gözenekli yapıya nüfuz eder. Seramik matris kompozitleri imal etmek için RMI yöntemi, infiltre edilen metalin katılaştığı ve metalik bir matris oluşturduğu metal matris kompozitleri imal etmek için eriyik infiltrasyonuna benzer.

İnfiltrasyonla işlenmiş malzemeler, temel alaşım olarak tasarlanmış gözenekli gövdenin kullanılması nedeniyle diğer geleneksel yöntemlere göre daha izotropik mikroyapıya sahiptir. Temel alaşımda, yapı gözeneklerin (gözenekler yapay olarak oluşturulur) düzenli olarak tekdüze dağılımını sağlayan bağlayıcılarla sıkıca sarılmıştır. İnfiltrasyon sentez yönteminin geleneksel dezavantajı, eriyik yüzeyinde oksit katmanının oluşumundan kaynaklanan infiltre edilmiş metal ile bazlı alaşım yapısının preformu arasındaki zayıf ıslatılabilirliktir (Guedes vd., 2011).

Eriyik infiltrasyonu, tamamen yoğun metal matrisli kompozitlerin sentezine alternatif bir yol sunar. Kimyasal reaktivite, eriyik viskozitesi ve ıslanma açısından gerekli koşullar sağlanmalıdır. Takviye ve matris bileşenlerinin diğer özellikleri de dikkate alınmalıdır (Hillig, 1988).

Yeterli mekanik mukavemete, tekdüze gözenek dağılımına ve gözeneklilik seviyesine sahip kendi kendine yeten gözenekli matris veya gözenekli preformun sentezi, kompozitlerin infiltrasyon işleminde önemli bir adımdır. Gözenekli matris preformu için üretim yöntemlerinden biri gözenek üreten maddeler (PFA) kullanmaktır. Bir preform gözenekli matrisin özellikleri PFA tipi, yeşil presleme basıncı (kompakt basınç) ve sinterleme sıcaklığının dahil olduğu işleme parametreleri ile kontrol edilebilir (Sano vd., 2014).

Yeterli mekanik mukavemete, tekdüze gözenek dağılımına, gözenek boyutuna ve gözeneklilik seviyesine sahip gözenekli preform sisteminin sentezi, infiltrasyon işleminde yer alan önemli adımlardan biridir (Naplocha vd., 2000; Kountouras vd., 2014; Manu vd., 2016).

Polimer kopyalama teknikleri, jel döküm, süspansiyonların doğrudan köpüklenmesi ve gözenek üreten ajanların (PFA) kullanılması gözenekli seramik köpükler için önemli üretim yöntemlerinden bazılarıdır. Yapı iskelesi olarak düşünülen gözenekli preformlar, infiltrasyon tekniği ile işlenen kompozit malzemelerin temeli olarak kabul edilir. Kompozitin özellikleri, sıvı metal infiltrasyonunu kolaylaştırmak için gözenekli gövdede birbirine bağlı gözeneklerin gücüne, dağılımına, türüne ve yapısına bağlıdır. Bununla birlikte, hacimce takviye oranı ile değişen gözenekli preform matrisindeki geçirgenlik katsayısı infiltrasyonun derinliği ve hızını etkiler. Hacimce takviye oranındaki bir artış, sıvı erimiş metalin nüfuz etme kabiliyetini azaltacak şekilde gözenekli preformdaki boşlukları ve açık gözenekliliği azaltır. Gözenekli preformun mukavemeti gözenek oluşturucu içeriğin artmasından olumsuz etkilenir çünkü gözenek dağılımındaki rastgelelik ile gözeneklilik seviyesini arttırır (Manu vd., 2016).

Putyra vd. (2008) parçacıkların tane boyutunun gözeneklilik artışı ve preformun mukavemeti üzerinde büyük etkisi olduğu sonucuna varmıştır. Tane boyutundaki artış,

tane sınırları üzerindeki düşük sapma nedeniyle preformun mekanik mukavemetiyle ters orantılıdır.

Preformdaki gözeneklerin morfolojisi, sistemde daha önce kullanılan gözenek türüne ve çeşidine bağlıdır. Preformdaki bağlayıcı madde, partiküller arasında köprü oluşturarak hem yeşil gövdeye hem de sinterlenmiş gözenekli yapıya mukavemet kazandıran ikili bir rol oynar. Ayrıca seçilen bağlayıcı, infiltrasyon sırasında takviye ve erimiş metalik matris ile ara yüzey reaksiyonlarına yol açmamalıdır. Gözenekli ön kalıbın mekanik mukavemeti, temelde imalat için kullanılan bağlayıcı maddenin türüne ve çeşidine bağlıdır; ıslatılabilirliği artırmada takviye üzerine kısmi kaplama için metalik bağlayıcılar kullanılabilir (Manu vd., 2016).

Zayıf ıslatılabilirlik, intermetalik fazların oluşumuyla sonuçlanan ara yüzeyde istenmeyen reaksiyonlara yol açan infiltrasyon işlemini yavaşlatmak suretiyle infiltrasyon işlemini olumsuz etkiler. Preform içindeki sıcaklık, ıslatılabilirlik ve hacimce takviye oranının sistemdeki geçirgenlik katsayısını düzenlemektedir (Yamanaka vd., 2007).

Manu vd. (2016) infiltrasyon tekniği ile işlenen malzemelerin mekanik özelliklerinin ayrıca eriyik metalin preforma infiltre edilmesi için tercih edilen tekniğe bağlı olduğunu bildirmiştir. Basınçsız ve düşük basınçlı infiltrasyon teknikleri için mekanik özellikler, sıkıştırmalı infiltrasyon tekniğine kıyasla daha az olacaktır, çünkü bu teknikler ara yüzey reaksiyon ürünlerinin büyümesini engelleyen daha düşük infiltrasyon süresi sunar.

İnfiltrasyon süresi ayrıca metal matris kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir rol oynar. Tong vd. (2015) infiltrasyon zamanının üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiş ve infiltre edilmiş eriyik metal ve gözenekli preform gövdesi arasındaki reaksiyonun zamana bağımlı olduğunu ve daha yüksek gözenekliliğe sahip preformun düşük mekanik özellikler gösterdiğini bulmuştur. Preform gözenekliliği ne kadar fazla olursa, eriyik ve fiber/parçacıkların teması o kadar fazla olacaktır ve bu nedenle, kompozitin mekanik mukavemetini

olumsuz yönde etkileyecek olan infiltrasyon süresindeki artış ile ara yüzey reaksiyonları daha olacaktır.

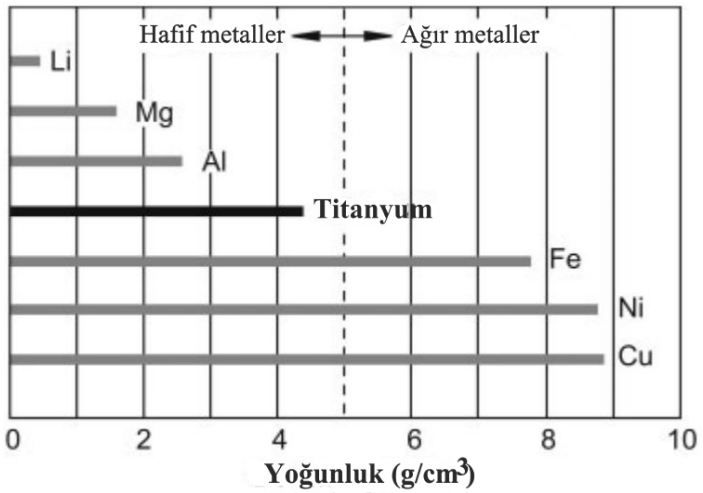
3. TİTANYUM VE TİTANYUM ESASLI ALAŞIMLAR

3.1 Titanyumun Genel Özellikleri

Titanyum evrende yaygın olarak dağılmıştır. Yerkabuğunda yaklaşık %0,6'lık konsantrasyonla bulunması onu en bol olan yapısal metallerin dördüncüsü yapmıştır (alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra). Kromdan 20 kat, nikelden 30 kat, bakırdan 60 kat, tungstenden 100 kat ve molibenden 600 kat daha yaygındır. Ancak bu bolluk bir dereceye kadar aldatıcıdır, çünkü titanyum ekonomik olarak ekstrakte edilebilir konsantrasyonlarda çok sık bulunmaz. Metalin konsantre kaynakları ilmenit, titanomagnetit, rutil, anataz ve brokit mineralleridir (Welsch vd., 1993).

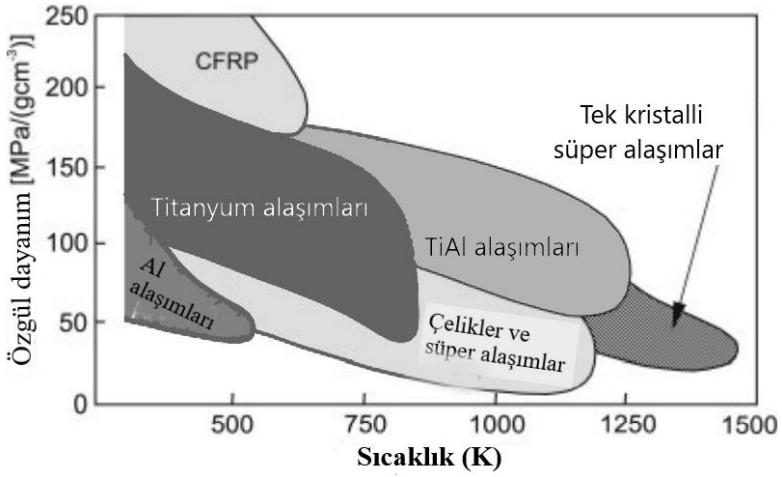
Titanyumda ve alaşımlarında doğal olan yüksek mukavemet, düşük ağırlık oranı, korozyon direnci ve daha yüksek erime noktası havacılık, otomotiv, kimya tesisleri ve diğer büyük endüstrilerde yüksek güvenilir performans gerektiren çok çeşitli ve başarılı uygulamalar ortaya koymuştur. Çoğu mühendislik uygulamasında, daha ağır, daha az dayanıklı veya daha az uygun maliyetli malzemelerin yerini titanyum almıştır. Titanyumun sağladığı özelliklerle oluşturulan tasarımlar sıklıkla güvenilir, ekonomik ve daha dayanıklı sistemler ve bileşenler üretir. Bu titanyum bileşenler genellikle daha düşük bir toplam maliyet ile performans ve hizmet ömrü beklentilerini önemli ölçüde aşar. Titanyum, saf titanyum (Ti) ve farklı titanyum alaşımları gibi farklı birkaç kalitede elde edilebilir Saf titanyum 1678 °C'lik yüksek bir erime noktasına ve 4,51 $g.cm^{-3}$'lik bir yoğunluğa sahiptir. Bu nedenle, özellikle yüksek mukavemet ağırlık oranlarının gerekli olduğu ve yüksek sıcaklıklarda çalışan bileşenlerde kullanım için ideal olmalıdır (Ahmed vd., 2014).

Metaller ağırlık açısından büyük ölçüde değişirler. 0,5 $g.cm^{-3}$'de Lityum en düşük yoğunluğa sahipken, Osmiyum ve İridyum 22,5 g cm^{-3}'lik bir yoğunluk ile en ağır metallerdir. Hafif ve ağır metaller arasındaki ayrım noktası 5 $g.cm^{-3}$'dir (Şekil 3.1). Bu sebeple, 4,51 g cm^{-3}'lik bir yoğunluğa sahip olan titanyum en ağır hafif metaldir. Klasik hafif metal alüminyumdan iki kat daha ağır olmasına rağmen, demir veya nikelin özgül ağırlığının sadece yarısı kadardır (Leyens ve Peters, 2003).



Şekil 3.1 Bazı metallerin yoğunlukları (Leyens ve Peters, 2003)

Titanyum alaşımları başlıca iki özelliğinden dolayı öne çıkmaktadır, bunlar yüksek özgül dayanım ve mükemmel korozyon direncidir. Bu aynı zamanda onların neden havacılık sektöründe, kimya endüstrisinde ve tıp mühendisliğinde kullanım için tercih edildiklerini açıklamaktadır. Sadece 300 ^{o}C'nin altındaki sıcaklıklarda karbon fiber takviyeli plastikler titanyum alaşımlarından daha yüksek özgül mukavemete sahiptir (Şekil 3.2). Daha yüksek sıcaklıklarda, titanyum alaşımlarının özgül mukavemeti özellikle dikkat çekicidir. Ancak, en yüksek uygulama sıcaklığı onların oksidasyon davranışları ile sınırlıdır. Titanyum alüminidler bu dezavantajı kısmen ortadan kaldırdığından dolayı, yoğun alaşım geliştirme çalışmalarının konusu haline gelmişlerdir. Geleneksel yüksek sıcaklık titanyum alaşımları yalnızca 500 ^{o}C'nin biraz üzerindeki sıcaklıklara kadar kullanılır (Leyens ve Peters, 2003).



Şekil 3.2 Titanyum alaşımlarına kıyasla seçilen yapısal malzemelerin kullanım sıcaklığına karşı özgül mukavemeti (Leyens ve Peters, 2003)

Saf titanyum, korozyona karşı mükemmel bir dirence sahiptir ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Korozyona karşı özellikle oksitleyici çözeltilerde dirençli kılan bir pasif oksit film vardır. Olağanüstü bir sulu korozyon direncine yol açan kararlı, koruyucu bir oksit tabakanın oluşumuna dayanan çözeltilerde olağanüstü pasifleşme kabiliyetine sahiptir. Titanyum ve alaşımları, çeliklerinkinden daha yüksek erime noktalarına sahiptir, fakat titanyumun kimyasal reaktivitesinden dolayı interstisyel safsızlıkların (oksijen, nitrojen ve hidrojen) toplanmasıyla birlikte yüksek sıcaklık dayanımı ve sürünme direnci nedeniyle yapısal uygulamalar için en yüksek yararlı sıcaklıklar genelde 425 ila 540 ºC arasında değişir. Çok düşük ila orta derecede yüksek sıcaklıklarda çeşitli titanyum alaşımlarının sağladığı düşük yoğunlukla yüksek mukavemet, rijitlik, iyi tokluk ve korozyon direnci kombinasyonu havacılık yapılarının yanı sıra petrokimya ve deniz ortamı uygulamalarında ağırlık tasarrufu sağlar (URL 3, 2000; URL 2, 2013; Ahmed vd., 2014).

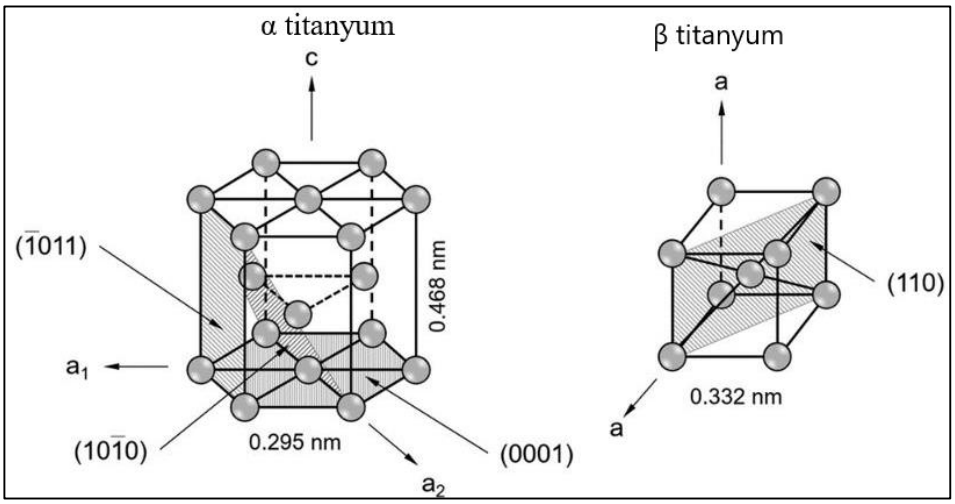
3.2 Titanyum Metalurjisi

3.2.1 Titanyumun Kristal Yapıları

Diğer metallere benzer şekilde titanyum, geniş bir sıcaklık aralığında çeşitli kristal yapılarda kristalleşebilir. Birinden diğerine tamamlanan dönüşüme allotropik dönüşüm adı verilirken, buna karşılık gelen dönüşüm sıcaklığı geçiş sıcaklığıdır. Titanyumun ortam sıcaklığındaki ve basıncındaki kristal yapısı, α titanyum olarak adlandırılan ve yaklaşık 882±2 °C'de hegzagonal sıkı paketli yapıdır (HSP) (Leyens ve Peters, 2003; Ahmed vd., 2014; Sefer, 2014). Titanyum, erime sıcaklığında sabit kalan β fazı olarak adlandırılan hacim merkezli bir kübike (HMK) allotropik bir dönüşüme uğrar. Hegzagonal sıkı paketli (HSP) α titanyumun ve hacim merkezli kübik (HMK) β titanyumun atomik birim hücreleri, en yoğun şekilde dizildiği düzlemleri ve yönleri vurgulanmış şekilde Şekil 3.3'de şematik olarak gösterilmiştir. Farklı olan her iki kristal yapı ve bunlara karşılık gelen allotropik dönüşüm sıcaklıkları, titanyum alaşımların gerçekleştirdiği çoklu özelliklerin temelini oluşturdukları için hayati öneme sahiptir. Hem plastik deformasyon hem de difüzyon hızı, ilgili kristal yapıya çok fazlasıyla bağlıdır. Ayrıca, altıgen kristal kafes, α-Ti için mekanik davranışta belirgin bir anizotropiye neden olur ve elastik anizotropi özellikle

belirgindir. Titanyum tekli kristalin Young's modülü bazal düzleme dikey bir yük için 145 GPa ile bu düzleme paralel yalnızca 100 GPa arasında sürekli olarak değişir (Ahmed vd., 2014).

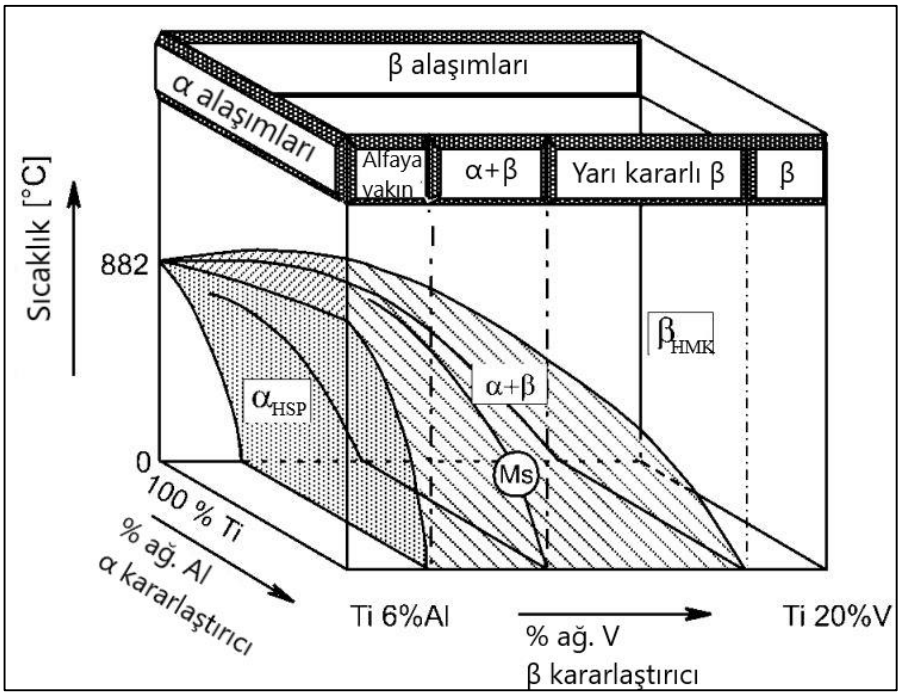
Genelde saf titanyum α titanyum ve β titanyum olmak üzere iki kristal yapıda kristalleşebilir. Düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) kristalleştiğinde, alfa titanyumun hegzagonal sıkı paketli yapısı oluşur. Yüksek sıcaklıklarda kristalleşirken, beta titanyumun hacim merkezli kübik yapısı oluşur. Bir kristal yapıdan diğerine tam dönüşüme allotropik dönüşüm denir. Buna karşılık gelen dönüşüm sıcaklığı, transus (geçiş) sıcaklığı olarak adlandırılır. α titanyum oda/düşük sıcaklıklarda kararlıyken, β titanyum yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. Saf titanyum için β geçiş sıcaklığı 882±2 °C'dir (Leyens ve Peters, 2003; Ahmed vd., 2014).



Şekil 3.3 α fazı için HSP ve β fazı için HMK kristal yapısı (Leyens ve Peters, 2003)

3.2.2 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Titanyum ve alaşımlarının sınıflandırmaları, yapılarında oda sıcaklığında tutulan α ve β miktarına göredir ve bu sınıflandırma ticari olarak saf, α ve yaklaşık α, α - β, ve yarı kararlı β'yı içerir. Özünde, ticari olarak saf ve α alaşımı tüm α mikroyapılara sahiptir. β alaşımlar birincil olarak tüm β geçiş sıcaklığının üzerindeki çözelti işleme sıcaklıklarından havada soğutma işleminden sonra tüm β mikroyapılara sahiptir. α - β alaşımları oda sıcaklığında α ve β fazlarından oluşan bir karışımı barındırır. Alaşım elementlerinin genel sınıflandırması Şekil 3.4'te görülebilir (McCracken, 1999; URL 2, 2013).



Şekil 3.4 Titanyum alaşımını sınıflandırmak için üç boyutlu faz diyagramı (Ahmed vd., 2014)

3.2.3 Alaşım Elementlerinin Etkileri

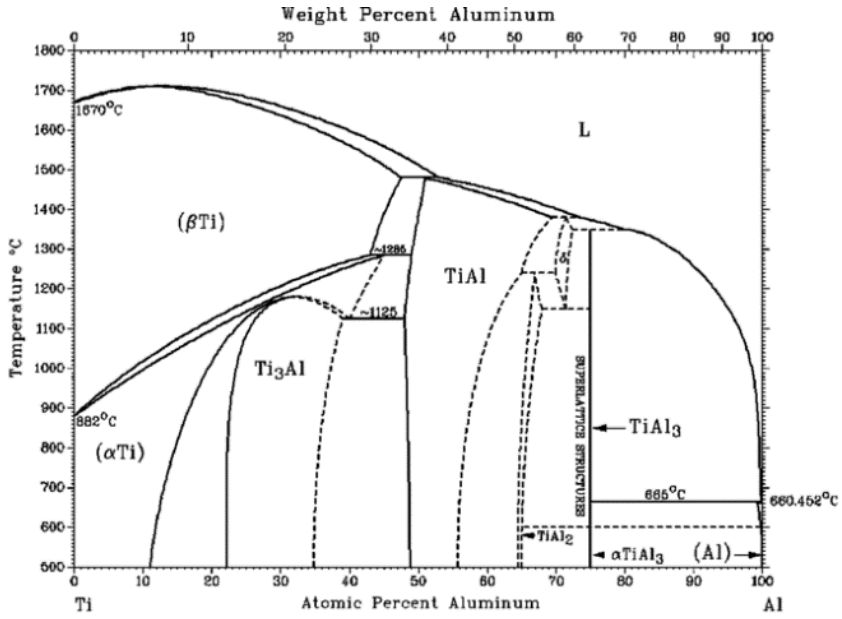
Alaşım elementlerinin seçici bir şekilde titanyuma ilave edilmesiyle çok çeşitli mekanik ve fiziksel özellikler elde edilebilir. Alaşım elementleri, α ve β fazlarının kararlılıkları üzerindeki etkilerine göre kategorize edilebilir. Dolayısıyla, Al, O, N ve Ga'nın tümü α-dengeleyicileridir. Mo, V, W ve Ta'nın hepsi β- dengeleyicileridir. Cu, Cr, Si, Mn, Fe, Ni, Co ve H aynı zamanda β- dengeleyicileridir fakat ötektiki oluştururlar. Ötektik reaksiyonu çoğunlukla yavaştır (yeralan atomları içerdiğinden) ve bastırılır. Bir dizi alaşım elementinin temel etkileri aşağıda belirtilmiştir:

1. İki tanesi yeralan (Al) ve arayer (O, N, ve C) olan belirli alaşım katkıları alfa fazını kararlı yapma yani, alaşımın tamamen beta fazına dönüşeceği sıcaklığın arttırma eğilimindedir. Bu sıcaklık, beta geçiş sıcaklığı olarak kabul edilir.

2. Çoğu alaşım ilavesi, dönüşüm sıcaklığını (alfadan betaya) düşürerek beta fazını dengeler. β–dengeleyici elementler β– izomorf ve β–ötektik elementlere ayrılmıştır. Titanyumda yüksek çözünürlüğe sahip olan bu elementler β–izomorftur, oysa β–ötektik elementler sınırlı çözünürlüğe sahiptir ve intermetalikler oluşturma eğilimindedir.

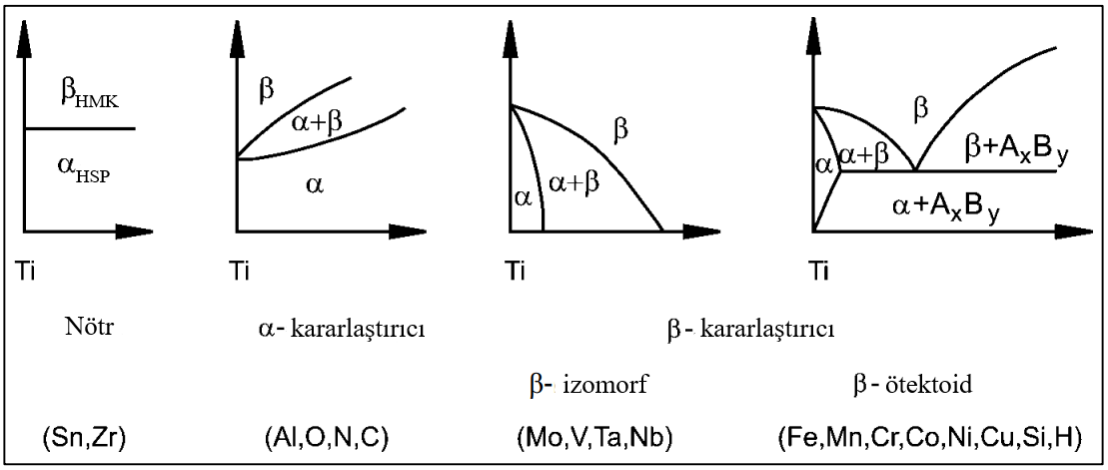
3. Başta kalay ve zirkonyum olmak üzere bazı elementler, titanyumdaki nötr çözünen maddelerin davranışını benimser ve alfa fazının güçlendiricileri olarak hareket ettikleri ve nötr elementler olarak adlandırdıkları dönüşüm sıcaklığı üzerinde çok az etkiye sahiptir (Ahmed vd., 2014).

Titanyum alaşımlı mikroyapılar karakteristik olarak bir dizi alaşım katkılarına ve işlemlerine sahiptir. Şekil 3.5'de Ti-Al faz diyagramı görülmektedir (Ahmed vd., 2014).



Şekil 3.5 Ti-Al faz diyagramı (Ahmed vd., 2014)

Sıcaklığa göre saf titanyum iki aşamada bulunur. Fazların kararlılığı ve oda sıcaklığındaki miktarı farklı alaşım elementleri eklenerek değiştirilebilir. Dahası, titanyuma alaşım elementlerinin eklenmesi de β–geçiş sıcaklığını değiştirir. Bazı alaşım elementlerinin β–geçiş sıcaklığı üzerindeki etkisi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Alaşım elementlerinin titanyum alaşımlarının faz diyagramlarına etkisi (Leyens ve Peters, 2003)

Nötr Elementler

α/β dönüşüm sıcaklığını çok az düşürme eğilimlerinden dolayı Sn, Zr ve Hf nötr elementler olarak kabul edilir ve daha sonra dönüşüm sıcaklığını daha da yüksek konsantrasyonlarda tekrar yükseltirler. Şekil 3.6'da gösterildiği gibi, Zr ve Hf'nin her ikisi de aynı β'dan α'ya allotropik faz dönüşümünü gösterir ve titanyumun her iki fazıyla izomorftur (URL 3, 2000; Lütjering ve Williams, 2007; URL 2, 2013; Ahmed vd., 2014).

α – Dengeleyicileri

Oda sıcaklığında saf titanyum α hegzagonal sıkı paketli kristal (HSP) yapıyı içerir. α–dengeleyicileri ornatımlı elementlerin yanı sıra arayer alaşım elementlerini de içerir. Ornatımlı α dengeleyicileri Al, Ga, Ge, ve arayer α dengeleyicileri O, N, ve C'dir. Yer alan alaşım elementleri arasında, Al en yaygın şekilde kullanılandır çünkü hem α hem de β fazında yüksek çözünürlüğe sahiptir ve ayrıca alaşımın yoğunluğunu azaltır. Ti-alaşımlarında, Al takviyesi ağırlıkça %5-6'ya kadar sınırlandırılmıştır, çünkü Al içeriğinin arttırılması ile Ti_3Al (α_2) fazı oluşacaktır. İki faz bölgesi α + Ti_3Al yaklaşık ağırlıkça %5 Al ile başlar. Ti_3Al (α_2) uyumlu fazının oluşumu Ti alaşımlarını gevrekleştirir. Çok bileşenli Ti alaşımlarındaki eşdeğer Al içeriği Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Diğer bazı ornatımlı alaşım elementleri Ga, Ge ve nadir toprak elementleridir, ancak çözünürlükleri Alüminyum (Al) ve Oksijen (O) 'den çok daha düşüktür. O, N ve C'nin tümü güçlü α dengeleyicileridir. Bu alaşım elementleri daha

güçlü olma eğilimindedir, ancak aynı zamanda Ti alaşımlarının sünekliğini de düşürürler. Oda sıcaklığında, ticari saf titanyum esas olarak α-fazından oluşur. Titanyuma alaşım elementleri eklendiğinde, mevcut her fazın miktarını ve β geçiş sıcaklığını değiştirme eğilimindedirler (URL 3, 2000; Lutjering ve Williams, 2007; URL 2, 2013).

β -Dengeleyicileri

Tahmini bir 882±2 °C sıcaklığında alfa (α) bir (β) HMK yapısına dönüşür. Alternatif olarak β geçiş sıcaklığı olarak da bilinen bu dönüşüm sıcaklığı, safsızlık türü ve miktarı veya alaşım katkıları tarafından yönetilerek yükseltilebilir veya azaltılabilir. β–dengeleyicileri genelde geçiş metalleridir ve β-izomorf ve β-ötektik olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. β-izomorf dengeleyicileri β Ti ile tam katı çözünürlüğe sahiptir. Titanyum alaşımlarında benimsenen β izomorf elementleri V, Nb, ve Mo'dur. Bu elementlerin yeterli konsantrasyonları ile, Şekil 3.6'de gösterildiği gibi β fazını oda sıcaklığına kararlı hale getirmek mümkündür. Yoğunlukları dikkate alındığında, Ta ve W nadiren kullanılır. Ti ile alaşımlama için yaygın kullanılan β-ötektik dengeleyiciler Cr, Fe ve Si iken, W, Cu, Ni, Mn ve Bi'nin oldukça kısıtlı kullanımları olduğu bilinmektedir. Hidrojen ayrıca β ötektik oluşturan elementtir ve 300 °C'lik bir düşük ötektik sıcaklığa sahiptir. Hidrojenin yüksek yayılabilirlik özelliği, hidrojeni kalıcı bir alaşım elementi olarak kullanan özel bir mikroyapı iyileştirme sürecini benimsemesine neden olur. Cr ağırlıkça %5'e kadar sınırlıdır, çünkü aksi durumda istenmeyen intermetalik bileşik olan Ti-Cr oluşacaktır. Benzer şekilde Fe, ağırlıkça %5,5 ile sınırlıdır. Yüksek sıcaklık uygulamaları için Si titanyum alaşımlarına yapılan yaygın bir katkıdır ve sürünme direncini artırabilir (URL 3, 2000; Lütjering ve Williams, 2007; URL 2, 2013).

3.2.4 Titanyum Alaşımlarının Mikroyapısı

Titanyum alaşımının oda sıcaklığında bulunan α ve β–fazlarının boyutuna ve düzenine bağlı olan mekanik özelliklerini mikroyapı belirler. Titanyum alaşımları içindeki farklı mikroyapılar ısıl işlem, termo mekanik işleme, yeniden kristalleştirme, yaşlandırma ve gerilim giderme işlemi olarak tavlamayı içeren termos mekanik işlemlerle oluşturulur.

Tekli β faz alanını iki fazlı α+β alanından ayırdığı için β–geçiş sıcaklığı bu süreçte merkezi bir rol oynar. Titanyum alaşımlarında katmanlı, eş eksenli ve çift modlu olmak üzere üç temel mikroyapı bulunur (Sefer, 2014).

Titanyum esaslı malzemelerin bir diğer önemli özelliği sıcaklığın belirli bir seviyeyi aştığı zaman kristal yapının alfa (hegzogonal sıkı paketli) yapıdan beta (hacim merkezli kübik) yapıya geri çevrilebilen dönüşümüdür. Alaşım içeriklerinin türüne ve miktarına bağlı olan bu allotropik davranış, mikroyapıda karmaşık değişimlerin gerçekleşmesini sağlar ve bakır veya alüminyum gibi diğer demir dışı alaşımlardan daha farklı mukavemetlendirme olanakları sunar (Gosavi vd., 2013).

3.2.5 Titanyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

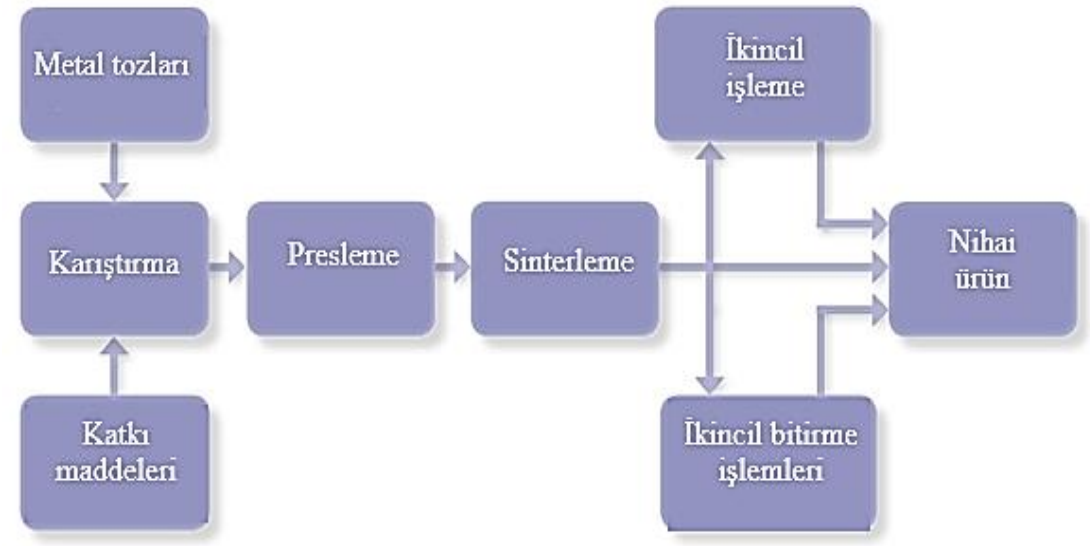
Malzemelerin ve özellikle titanyum alaşımlarının özelliklerini genel olarak iyileştirmek için, esasen alaşımlama ve işleme şeklinde iki ilerleme yolu vardır. Alaşımlama, mukavemet artışının temelini oluşturur (örn. Katı çözelti sertleşmesi, yaşlandırma sertleşmesi), düzenli yapıların (örn. Titanyum intermetalik bileşikleri) oluşturulmasına izin verir, fiziksel özelliklerin çoğunu belirler (örn. Yoğunluk, elastik modülü, ısıl genleşme katsayısı) ve oksidasyon ve korozyon gibi alaşımın kimyasal direncini büyük ölçüde kontrol eder (Leyens ve Peters, 2003; Sefer, 2014).

Titanyum alaşımlarının mekanik özelliklerini dengelemenin bir başka önemli yolu da işlemedir. Nihai uygulama için gerekli belirli özellikleri karşılayan arzu edilen mikroyapı türünün elde edilmesine imkân sağlar. Titanyum alaşımlarının farklı sınıflarının özellikleri α ve β fazlarının dizilimi, hacim oranı ve bireysel özellikleri ile tanımlanır (Donachie, 2000; Leyens ve Peters, 2003; Lütjering ve Williams, 2007).

4. TOZ METALURJİ İLE ÜRETİM

4.1 Toz Metalurjisine Giriş

Toz metalürjisi (TM) hem eski bir sanattır hem de yeni malzemelerin ve üretim süreçlerinde önde gelen modern bir teknolojidir. Dünya çapında büyük bir endüstri olan toz metalürjisi alanında parçaların üretiminde hammadde olarak metal tozları kullanılır. Bir dizi farklı üretim işlemi ile metal tozlarına şekil verilir. En yaygın kullanılan toz metalurjisi işlemi, geleneksel parçaların üretilmesi için karıştırma, sıkıştırma ve sinterlemeden oluşan üç temel adımı kapsar (Şekil 4.1). Homojen bir bileşen karışımı üretmek için temel veya önalaşımlı metal tozları önce yağlayıcılar veya diğer alaşım takviyeleri ile karıştırılır. Kontrollü miktarda toz karışımı hassas bir kalıba otomatik olarak yerçekimi esasına göre eklenir ve parçanın yoğunluk gereksinimlerine bağlı olarak yüksek veya düşük basınçlarda, genellikle oda sıcaklığında sıkıştırılır.



Şekil 4.1 Toz metalurjisi işleminin temel adımları (URL 4, 2021)

Gevşek bir tozu sıkıştırmak, green (ham) bir kompakt oluşturur. Geleneksel presleme teknikleri kullanılarak, bu kompakt kalıptan çıkarılınca bitmiş bir parçanın boyutuna ve şekline ve bir sinterleme fırınına götürmek için işlem sırasına kullanılmak ve taşınmak için yeterli mukavemete sahiptir. Tipik sıkıştırma teknikleri mekanik veya

hidrolik preslere yerleştirilmiş sert kalıplar kullanır. Bazen de izostatik presleme, ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama ve kayma döküm gibi daha özel sıkıştırma ve alternatif şekillendirme yöntemleri kullanılır.

Sinterlemede, green kompakt geniş örgülü bir kayışa veya refrakter kalıba yerleştirilir ve denetimli atmosferli fırın boyunca yavaşça hareket eder. Parçalar, ana metalin erime noktasının altına kadar ısıtılır, sinterleme sıcaklığında tutulur ve soğutulur. Temel olarak bir katı hal işleminde, sinterleme kompakt içindeki toz parçacıkları arasındaki mekanik bağları yani temas noktalarını üretilen parçanın birincil işlevsel özelliklerini sağlayan metalürjik bağlara dönüştürür. Toz metalürjisinde, özellikle hassas metal şekilleri ve parçaları gibi ürünleri üretmek için metal tozunu hammadde olarak kullanılır. Basit veya karmaşık parçaların nihai boyutlarında veya bu boyutlara çok yakın boyutlarda üretilmesi için işlem uygun maliyetlidir. Temelde talaşsız bir metal işleme süreci olan toz metalurjisi, genellikle bitmiş parçada başlangıç hammaddelerinin %97'sinden fazlasını kullanır. Yeni şekil avantajı, bu yöntemi düşük üretim maliyetlerinde hassas metal bileşenler için tercih edilen bir işlem haline getirir (Johnson, 1991).

4.2 Titanyumun Toz Metalurjisi

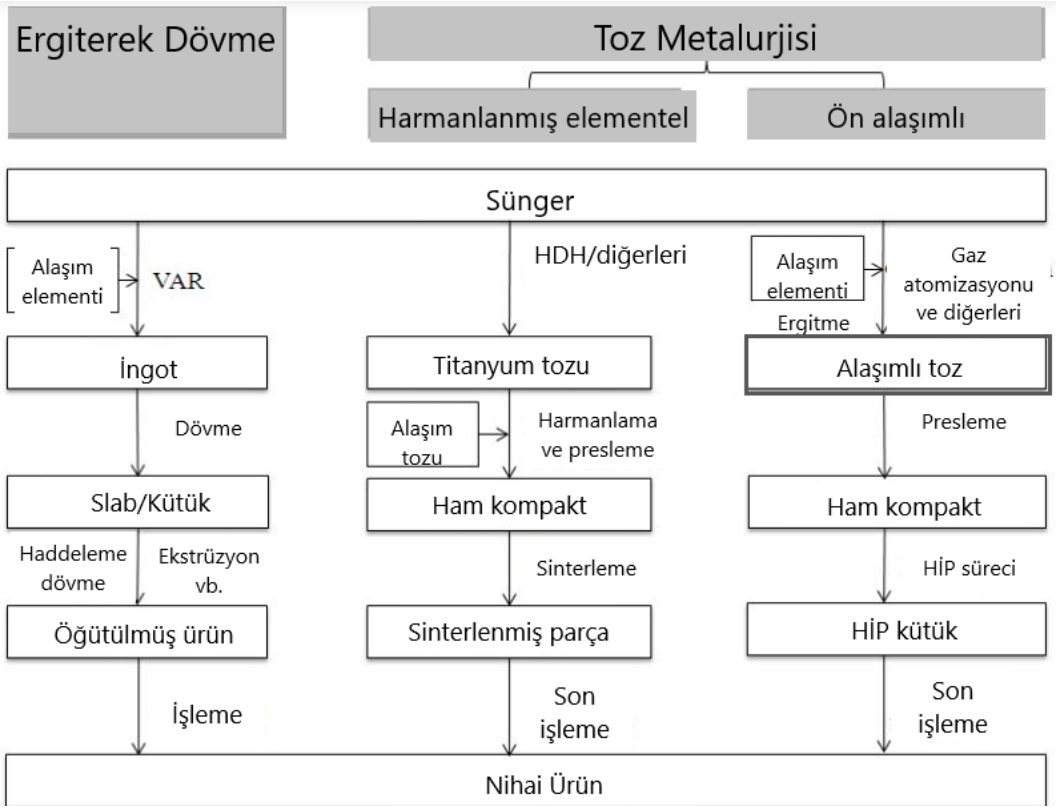
Toz formunda titanyum üretmede yeni ektraksiyon işlemlerinin geliştirilmesi, TM işlemini titanyum için üretim işlemleri arasında avantajlı bir konuma getirmektedir. Düşük yoğunluklu, yüksek özgül mukavemetli ve korozyon dirençli ve iyi işlem performansına sahip titanyum alaşımı, mühendislik uygulamaları için ideal yapısal malzemelerdir. Titanyum'un gelecekteki pazar beklentileri makro seviye pazarda dikkate alınmalıdır. Titanyum pazarının arz ve talep eğilimlerinin yanı sıra, titanyum üretim maliyetini düşürmeye yardımcı olabilecek teknolojik yeniliklerin etkisini de dikkate almak gerekir (Cui vd., 2011). Bu çekici özelliklere rağmen, titanyum alaşımlarının kullanımı maliyet nedeniyle sınırlıdır. Titanyum alaşımlı parçaların yüksek maliyetinden kaçınmak ve bir parçayı üretmede başlangıç stok miktarını azaltmak için, dövme ve/veya talaşlı işlemeyi ortadan kaldırmak veya en aza indirmeye yönelik parçaları nihai durumuna yakın şekle getirmek için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Süperplastik şekillendirme, izotermal dövme, difüzyon

bağlama, hassas döküm ve toz metalurjisi yeni yöntemler arasında yer almaktadır ve bunların her birinin avantaj ve dezavantajları vardır. Aynı zamanda, mekanik özellikler genel olarak en azından geleneksel dövme malzemelerinin özeliklerine yakın olmalıdır (Fleck ve Clark, 1976).

Genel anlamda, titanyum alaşımlı parçaları üretmeye yönelik toz metalürjisi yaklaşımı, toz üretimi ve katı parçayı üretmek için tozun sıkıştırılmasından oluşan iki temel adımı içerir. Ancak, görünüşte basit olan bu iki adımla bağlantılı olarak, tatmin edici bir son ürün üretmek için gereken başka görevler de vardır. Tozun kalitesi, son mekanik özelliklerin istenen şartları karşılayacağı şekilde olmalıdır, bu durum tozun karakterizasyonunu gerektirir. Arzu edilen nihai şekle ulaşılabilmesi için kalıplama veya kalıp teknolojisini dahil olmak üzere tozun bir şekilde ürünün içinde olması gerekir. Yoğunluğu iyileştirmek için toza basınç uygulanmalıdır, genelde bir presle veya sıvı veya gaz ortamı kullanılarak izostatik olarak bu basınç elde edilir. Ortam sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda basınç uygulanır, bazı durumlarda yoğunluğu iyileştirmek ve/veya malzemeyi homojenleştirmek (bunu ayrıca başka bir sıcak sıkıştırma döngüsü izleyebilir) için yüksek sıcaklıkta bir tavlama gerekir. Sıkıştırılan malzeme incelenmelidir ki bu, önemsiz bir iş olmaktan çok uzaktır. Bazen mekanik özellikleri optimize etmek için son sıkıştırmanın ısıl işlemi gerekir. Tozun genel üretim yöntemleri (1) ekstraktif metalurji işlemlerinin ürünü olarak üretilen tozlar ve (2) Ti sünger, ingot, hadde ürünleri veya hurdadan yapılan tozlar olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Ticari olarak temin edilebilen titanyum tozları, çoğunlukla başlangıç malzemesi olarak Ti sünger, Ti ingot, Ti hadde ürünleri veya Ti hurda metalleri kullanılarak yapılır. Özellikle, ticari saf Ti tozları hidrojenasyon-dehidrojenasyon (HDH) tozları olarak mevcut iken, Ti–6Al–4V alaşımı gibi Ti alaşım tozları plazma dönen elektrot işlemi veya diğer atomizasyon yöntemleri kullanılarak yapılır (Fang vd., 2018).

Maalesef ki Ti'nin kaçınılmaz yüksek maliyeti mineralden ürünlerin üretimine kadar neredeyse her aşamada daha da kötüleşir ve geleneksel eriyik işleme yaklaşımı kullanılarak üretilen parçaların yüksek maliyeti, titanyum alaşımlarının toz metalürjisinin araştırılması ve geliştirilmesi için birincil motivasyondur. Çekici özellikleri ve mevcut maliyetleri göz önüne alındığında, Ti üretim ve imalat

maliyetlerini azaltmanın Ti araştırmalarının devam eden birincil motivasyonu olması kabul edilebilirdir. Nihai şekle yakın bir üretim teknolojisi olan toz metalürjisi kırk yılı aşkın bir süredir Ti araştırma ve geliştirmelerinde uygulanmaktadır. Şekil 4.2'de dövme işlemleriyle tipik TM titanyum işlemlerinin bir karşılaştırması yer almaktadır. Toz metalürjisi; tozların üretimini, tozların sıkıştırılmasını ve şekillendirilmesini ve sinterlenmesinin yanı sıra kullanıma hazır bileşenleri imal etmek için sinterleme sonrası işlemleri içerir. İşlemeyi kolaylaştırma ve üretilen hurda metal miktarını azaltma kapasitesi nedeniyle, Ti üretimi için TM yaklaşımı potansiyeli çok önemlidir (Fang vd., 2018).



Şekil 4.2 Ti ürünlerinin üretimi için geleneksel eritmeli dövme ve toz metalürjisi yöntemlerinin akış şeması (Fang ve Sun, 2012)

Ti üretiminde düşük maliyetli bir alternatif olma yönünden TM titanyum yüksek potansiyele sahiptir, ancak Ti ürünlerinin üretimi için geleneksel TM işlemlerinin kullanımı da özelliklerin eşdeğer dövme malzemelerdeki kadar tatmin edici olmaması veya maliyet avantajının beklendiği kadar önemli olmaması ile ilişkili sebeplerden dolayı sınırlıdır. Bu nedenle, TM Ti geliştirmenin temel zorluğu performans-maliyet

oranını yükseltmektir. Maliyetlerin azaltılması ve nihai ürünlerin geliştirilmesi tüm sürecin her adımını içermelidir (Fang ve Sun, 2012).

TM titanyum ürünleri üretmek için genellikle iki tür yaklaşım vardır, bunlar: harmanlama (HE) yöntem ve önalaşımlı (ÖA) yöntemdir (Froes ve Eylon, 1990; Fang ve Sun, 2012). HE yöntemi, HE tozlarının preslenmesi ve sinterlenmesine karşılık gelir. Sıkıştırılmış tozun sinterlenmesi genellikle inert gaz atmosferinde veya vakum koşullarında gerçekleştirilir. ÖA yöntemi, tipik olarak gaz atomizasyonu veya plazma dönen elektrot teknikleri kullanılarak yapılan önceden alaşımlı tozların sinterlenmesine karşılık gelir. Tek eksenli soğuk presleme yöntemi kullanılarak sıkıştırılırsa, ÖA tozları yüksek sertlik değerlerine bu nedenle zayıf presleme kabiliyetine sahip olduğundan, parçalar genellikle sıcak izostatik presleme (HIP) gibi basınç destekli konsolidasyon teknikleri kullanılarak yapılır. Her ne kadar PA ürünleri genel olarak HE ürünlerinden daha iyi mekanik özelliklere sahip olsalar da, ÖA ürünlerinin maliyetleri çok daha yüksektir: hem ÖA tozlarını üretme işlemi hem de sıcak konsolidasyon (HIP) işlemleri çok pahalıdır. Bu nedenle, HE hala tercih edilen uygun maliyetli bir yaklaşımdır. Bununla birlikte, HE parçalarının mekanik özellikleri, özellikle yorulma özelliği, esas olarak kalıntı gözenekler, oksijen kontaminasyonu ve sinterlemeden sonra nispeten kaba mikroyapılar nedeniyle, eşdeğer işlenmiş Ti parçalarına kıyasla genellikle tatmin edici değildir (Wang vd., 2010).

Sıkıştırma ve şekillendirmeden sonra, mikroyapılar üretebilen böylece sinterlenmiş durumdaki uygulamaların gereksinimlerini karşılayan mekanik özellikleri sağlayabilen bir sinterleme teknolojisine ihtiyaç vardır. Böyle bir teknoloji olmadan, sinterlenen malzemeler gözenekleri yok etmek için HIP gibi ileri işlemlere veya mikroyapıyı iyileştirmek ve optimize etmek için termomekanik işlem ve ısıl işlem kombinasyonuna tabi tutulmalıdır. HE mekanik özelliklerini iyileştirmek için, literatürde bildirilen çalışmaların çoğu, gözeneksiz HE parçalarının geliştirilmesine adanmıştır. Kalıntı gözeneklerini gidermek için basit bir yaklaşım yoğunluğu %99,8'den daha fazla arttırabilen HIP gibi sinterleme sonrası yüksek basınç işlemlerini kullanmaktır (Froes ve Eylon, 1990). Termomekanik işlemler, yani sıcak/soğuk işleme artı ısıl işlemler, tane boyutunu iyileştirmek ve arzu edilen faz bileşimini ve morfolojisini elde etmek için de kullanılabilir. Termomekanik işleme

sırasında TM Ti malzemelerinin mikroyapı evrimi, eriyik işlenmiş malzemelerle aynı fiziksel metalurji ilkelerini takip eder (Lutjering ve Williams, 2007).

4.3 Toz Metalurjisinde İşleme

Üretim sürecinin işlem esnasında metalin ve alaşımların sıcaklığına göre sınıflandırılması, katı hal işlemleri, sıvı hal işlemleri ve gaz veya buhar-fazı işlemlerini içerir. Katı hal süreçlerinde, toz metalurjisi ve konsolidasyonu, mekanik alaşımlama, difüzyon veya haddeli bağlama ve yüksek oranlı konsolidasyon yer alır. Sıvı hal işlemleri infiltrasyon işlemine odaklanır. Uygun bir üretim yolunun seçimi maliyet faktörleri, biçim esnekliği ve üretim sıcaklığı ile belirlenir (Lloyd vd., 1994; Rosso vd., 2006; Vasić vd., 2009).

Ti alaşımlarının nihai özelliklerinde işleme yöntemleri önemli bir rol oynar. Titanyum alaşımında alaşım elementi olarak Cu'nun katılması ve infiltrasyonu büyük ölçüde işlem parametrelerine bağlıdır. Bu işlem parametreleri mikroyapıyı ve sonunda Ti-Cu alaşımının nihai özelliklerini kontrol eder. Birkaç nedenden ötürü, Ti alaşımı için toz metalürjisinin daha iyi bir işleme tekniği olması gerekir. Toz metalurjisinin ingot metalurjisine göre bir avantajı, bu teknik kullanılarak çok sayıda alaşım sentezlenebilir, ingot metalürjisinin aksine termodinamik ve faz diyagramları ile yönetilmemektedir (Agarwal vd., 2018).

İnfiltrasyon teknikleri dahil olmak üzere TM ve geleneksel ingot metalürjisi, metalik alaşımların üretiminde yaygın olarak kullanılan iki yöntemdir. Toz metalürjisi tekniği, diğer eritme yöntemlerine kıyasla uygun bir maliyetle yüksek üretim hızında kimyasal bileşimin kontrolü, tek tip boyut ve şekil kontrolü gibi birçok avantaja sahip malzemelerin üretiminde en kolay ve uygun yoldur.

4.3.1 Tozların Harmanlanması ve Karıştırılması

Sıkıştırma ve sinterleme aşamalarında başarılı sonuçlar elde etmek için, metalik tozlar tamamen homojen hale getirilmeli ve tek düze biçimde dağıtılmalıdır. Toz parçacıklarının tek düze dağılımı işlenmiş parça içinde tek düze yoğunluk elde etmek için önemlidir. İşleme hazır olan bir toz malzemesi içindeki bileşenler, bir veya daha

fazla malzemeden, yağlayıcılardan, topaklaşmayı önleyicilerden ve bağlayıcılardan tozlar içerebilir. Yağlayıcı toz parçacıklarının akış özelliklerini iyileştirir, topaklaşmayı önleyiciler parçacıkları aglomerasyonunu durdurmaya yardımcı olur ve bağlayıcılar sıkıştırılabilirliği arttırır. Harmanlama, aynı kimyasal bileşimin (aynı malzeme) ancak muhtemelen farklı parçacık boyutlarına sahip tozların birbirine karıştırılmasını ifade etmektedir. Farklı parçacık boyutları gözenekliliği azaltmak için sıklıkla karıştırılır. Karıştırma, birleştirilen farklı kimyasalların tozlarını ifade eder. Ayrı ayrı toz malzemeleri sıklıkla önce harmanlanır ve daha sonra diğer tozlarla karıştırılır. TM teknolojisinin bir avantajı diğer yollarla üretilmesi zor veya imkansız olan çeşitli metallerin alaşımların içine karıştırılmasıdır.

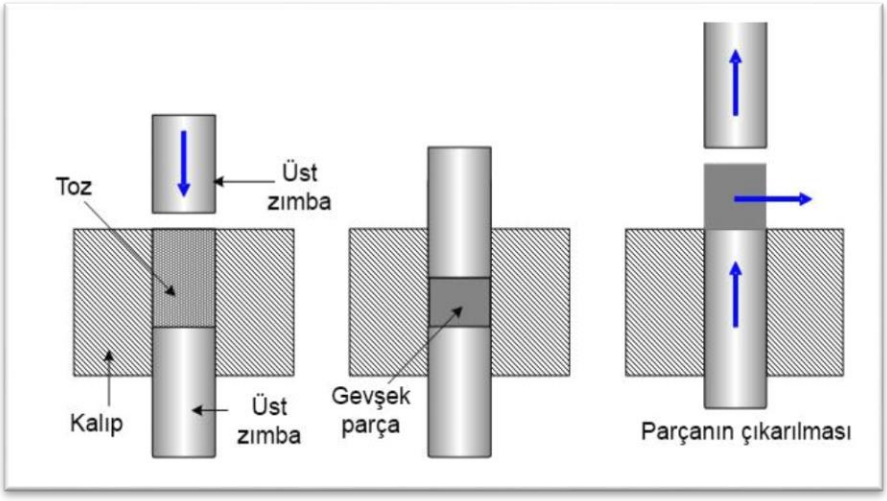
Ti alaşımlarının üretimi için geleneksel toz metalürjisi yöntemleri, mekanik alaşımlama işlemi olarak bilinen yüksek enerjili bilyalı öğütme (gezegen bilyalı öğütücü) veya düşük enerjili bilyalı öğütme (yatay çalkalayıcı) yoluyla yapılan başlangıç tozlarının karıştırılması ve harmanlanması işlemleri ile başlar ve karıştırılan tozların konsolidasyonu bunu takip eder. Mekanik alaşımlar, çeşitli malzemeleri sentezlemek ve böylece çeşitli bileşikler, yarı kararlı katı çözeltiler ve nano kristal malzemeler üretmenin mümkün olduğu çok verimli ve etkili bir teknolojidir (Benjamin, 1990; Prabhu vd., 2006). Tozların ve takviyelerin tek düze dağılımı için yüksek enerjili bilyalı öğütmenin daha iyi bir mekanik alaşımlama tekniği olduğu varsayılmaktadır (Esawi ve Morsi, 2007). Bilyalı öğütme sırasında, bilye toz oranı, bilyenin boyutu, numune tutucunun yarıçapı, öğütme süresi ve hızı (rpm) ve öğütme süresi arasındaki zaman aralığı gibi mekanik alaşımlama parametreleri oldukça önemlidir. Metal matris tozlarındaki takviyelerin dağılımını bu parametreler yönetir. Bilyalı öğütmenin kritik hızı, merkezkaç kuvvetinin yerçekimi kuvvetine eşit olduğu önemli bir parametredir. Bilyeli öğütmenin kritik hızı üzerinde bilyelerin şişeciğin iç duvarlarına pimleneceği ve herhangi bir darbe kuvveti uygulayacak şekilde düşmeyeceği önemli bir parametredir. Bu nedenle, bilyelerin maksimum yükseklikten düşüp maksimum çarpışma enerjisini üretmesi için maksimum hız bu kritik değerin biraz altında olmalıdır (Kudaka vd., 2001). Mekanik alaşımlamanın kinetiği, öğütme bilyelerinden bilyalı frezeye aktarılan tozun darbe enerjisine bağlıdır (Tjong ve Chen, 2004; Kakuk vd., 2009). Bilyeli öğütmeyi kullanarak mekanik alaşımlama işlemi esnasında, birbiriyle bağlantılı birkaç işlem değişkeni vardır ve bu değişkenler TM

tekniği ile üretilen alaşımların nihai özelliklerini etkileme potansiyeline sahiptir (Benjamin, 1990; Kudaka vd., 2001).

Bu işlem değişkenleri şunlardır: (i) öğütücü türü, (ii) öğütme kabı, (iii) öğütme hızı, (iv) öğütme süresi, (v) öğütme ortamının türü, boyutu ve dağılımı, (vi) bilye-toz oranı, (vii) öğütme atmosferi, (viii) işlem kontrol ajanı ve (ix) öğütme sıcaklığı. Öğütme sıcaklığı bilyeler tarafından üretilen kinetik enerjiye, öğütme ortamına ve başlangıç tozlarının özelliklerine bağlıdır. Bu öğütme sıcaklığı difüzivite ve kusur konsantrasyonu ile bağlantılıdır ve böylece başlangıç materyallerindeki faz dönüşümünü etkiler (Mei ve Lu, 2007).

4.3.2 Geleneksel Sıkıştırma İşlemi

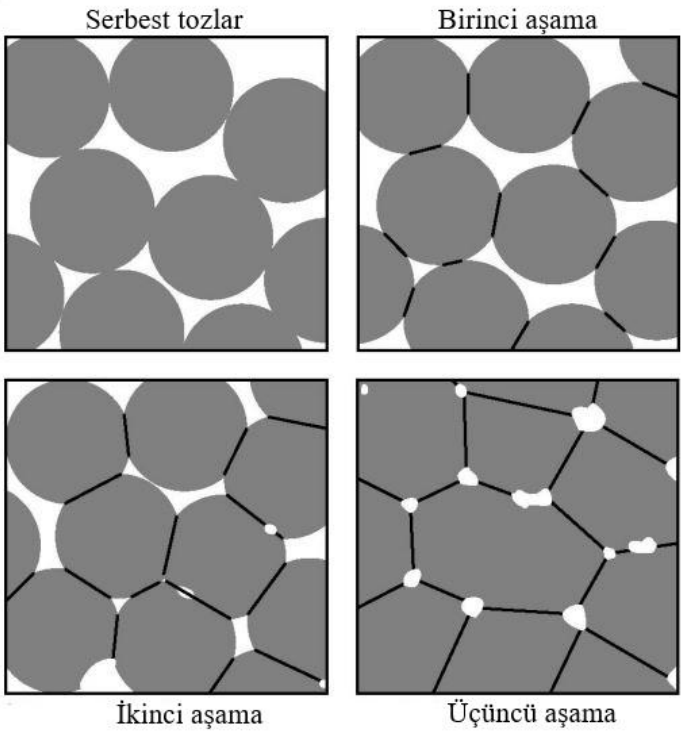
Toz sıkıştırma, yüksek basınç uygulamasıyla bir kalıp içinde metal tozunun sıkıştırılması işlemidir. Sıkıştırılmış tozun yoğunluğu uygulanan basınç miktarı ile artar. Sıkıştırma işlemi tozlara istenen şekli vermek için yüksek basınç uygulanmasıdır. Geleneksel sıkıştırma, bir kalıp içine yerleştirilmiş tozların karşılıklı pançlarla sıkıştırıldığı bir presleme yöntemidir. Preslenmeden sonraki iş parçası green (ham) kompakt veya sıkıştırma işlemi olarak adlandırılır, burada green (ham) kelimesi henüz tam olarak işlenmemiş anlamına gelir. Preslendiğinde parçanın ham mukavemeti işlenmek için yeterli fakat sinterlemeden sonra çok daha azdır. Şekil 4.3 toz metalürjisi üretim sıralamasında parçacıkların durumunu göstermektedir. Mekanik veya hidrolik presleri kullanarak ham kompakt üretmek için toz karışımının sıkıştırılması genellikle uygun panç ve kalıp kullanılarak gerçekleştirilir (Angelo ve Subramanian, 2008).



Şekil 4.3 Sıkıştırma işlemi

4.3.3 Konsolidasyon – Sinterleme İşlemi

Sinterleme, ayrık parçacıkların malzemesinin komşu toz parçacıklarına yayıldığı zaman erime noktasının aşağısındaki yüksek bir sıcaklığa "green (ham)" kompakt parçanın ısıtılması ile toz taneciklerinin konsolidasyonunu içeren bir yöntemdir. Şekil 4.4'te gösterildiği gibi, geleneksel olarak sinterleme sürecinin üç aşamada gerçekleştiği görülür. İlk aşama, sinterleme sıcaklığında zamanla büyüyen parçacıklar arası kaynaklar olmaya başlayan gevşek bir toz istifinde bağlantıların oluşmasıyla başlar. İkinci aşamada, kanallar kararsız şekillere ulaşıp kapanırken gözenek ağı kademeli biçimde bağlantısını keser. Üçüncü aşamanın başlangıcında, gözenek ağı bağlantısını koparmayı tamamlamıştır ve sadece yalıtımlı gözenekler kalmıştır. Üçüncü aşamada, bu yalıtılmış gözenekler küçülür ve kaybolur. Her üç aşamaya da yoğunlaşma, yani vücudun makroskopik büzülmesi eşlik eder. Bu evrim, en basit sinterleme işlemlerinin karakteristiğidir ve örneğin, bir sıvı oluşturan ikinci bir faz mevcutsa veya yalıtılmış gözeneklerde hapsolmuş ve aslında üçüncü aşamada şişmeye yol açabilecek çözünmez bir atmosfer varsa veya buhar taşınması sistemdeki hareket eden atomlara önemli bir katkı sağlıyorsa belirli değişimler sergiler (Dehoff, 2010; Fang, 2010).



Şekil 4.4 Sinterleme aşamalarının gösterimi (Fang, 2010)

Sinterlemenin itici gücü toplam arayüz enerjisinin azalmasıdır. Bir toz kompaktın toplam ara yüz enerjisi γA ile ifade edilir burada γ kompaktın belirli bir yüzey (arayüz) enerjisidir ve A ise kompaktın toplam yüzey alanıdır (arayüz). Toplam enerjinin azalması şu şekilde ifade edilebilir:

$$\Delta (\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \tag{4.1}$$

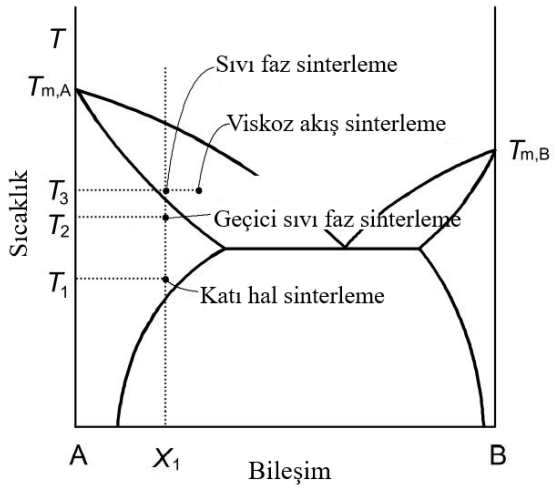
Ara yüzey enerjisindeki ($\Delta\gamma$) değişim yoğunlaşmadan kaynaklanır ve ara yüz alanındaki değişiklik tanecik kabalaşmasından kaynaklanır. Katı hal sinterleme için, $\Delta\gamma$ katı/buhar ara yüzlerinin (yüzey) katı/katı ara yüzlerle değiştirilmesiyle ilişkilidir. Toplam ara yüzey enerjisindeki azalma, sinterlemenin temel fenomeni olan yoğunlaştırma ve tane büyümesi yoluyla gerçekleşir. Kang (2005)'ın bildirdiğine göre, sinterlenebilirliği ve toz kompaktın sinterlenmiş mikroyapısını belirleyen ana değişkenler malzeme değişkenleri ve işlem değişkenleri olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir (Tablo 4.1) (Kang, 2005).

Tablo 4.1 Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler

Hammaddelere ilişkin değişkenler (malzeme değişkenleri)	Toz: şekil, boyut, boyut dağılımı, aglomerasyon, karıştırma vb.
	Kimya: bileşim, safsızlık, stokiyometri dışı, homojenlik vb.
Sinterleme koşuluyla ilgili değişkenler (işlem değişkenleri)	Sıcaklık, zaman, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı vb.

Hammaddelerle ilişkili değişkenler (malzeme değişkenleri) toz kompaktın kimyasal bileşimini, toz boyutunu, toz şeklini, toz boyutu dağılımını, toz topaklaşma derecesini vb. içerir. Bu değişkenler toz sıkıştırılabilirliğini ve sinterlenebilirliğini (yoğunlaştırma ve tane büyümesi) etkiler. Özellikle, ikiden fazla türdeki toz içeren kompaktlar için, toz karışımının homojenliği oldukça önemlidir. Sinterlemede yer alan diğer değişkenler çoğunlukla sıcaklık, zaman, atmosfer, basınç, ısıtma ve soğutma hızı gibi termodinamik değişkenlerdir.

Temelde, sinterleme işlemi katı hal sinterleme ve sıvı faz sinterleme şeklinde ikiye ayrılır. Sinterleme sıcaklığında toz kompakt katı halde tamamen yoğunlaştırıldığında katı hal sinterlemesi meydana gelirken, sıvı faz sinterlemesi, sinterleme sırasında toz kompaktta bir sıvı faz bulunduğu zaman oluşur. Şekil 4.5 iki durumu bir şematik faz diyagramında göstermektedir. T_1 sıcaklığında, X_1bileşimi ile bir A-B toz kompaktında katı hal sinterlemesi meydana gelirken, T_3 sıcaklığında, aynı toz kompaktında sıvı faz sinterlemesi oluşur (Kang, 2005).



Şekil 4.5 Sinterleme işleminin şematik diyagramı (Kang, 2005)

Katı hal ve sıvı faz sinterlemeye ek olarak, geçici sıvı faz sinterleme ve viskoz akış sinterleme gibi diğer sinterleme türleri kullanılabilir. Sıvının hacim oranı yeterince yüksek olduğunda viskoz akış sinterleme oluşur öyle ki kompaktın tam yoğunlaşması yoğunlaştırma sırasında tane şeklinde herhangi bir değişiklik olmaksızın tane-sıvı karışımının viskoz akışı ile elde edilebilir. Geçici sıvı faz sinterleme, sıvı faz sinterleme ve katı hal sinterlemenin bir kombinasyonudur. Bu sinterleme tekniğinde, sinterlemenin erken bir aşamasında kompaktın içinde bir sıvı faz oluşur, fakat sinterleme devam ettikçe sıvı kaybolur ve yoğunlaştırma katı halde tamamlanır. X_1 bileşimi ile A-B toz kompaktı ötektik sıcaklığın üzerinde fakat katılaşma hattının altında, mesela T_2 sıcaklığında, sinterlendiğinde Şekil 4.5'de gösterilen şematik faz diyagramında geçici sıvı faz sinterlemeye bir örnek bulunabilir. Sinterleme sıcaklığı A-B ötektik sıcaklığın üzerinde olduğu için, kompaktın ısıtılması sırasında A ve B tozları arasındaki bir reaksiyon boyunca bir sıvı faz oluşur. Bununla birlikte, sinterleme esnasında, sıvı faz kaybolur ve sadece bir katı faz geriye kalır çünkü verilen sinterleme şartlarındaki denge fazı bir katı fazdır (Kang, 2005). Genelde, katı hal sinterlemeye kıyasla, sıvı faz sinterleme mikroyapının kolay kontrolüne ve işlem maliyetini azaltmaya izin verir, ancak mekanik özellikler gibi bazı önemli özellikleri bozar. Bunun aksine, birçok özel ürün tane sınır fazının özelliklerini kullanır ve böylece bir sıvı fazın olması durumunda sinterlenmeleri gerekir.

4.3.3.1 Katı hal sinterleme

Sinterleme sıcaklığında toz kompakt tamamen yoğunlaştırıldığında katı hal sinterleme meydana gelirken, bir sıvı faz, sinterleme sırasında toz kompaktta mevcut olduğunda sıvı faz sinterleme meydana gelir. Katı hal sinterlemede, bileşim ve sıcaklık sıvı oluşturmayacak şekildedir ve tüm yoğunlaşma tozun yeniden şekillendirilmesiyle elde edilir. En yaygın biçimde atomların katı hal difüzyonu ile elde edilen bu yeniden şekillendirme, katı-gaz ara yüzünün ortadan kaldırılmasıyla ve bir katı-katı ara yüzeyi ile değiştirilmesiyle elde edilen enerji azaltımı ile sağlanır (Brook, 2012).

Toz kompaktın katı hal sinterlemesi genelde başlangıç, orta ve son olmak üzere birbiriyle çakışan üç aşamaya ayrılır. Başlangıç aşaması parçacıklar arasında boyun oluşumu ile karakterize edilir ve kompakt küçülmeye katkısı en fazla %2-3 ile

sınırlıdır. Orta aşama esnasında, %93'e kadar dikkat çeken yoğunlaşma gözeneklerin yalıtımından önce oluşur. Son aşama yalıtılmış gözenek durumundan son yoğunlaştırmaya kadar yoğunlaşmayı içerir. Bu üç aşamanın her biri için basitleştirilmiş modeller tipik olarak kullanılır: başlangıç aşaması için iki parçacıklı model, ara aşama için kanal gözenek modeli ve son aşama için yalıtılmış gözenek modeli. Tüm modeller sinterleme sırasında tane büyümesini göz ardı etse de, yoğunlaştırma sürecini analiz etmek ve çeşitli işleme parametrelerinin etkilerini değerlendirmek için bir araç sağlarlar (Kang, 2005).

4.3.3.2 Sıvı faz sinterleme

Sıvı faz sinterleme (SFS) sinterleme döngüsünün bir kısmı veya tamamı esnasında bir arada bulunan sıvı ve katıyı içeren sinterleme olarak tanımlanır. Parçacıklar arasında bir sıvı fazın varlığı yoğunlaşmayla sonuçlanabilecek kılcal kuvvetlere yol açar ve katının yüksek yüzey enerjili bölgelerinden uzakta çözünmesini ve ardından çökelmesini sağlar. Bu nedenle yoğunlaştırma oranları, bir sıvının mevcudiyeti ile büyük ölçüde artırılabilir. Katı hal sinterlemeden daha düşük sıcaklıklarda SFS'nin yoğunlaştırılmasına izin verir. Sıvı faz sinterlemenin potansiyel dezavantajları arasında, yüksek distorsiyon, tane sınırları boyunca gevrek fazların katılaşması ve/veya sinterleme esnasında taneciklerin büyümesi nedeniyle mekanik özelliklerin bozulması, yüksek sıcaklık uygulamalarında nihai parçanın sınırlandırılması ve alaşım elementlerinin seçimini sınırlayabilen termodinamik etkenleri sayabiliriz. Sıvı formları veya mevcut sıvı miktarı ile SFS sistemleri kategorize edilebilir. Süper katılaşmış sıvı faz sinterlemede (SSFS), önalaşımlanmış toz katılaşmasının üzerinde ısıtıldığında sıvı faz oluşur. Reaktif sinterlemede, farklı tozların ekzotermik reaksiyonları nedeniyle sıvı oluşabilir. Kalıcı, geçici ve kısmen geçici sıvı faz sinterleme sistemleri, sıvıyı oluşturmak için katkı maddelerine dayanır. Takviye malzemeleri ya temel ya da ana alaşım tozlarıdır. Bir sıvı oluşturmak için takviye toz eridiğinde veya birbiriyle ya da temel tozlarla reaksiyona girdiğinde, sıvı oluşur (Huo vd., 2011).

Katı hal sinterlemenin aksine, katı tanecikler arasında bulunan sıvı faz nedeniyle sıvı faz sinterlemede bir geri gerilim problemi söz konusu değildir. Belirli bir sistemin sıvı

faz sinterlenmesi esnasında yoğunlaşma, büyük ölçüde gözenek boyutuna ve dağılımına bağlıdır. Gözenek dolgusu tanecik büyümesinin bir sonucu olarak oluştuğundan, yoğunlaştırma için sinterleme zamanı tanecik büyüme kinetikleri tarafından yönetilir (Kang, 2005).

5. ERİYİK İNFİLTRASYON TEKNİĞİ

5.1 İnfiltrasyon Teknolojisinin Özellikleri

Eriyik infiltrasyon tekniği seramik nanomalzemeler alanında ortaya çıkmıştır ve aktif faz veya öncülün erimesi ile gözenekli matrislerin infiltrasyonuna dayanır. Son yıllarda, nanokompozitler, gözenekle sınırlı nanopartiküller ve nanoyapı malzemeleri Eggenhuisen gibi gelişmiş malzemelerin hazırlanması için bir teknik haline gelmiştir. Çoğunluğu infiltratın erime davranışı ve matris ile etkileşimiyle ilişkili bazı kısıtlamalar uygulansa da, son araştırmalar ve çalışmalar metaller, polimerler, seramikler ve metal hibridler ile oksitler de dahil çok çeşitli malzemelere uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Eriyik infiltrasyon klasik gaz faz ve çözelti bazlı hazırlama yöntemlerine bir alternatif sunmaktadır (de Jongh ve Eggenhuisen, 2013).

Sinterlemeye alternatif olarak, eriyik infiltrasyon yöntemi gözenekli bir kalıplama sisteminden yoğun bir bileşen oluşturmak için kullanılabilir. Ön koşul, temel malzemenin infiltre eden malzemeden daha yüksek bir erime noktasına sahip gözenekli bir yapıdan oluşmasıdır. Dahası, eriyik temel malzemeyi ıslatmalıdır. Daha sonra infiltre yapan malzemenin erime noktası aşılana kadar gözenekli yapı ve infiltre yapan malzeme ısıtılabilir. Eriyik, kapiler kuvvetlerle gövdenin gözeneklerinden çekilir ve gözenek hacmi tamamen doldurulur. Soğuduktan sonra, eğer kalıp gövdesinin tam boyutları doğru bir biçimde işlenirse, yoğun bir bileşen elde edilir (ISC, 2020).

Eriyik infiltrasyon işlemi, sinterleme ile elde edilmesi genellikle mümkün olmayan mikroyapıların tasarımını kolaylaştırır. Örneğin, reaktif bileşenler eriyik infiltrasyon öncesi gözenekli temel alaşım sistemlerine dahil edilebilir. İnfiltrasyon esnasında, eriyik ile reaksiyonlar sonucu yeni fazlar oluşur. Örneğin, eriyik infiltrasyon işlemi esnasında, titanyum gözenekli alaşıma sıvı bakır dahil edilebilir ve Ti-Cu alaşımını oluşturan titanyum ile reaksiyona görerek Ti-Cu malzemesinin sertliğini ve mukavemetini belirgin bir biçimde arttırır. Malzeme bileşimindeki gradyanlar ve malzeme özellikleri de reaktif eriyik infiltrasyon işlemi ile elde edilebilir. Bu yöntem mikroyapı özelliği tasarımı için özellikle uygundur. Sinterlenmiş metal veya

alaşımların özellikleri, daha yüksek sıkıştırma basınçlarının yanı sıra sinterleme zamanı ve sıcaklığı aracılığıyla gözenekliliği azaltarak geliştirilebilir. Bir metal alaşımı ile infiltrasyon işlemi yüksek basınçlı sıkıştırma ve yüksek sıcaklık sinterlemesine bir alternatif oluşturabilir, aslında infiltrasyon işlemi yoğunluğa, sertliğe ve dolayısıyla mekanik özelliklerin yanı sıra korozyon direncine bağlı olarak büyük faydalar sağlar.

Rosso ve Grande (2005), sinterlenen malzemelerdeki gözenekliliğin infiltrasyon teknikleri ile giderilebileceğini bildirmiştir. İnfiltrasyon, daha düşük bir erime noktasına sahip ve yüzey veya kapiler kuvvetler vasıtasıyla gözenek sistemine nüfuz eden sıvı bir metal veya alaşım ile gözenekleri doldurmak ve green veya sinterlenmiş bir kompaktın gözenekliliğini azaltma işlemidir. Bu işlem sıvı faz sinterlemeye benzerdir ve aynı prensipler söz konusudur. İnfiltrasyon esnasında, sıvı metal veya alaşım temas ettiği gözenekli katının yüzeyini ıslatır veya yüzeyde yayılır. Burada, muhtemel gözenek giderimi ve iyi boyut kontrolü infiltrasyonun temel avantajlarıdır.

Çözelti emdirme veya buhar biriktirme teknikleri gibi alternatif hazırlama yöntemlerine nazaran eriyik infiltrasyon birçok potansiyel avantaja sahiptir ve bazı durumlarda benzersiz yapılar üretebilir. Örneğin, desteklenen nanomateryaller üretmek için eriyik infiltrasyonu sıklıkla çözelti emdirmeye analog olarak uygulanır (de Jongh ve Eggenhuise, 2013).

İnfiltrasyon işlemi, iki eriyik akış yolunun bir kombinasyonu olarak anlaşılabilir. İlk yol gözenekli sistemin parçacıklar arası boşlukları boyunca erimiş metal dolguları tanımlar ve ikinci yol parçacık yüzeyi boyunca erimiş metali temsil eder. Birinci yoldaki akış direnci ikinci yoldaki akış direncinden daha yüksek olduğu zaman, infiltrasyon işleminin tamamlandığı kabul edilir (Altenaiji vd., 2014; Cambronero ve Ruiz-Román, 2020).

5.2 Preform Gözenekli Malzemeler (Gözenekli Sistem)

Eriyik infiltrasyon teknikleri ile üretilen yeni malzemelerin temeli, esas olarak nihai ürünün yapısını ve özelliklerini belirleyen, toz metalürjisi yöntemleri ile üretilen gözenekli sinterlenmiş baz alaşımıdır (gözenekli sistem). Doğru biçimde üretilmiş

sinterlenmiş gözenekli sistem, sıvı metalin mümkün olan en kolay akışını sağlayan açık, bağlanmış gözeneklerin bir yapısı ile karakterize edilmelidir. Kapalı gözenekler veya kör kanalların varlığı infiltre olan metal veya alaşımlar tarafından doymamış alanların oluşmasına yol açar (Dobrzański vd., 2017).

Gözenekli sinterlenmiş sistemin üretimi için modern yöntemler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Kang vd., 1984; Peng vd., 2004; Mattren vd., 2004; Dobrzański vd., 2007; Dobrzański vd., 2010; Dobrzański vd., 2017):

i) Sıkıştırılmamış seramik veya metalik tozların sinterlendiği en yaygın ve en basit yöntem olarak bağlayıcı takviyesi ile veya nadiren bağlayıcı ilavesiz seramik veya metalik tozların sinterlenmesi, bu durum %50'ye kadar gözenekliliğe sahip iskelet gövdesi üretmeye veya başlangıçta küçük basınç altında preslenmiş bir bağlayıcı eklenmiş veya eklenmemiş tozların bir karışımını sinterlemeye veya bir sünger yapısını göstermeye izin verir.

ii) Uygun bir biçimde seçilen bir karışımdan metalik veya seramik köpük üretimi ve yüksek sıcaklıkta oluşan bir kimyasal reaksiyon veya bozunma reaksiyonunun bir sonucu olarak salınan gazların kullanılmasından oluşan yöntem.

iii) Bir süspansiyondaki çözücünün hacim oranı ile oluşturulan gözenekli bir yapıya sahip seramik veya metalik toz süspansiyonlardan bir çözücünün (genellikle saf su) azaltılmış basınç veya köpüklü süspansiyonu jelleştirme mesela buz gibi donma ve süblimleşme hızıyla donması ve süblimleşmesi.

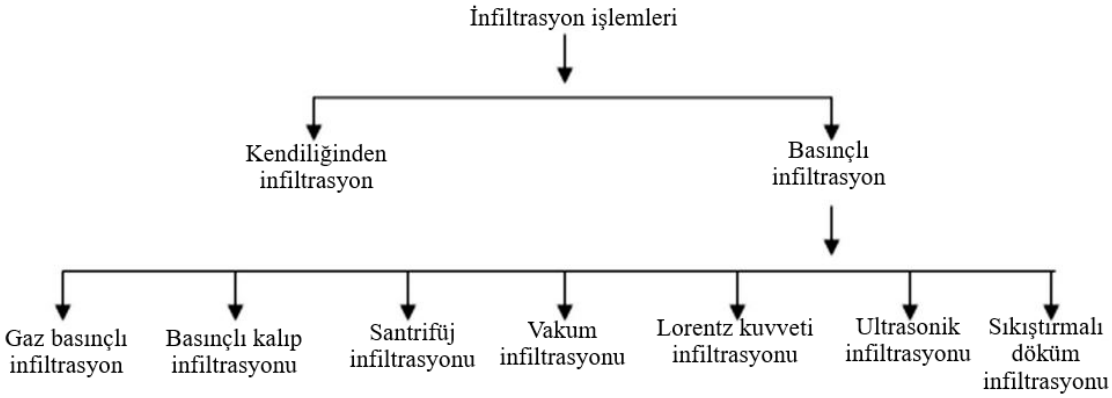
iv) Eklenen bir madde ile metalik tozların sinterlenmesi gözenekli veya gözenekli iskelet sistemlerin yapılarını oluşturmaya katkıda bulunur. Bu yöntem en esnek olanıdır ve farklı bir yapıya ve gözenekli temel sistemi oluşturan malzemenin oranına sahip infiltre edilmiş malzemelerden elde edilmesine izin verir. Gözeneklilik ve karakter seviyesi boşlukların oluştuğu yerde yüksek bir sıcaklıkta ayrışmaya giden farklı gözenek oluşturucu maddeler (PFA) aracılığıyla kontrol edilebilir. Bağlayıcı veya köpükleme elemanları olarak en sık kullanılanlar, termal ayrışma sıcaklığı sinterleme sıcaklığından çok daha düşük olan malzemeler veya maddelerdir, örneğin; stearik asit, polietilen,

balmumu, nişasta, selülozlar, karbon fiberler, talaş (Li vd., 2003; Mattern vd., 2004; Dobrzański vd., 2006; Dobrzański vd., 2009).

Bununla birlikte, bir bağlayıcı ve diğer köpükleme elemanlarının çıkarılmasından sonra sinterlenmiş alaşımda açık kanallar ağı oluşturulmalıdır. Gözeneklerin yapısını oluşturan bir madde (madde buharlaştırıldıktan sonra elde edilen planlanmış gözenekliliğe bağlı oranı ile) temel metal matrise ve takviye tozlarına yüksek bir sıcaklıkta ısıl ayrışmaya girmek için green (ham) kompakt aşamadan önce (sinterleme işleminde) eklenir. Bu yöntem, farklı bir yapılı ve infiltrasyon sırasında malzemenin tüm hacminde sıvı metalin nüfuz etmesini destekleyen açık, birbirine bağlı gözeneklere sahip gözenekli yarı ürünlerin üretilmesini sağlar. Yeterli mekanik mukavemete, düzgün gözenek dağılımına, gözenek boyutuna ve gözenek seviyesine sahip gözenekli preform sistemin sentezi infiltrasyon işleminde yer alan önemli adımlardan biridir. Isıl direnç, düşük yoğunluk, kontrollü geçirgenlik, yüksek yüzey alanı ve yüksek yapısal homojenlik gibi bu gözenekli preform sistemlerin etkileyici özellikleri çoklu mühendislik uygulamaları için onları potansiyel adaylar haline getirir. Sinterlenmiş preform sisteminin açık gözenekleri ve gözenekli kanallarının yapısını karakterize eden temel faktör geçirgenliktir. Bununla birlikte, infiltrasyon derinliği ve hızı gözenekliğin hacim oranı ile değişen gözenekli preform sistemdeki geçirgenlik katsayısından etkilenir. İnfiltrasyonda ıslanabilirlik sinterlenmiş gözenekli sistemin özelliklerine de bağlıdır (Manu vd., 2016).

5.3 Eriyik İnfiltrasyon Tekniğinin Sınıflandırılması

Eriyik infiltrasyon işlemleri genel olarak iki kategoriye ayrılabilir: (a) basınçsız infiltrasyon (kendiliğinden infiltrasyon) ve (b) basınçlı infiltrasyon (Şekil 5.1). Takviye fazının kapiler hareketi infiltrasyon için bir tahrik gücü gibi hareket ettiğinde, işlemlerin kategorisi kendiliğinden infiltrasyon olarak adlandırılır. Basınçlı infiltrasyonda, gazlı, mekanik, sıkma, elektromanyetik gibi bir dış basınç preformlar boyunca eriyik metalin infiltrasyonunu hızlandıran sıvı matris faza uygulanır (Manu vd., 2016).



Şekil 5.1 Metal matris kompozitlerin üretimi için infiltrasyon işleminin sınıflandırılması

Tetikleyici etkene ve sıvı metallerin gerekli infiltre edici basıncına bağlı olarak infiltrasyon yöntemleri üç ana kategoriye ayrılır (Lianxi vd., 1999; Eardley vd., 2003; Dobrzański vd., 2017):

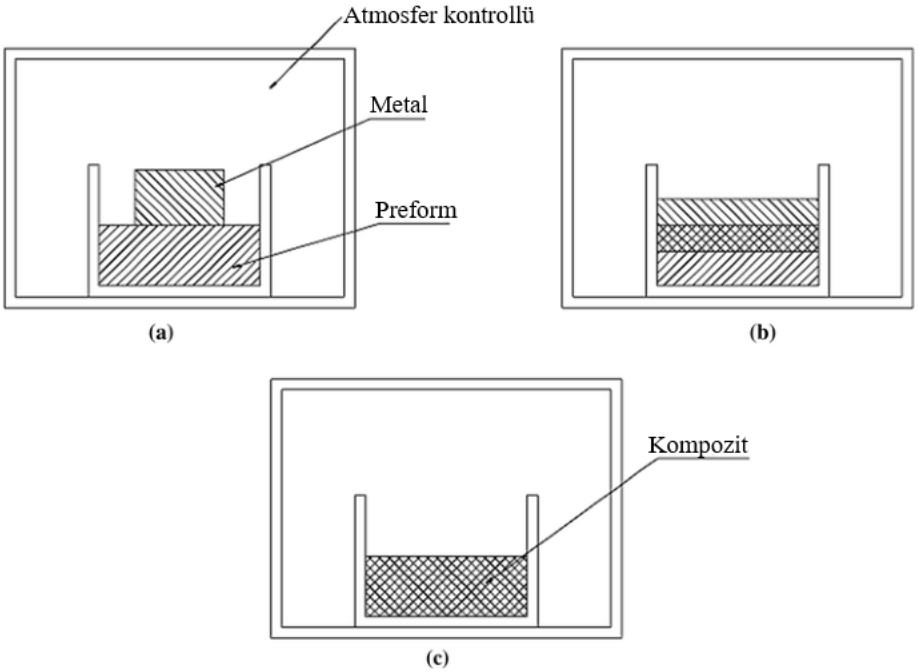
1. Basınçsız İnfiltrasyon (Kendiliğinden İnfiltrasyon)
2. Dış Basınç Destekli (Basınçlı İnfiltrasyon)
3. Alt Basınç Destekli (Vakum İnfiltrasyon)

5.3.1 Kendiliğinden İnfiltrasyon (Basınçsız İnfiltrasyon)

Kendiliğinden infiltrasyonda, herhangi bir dış kuvvet uygulaması olmaksızın, eritilmiş sıvı metal gözenekli gövdenin boşluklarına girer (Şekil 5.2). Kendi kendine nüfuz etme için iyi ıslatma koşullarının korunmasını sağlayan kontrollü ısı ve gaz atmosferi yardımı ile bu gerçekleştirilebilir (Lee vd., 2009).

Basitçe, kapilarite ile sıvı metalin gözenekli preform içine yönlendirildiği hidrostatik basınç aktivitesi altında infiltrasyon kapiler basınç veya basınçsız infiltrasyon ile desteklenir. Önceden sinterlenmiş toz kompaktlarının basınçsız eriyik infiltrasyonunda, infiltrasyon mekanizması çoğunlukla kapiler kuvvetlerin etkisine dayanmaktadır. İnfiltrasyon oranı hem yeni oluşturulmuş sıvı/katı ara yüzeyinin yüzey gerilimiyle hem de kapiler yarıçap ile ters orantılıdır. Sonuç olarak hem kapiler yarıçap hem de sıvı/katı yüzey gerilimi sıvı fazın kanallar arasına nüfuz etmesi sırasında

değişebilir, bu durum kapiler veya hidrostatik akış infiltrasyon mekanizmasının baskınlığını belirler (Handbook, 1984; Kaysser, 1991; Manu vd., 2016).



Şekil 5.2 Kendiliğinden İnfiltrasyon: (a) infiltrasyonun oluştuğu kontrollü atmosfer, (b) sıvı metalin sızması ve (c) son ürün

Basınçsız infiltrasyon mekanizması kabaca aşağıdaki gibi dört adıma ayrılabilir:

(i) Kolay erimiş metal penetrasyonunu kolaylaştırmaya yardım etmek için gazların uzaklaştırılmasında argon gaz kontrolü altında yapılan infiltrasyon işlemi,

(ii) Preform alaşımdan gözenek oluşturucu maddeyi (PFA) sinterleme ve buharlaştırmaya başlama ve temel alaşımda gözeneklilik oluşturma,

(iii) Preform gözenekli alaşımda erimiş metal infiltrasyonu

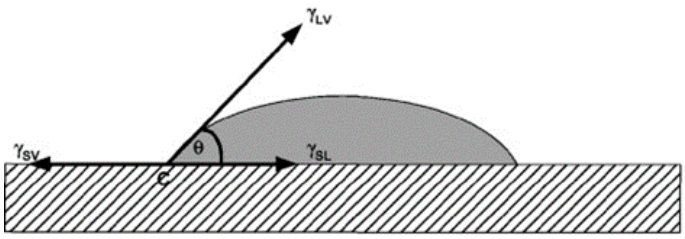
(iv) Nihai malzemeleri oluşturmak için katılaşma.

Her ne kadar maliyet açısından bu işlem en basit ve en avantajlı olsa da, gözenekli preform sistemi oluşturmak ve infiltrasyonu gerçekleştirmek için özel bir maddenin (PFA) kullanılması gereklidir. Preformdaki bağlayıcı madde green (ham) gövdeyle beraber sinterlenmiş gözenekli yapıya parçacıklar arasında köprü oluşturarak mukavemet kazandıran ikili bir rol oynar.

Sıvı eriyik metal tarafından preform gözenekli alaşımın ıslatılabilirliği basınçsız infiltrasyon tekniği ile işleme için temel bir parametredir. Zayıf ıslatılabilirlik, sistemlere bağlı olarak intermetalik fazların oluşumuyla sonuçlanan ara yüzdeki istenmeyen reaksiyonlara yol açan infiltrasyon işlemini yavaşlatarak, infiltrasyon sürecini olumsuz etkiler (Constantinescu vd., 1993).

Genel olarak, katının bir sıvı ile ıslatma sistemi temas açısı θ ile tahmin edilir (Şekil 5.3). Temas açısı Young denklemiyle (5.1) ilişkilendirildiği gibi katının yüzey enerjisi γ_{sv} ile sıvının yüzey gerilimi γ_{lv} ve katı/sıvı ara yüz enerjisi γ_{sl} arasındaki denge ile belirlenebilir:

$$cos\theta = \frac{\gamma_{sv}-\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \tag{5.1}$$



Şekil 5.3 Islatmayan sistem ve ıslatan sistemdeki temas açısını gösteren şematik çizimler

Burada, γ_{lv}, γ_{sv}, ve γ_{sl} sırasıyla, sıvı metal yüzey gerilimi, katı/buhar ve katı/sıvının yüzey enerjileridir. Eğer $\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$ ise, yani $\theta < 90^o$ olduğu zaman, eriyik metal katı preformu ıslatacaktır. Benzer şekilde, eğer yukarıdaki süreç ıslatmayan sistem durumunda tersine giderse, infiltrasyon için minimum bir basınç (eşik basıncı) uygulanacaktır (Manu vd., 2016).

German (1989), ıslatılabilen sistemlerde basınçsız infiltrasyonun kapiler kuvvetler ve yerçekimi ile yönlendirildiğini bildirmiştir. Kapiler olgusu gözenek kanalları 1 µm'den daha küçük olan sistemler için giderek daha önemli bir hale gelirken, çapı 10 µm'den daha büyük olan gözeneklerin doldurulması için yerçekimi asıl kuvvettir.

Kapiler akış hızı Darcy kanunu (5.2) ile tanımlanmıştır, bu tanım infiltrasyon derinliğinin parabolik zaman bağlılığını göstermektedir (Vasić vd., 2009):

$$x = \sqrt{\frac{2KP}{\mu}} . \sqrt{t} \tag{5.2}$$

İnfiltrasyon süresi, üretilen yeni alaşımın mekanik özelliklerinde de önemli bir rol oynar. Tong vd. (2015) üretilen kompozitin mekanik özellikleri üzerinde infiltrasyon zamanının etkilerini incelemiş ve infiltre olmuş eriyik metal ile preform arasındaki reaksiyonun zamana bağımlı olduğunu ve daha yüksek gözenekliliğe sahip preformun düşük mekanik özellikler gösterdiğini bulmuştur. Preform gözenekliliği ne kadar fazla olursa, eriyik ve parçacıkların teması o kadar fazla olacaktır ve böylece infiltrasyon zamanındaki bir artış ile ara yüzey reaksiyonları da daha fazla olacak bu durum da ürünlerin mekanik mukavemetini olumsuz etkileyecektir.

Xi vd. (1996), Darcy yasasında belirtildiği gibi eriyik metalin gözenekli preforma infiltrasyon oranının aşağıdaki gibi olduğunu bildirmiştir.

$$v = \frac{K}{\mu}\frac{dp}{dx} \tag{5.3}$$

Burada, v akış hızı, K eriyik metal akışı boyunca birbirine bağlı kanalların şekline ve boyutlarına bağlı geçirgenlik, μ eriyik metalin viskozitesi, p eriyik metal ile temas halinde olan gözeneklerin boyutu ve şekli ile ilişkili basınç (kendiliğinden infiltrasyon için kapiler basınç) ve x infiltrasyon mesafesidir.

Kapilarite gözeneklerin kendiliğinden sıvılar tarafından doldurulabileceği kavramıyla ilişkilidir. İtme kuvveti sıvı ve kapiler duvarı arasındaki uygun etkileşimdir (ıslatma). Kapiler basınç farkı (ΔP) Laplace denklemi ile verilir:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{lv}cos\theta}{r} \tag{5.4}$$

Burada, Δp kapiler basınç farkı ve r gözenek yarıçapıdır. Eğer sıvı katıyı ıslatırsa (θ < 90°), infiltrasyon kendiliğindendir. Fakat ıslanmayan bir durumda kapiler infiltrasyon oluşabilir. Bir matrisin makro gözeneklerine ıslatmayan sıvıların girmesi için veya ıslatan sıvının infiltrasyonunu hızlandırmak için bir dış basınç uygulamak geleneksel bir yöntemdir. Negatif kapiler basıncın üstesinden gelmek için kritik basınç aynı

zamanda sızma basıncı olarak da bilinir (Extrand ve Moon, 2012; de Jongh ve Eggenhuise, 2013).

Gözenekli preformdaki eriyik metal ve kapalı kalmış gazların içindeki bileşenler arasındaki etkin kimyasal reaksiyon preformda basınç düşmesine neden olur ve böylece eriyik metalin penetrasyon kolaylığını iyileştirir. Preform sistemdeki basınç düşüşü, eriyik metal ve infiltrasyon önündeki adsorbe olmuş nem arasındaki reaksiyon sebebiyle metal ve preform arasındaki ara yüzeyde bulunan oksit filmin kırılmasına yardımcı olan eriyik metalin emişini iyileştirir (Nakae ve Hiramoto, 2011).

Yukarıda belirtilen optimum gözenekliliğin yanı sıra, toz karışımından her tür partikülün sıvı infiltrant tarafından ıslatılması desteklenmelidir. Arayüzey bağının mukavemetinin sıvının yüzey gerilimini aştığı durumda, bir katı parça yüzeyi ile sıvı infiltrantı arasında ıslatma etkilenir. Aslında bu mukavemet sıvı kapiler akışın tahrik kuvvetidir ve hem katı toz parçacıklarının hem de sıvı infiltrantın yüzey gerilimleriyle beraber yeni oluşturulmuş sıvı/katı ara yüzey gerilimine bağlıdır. Heterojen bağlanma esnasında, işlem sıcaklığı ve bekletme süresi, basınçsız infiltrasyon tekniği tarafından hazırlanan malzemelerin mikroyapıları üzerine etki eder. İnfiltrasyon süresi, infiltrasyon derinliği ve nihai alaşım yapısının mekanik özellikleri üzerinde de önemli bir rol oynar.

Diğer geleneksel yöntemlere kıyasla infiltrasyonla işlenmiş malzemeler, akıllıca tasarlanmış gözenekli preform sisteminin kullanılması nedeniyle daha izotropik bir mikroyapıya sahiptir. Gözenekli preform sistemde, toz parçacıkları bağlayıcılarla sıkıca paketlenir ve gözeneklerin düzenli olarak tek düze dağılımını sağlar (gözenekler yapay olarak oluşturulur). Alaşım elementlerinin farklı hacim oranları ile karmaşık şekilli bileşenleri geliştirme yeteneği diğer sistemlere kıyasla infiltrasyon işlemine ek bir avantaj sağlamaktadır. Özellikle kendiliğinden infiltrasyon işlemleri için eriyik metal ile gözenekli alt tabaka arasında iyi bir yapışma sağlamak için ıslatma sağlanmalıdır. İnfiltre edilmiş metal ile gözenekli baz alaşımı arasındaki ara yüzey reaksiyonları büyük ölçüde işleme metodolojisine bağlıdır. Preform katman kalınlığı, sinterleme sıcaklığı, ısıtma ve soğutma oranı, infiltrasyon basıncı, eriyik dökme

sıcaklığı, bağlayıcı malzemelerin buharlaşma sıcaklığı ve infiltrasyon süresi, infiltrasyon kalitesini belirleyen başlıca işlem parametreleridir.

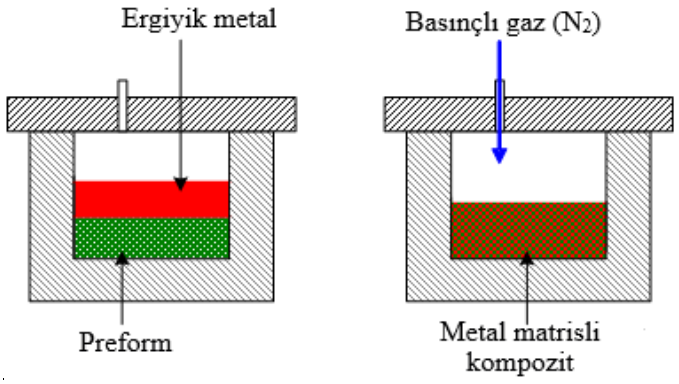
5.3.2 Dış Basınç Destekli (Basınçlı İnfiltrasyon)

Sıvı metalin gözenekli takviye matrisine infiltrasyonunu mekanik kuvvet veya dış basıncın yönettiği infiltrasyon işlemi basınçlı infiltrasyon olarak adlandırılır. Eriyik metal ile gözenekli yapı arasındaki zayıf ıslatma metali gözenekli preform içine basınçlı yerleştirmek için mekanik enerji verilerek aşılabilir. Çeşitli basınçlı infiltrasyon yöntemleri vardır ve bunlar aşağıda açıklanmıştır.

5.3.2.1 Gaz basıncı infiltrasyonu

Basınçlı gazın (Şekil 5.4) eriyik metalin gözenekli gövdeye nüfuz etmesi için tahrik kuvvet olarak kullanıldığı işleme gaz basıncı infiltrasyon işlemi denir. Gaz infiltrasyon işlemi, normalde daha düşük gaz basınçlarında kolay nüfuz etmeyi kolaylaştırmak amacıyla kapalı kalmış havadan kurtulmak için preformun diğer ucundaki vakum ile birlikte yürütülür (Carreno-Morelli vd., 1998).

Qi vd. (2012), gözenekli preform içindeki gazın anti-basıncının önemli miktarda infiltrasyon hızını yavaşlattığını bunun da artan infiltrasyon derinliği ve sıcaklıkla arttığını öne sürmektedir. Sonuç olarak, erimiş metalin tam infiltrasyonu için yüksek basınca ihtiyaç duyulmaktadır, bu sebeple, eşik basıncı analizi sırasında gazların anti-basıncı dikkate alınmalıdır.



Şekil 5.4 Gaz basınç infiltrasyon işleminin şematik gösterimleri (Manu vd., 2016)

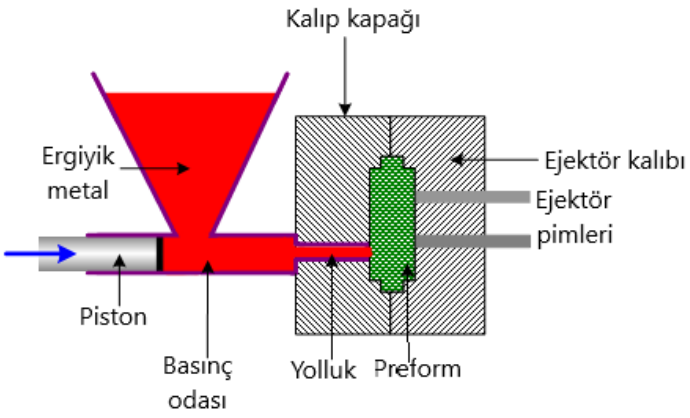
Qi vd. (2012), sonuç olarak eriyik metalin tam infiltrasyonu için yüksek basıncın gerekli olduğunu, bu nedenle, eşik basıncı analizi esnasında gazların anti-basıncının dikkate alındığını bildirmiştir. İdeal gaz denklemi $PV = nRT$ ile, gazın anti-basıncı şu şekilde ifade edilebilir:

$$Pg(z) = \frac{P_0 T_Z L}{T_0[L-z]} \tag{5.5}$$

Burada, P_o başlangıçtaki gaz basıncı, T_o başlangıç sıcaklığı, L preformun toplam uzunluğu ve Tz ise infiltrasyon bir z yüksekliğine ulaştığında gazın sıcaklığıdır. Gaz basınç infiltrasyonu işlemi esnasında infiltrasyon sıcaklığı ve basıncı arttırmak nihai ürünlerin mekanik özellikleri üzerinde bir etki gösteren bileşenin bağıl yoğunluğunu iyileştirir (Manu vd., 2016).

5.3.2.2 Basınçlı kalıp infiltrasyonu

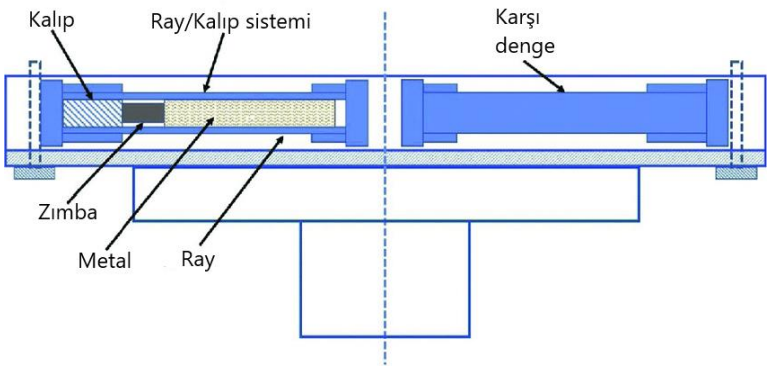
Basınçlı kalıp infiltrasyon işlemi (Şekil 5.5) gözenekli bir preformun katı bir kalıp içine yerleştirilmesini ve gözenekli preform içinde bulunan sıvı metalin penetrasyonuna izin vermek için haraketli bir pistonun yardımıyla basınç uygulanmasını içerir. Optimize edilen işlem parametreleri arasında hız, kalıp sıcaklığı ve piston basıncı bulunur. Düşük maliyet ve yüksek karmaşıklık ve hassasiyete sahip bileşenleri üretme yeteneği bu işlemin temel avantajlarıdır. İnfiltrasyon öncesi ve esnasında eriyik metalin basıncından dolayı preformun deformasyonu, infiltrasyon esnasında preformun yüksek sıkıştırma oranı nedeniyle sıkıştırmalı döküme kıyasla basınçlı kalıba döküm için yüksek olacaktır (Manu vds., 2016).



Şekil 5.5 Basınçlı kalıp infiltrasyon işleminin şematik gösterimleri (Manu vd., 2016)

5.3.2.3 Santrifüj infiltrasyonu

Santrifüj infiltrasyon işleminde, dönme/santrifüj kuvveti gözenekli preformun sıvı eriyik metal ile infiltrasyonu için kullanılır (Şekil 5.6). Gözenekli takviye üretimi esnasında, malzemeler eriyik metal ile doldurulmuş ve uzatılmış bir kızağa sahip bir kalıp (uç kısmında) içine yerleştirilir. Kızağın (ray) büyük dönme hızları, preform içinde akması için eriyik metalin viskoz kuvvetlerini ve eriyik penetrasyonunun eşik basıncını aşmak için infiltrasyonu yönlendirmede gerekli santrifüj (merkezkaç) kuvvetini başlatır (Manu vd., 2016).



Şekil 5.6 Santrifüjlü infiltrasyon işlemi (Ramanathan vd., 2019)

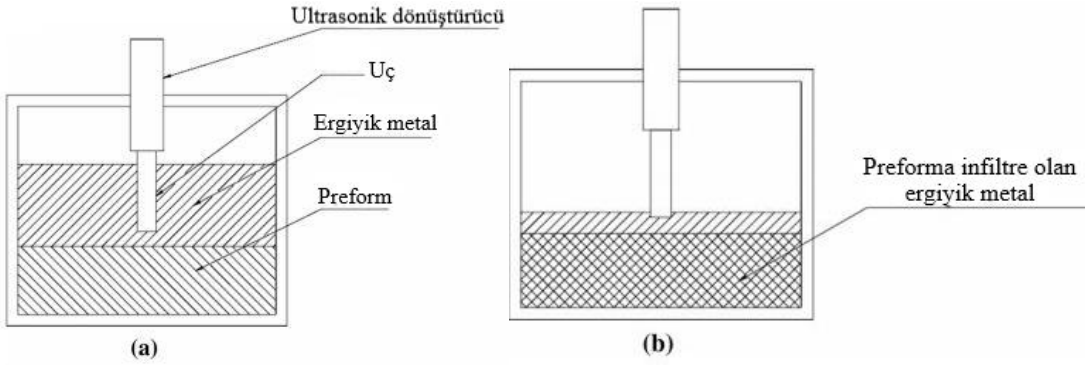
5.3.2.4 Lorentz kuvveti infiltrasyonu

Lorentz kuvveti infiltrasyon işlemi eriyik metali seramik preformlara itmek için elektromanyetik kuvvetin kullanıldığı yeni bir infiltrasyon işlemidir. İşlem sırasında, preform yüksek frekanslı bir manyetik darbeye maruz bırakılan sıvı bir eriyik metal içine batırılır. Eş zamanlı olarak, sıvı metalde yönlendirilmiş Eddy akımları manyetik darbe ile etkileşime girer ve sıvı eriyik metal içinde Lorentz gövde kuvvetini geliştirir bu durum da sıvı metalin yüksek bir hızda seramik preforma girmesine neden olur (Manu vd., 2016).

5.3.2.5 Ultrasonik infiltrasyon

Ultrasonik infiltrasyon işleminde, ultrasonik titreşimle üretilen basınç dalgaları eriyik matris malzemenin seramik preforma nüfuz etmesine yardımcı olur (Şekil 5.7). Ultrasonik titreşim, sıvı erimiş metaldeki bir başlık (huni) aracılığıyla harekete geçirildiğinde, akustik kavitasyon kabarcıkları oluşur. Gözenekli preformda hapsolmuş hava ve eriyik metaldeki çözünmüş gaz, kavitasyonun çekirdeği haline gelebilir. Bir kabarcık patladığında, eriyik metale yakın bir yerden infiltrasyon işlemine neden olan bir şok dalgası oluşur.

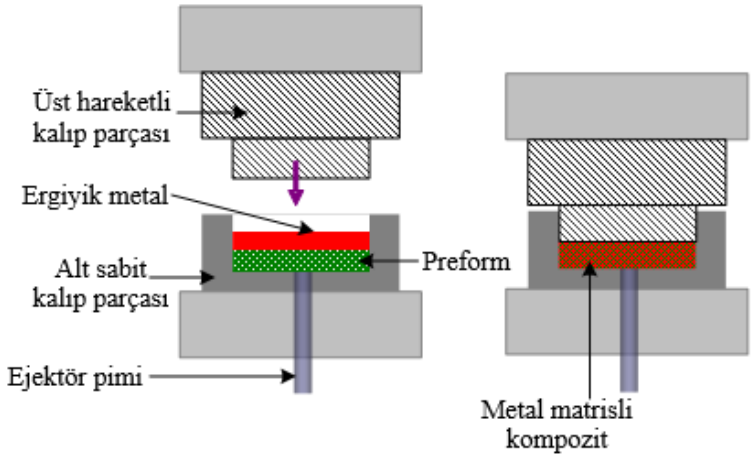
Ultrasonik infiltrasyon için dikkate alınan önemli işlem parametreleri, ultrasonik güç, başlıktaki delik ve üretim hızıdır (Manu vd., 2016).



Şekil 5.7 Ultrasonik infiltrasyon işleminin şematik görünümleri: (a) Ultrasonik titreşimden önce ve (b) ultrasonik titreşim sonrası

5.3.2.6 Sıkıştırmalı döküm infiltrasyonu

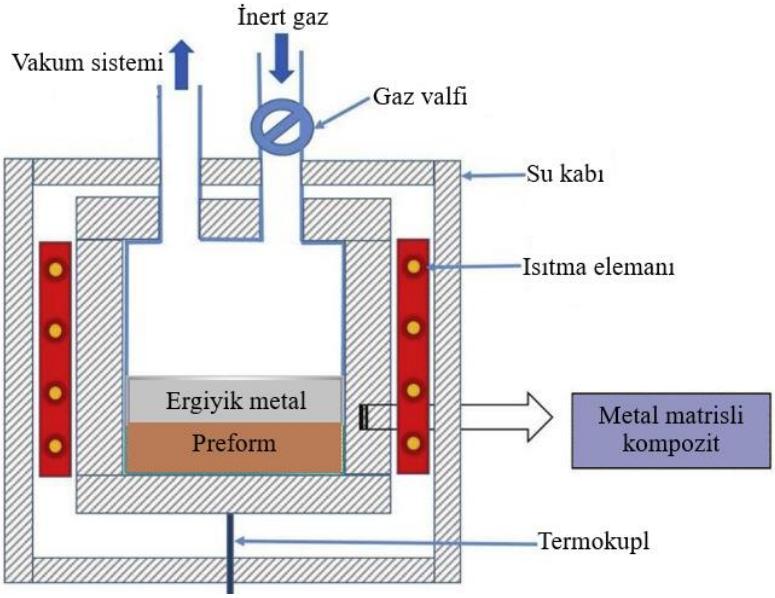
Sıkıştırmalı döküm infiltrasyonu, takviyenin şekli, hacim oranı, kimyası ve dağılımı üzerinde yakın kontrole sahip nihai şekle yakın metal matris kompozitlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan yöntemlerden biridir. Diğer geleneksel yöntemlere nazaran bu işlem işlenmesi zor olan kompozit bileşenlerin üretiminde avantajlar sunar. Bu işlem (Şekil 5.8), gözenekli preformun takviye elemanı olarak oluşmasını ve tipik olarak 50-100 MPa aralığında bir basınç altında eriyik matris malzeme ile infiltrasyonunu içerir (Mortensen, 2000).



Şekil 5.8 Sıkıştırmalı döküm infiltrasyon işleminin şematik görünümü (Manu vd., 2016)

5.3.3 Alt Basınç Destekli İnfiltrasyon (Vakum İnfiltrasyon)

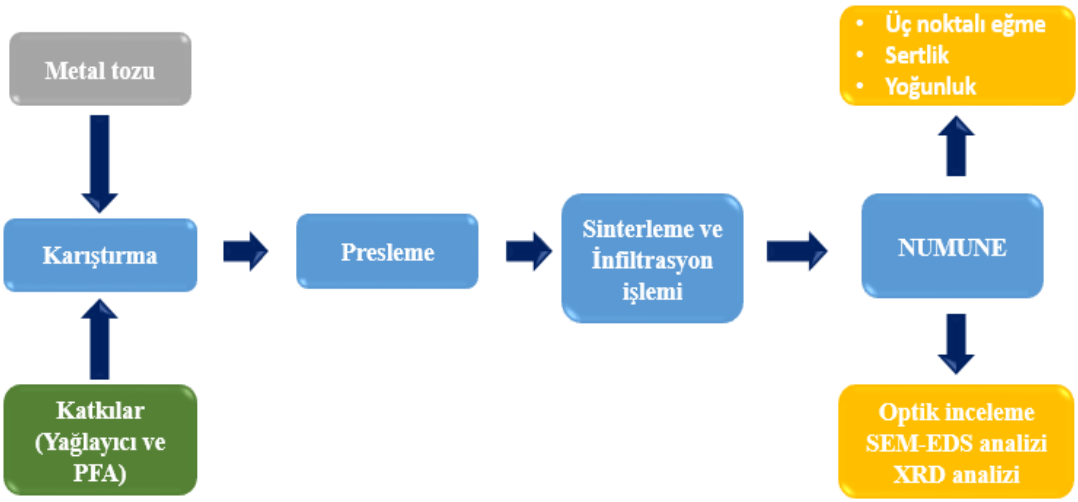
Vakum infiltrasyonunda atmosfer basıncına göre gaz basıncının azaltıldığı koşullarda sinterlenmiş gözenekli bir matris yerleştirilir ve infiltrasyona sebep olan bir etken de sıvı metalin pozitif bir basıncıdır (Ma vd., 2013). Vakum infiltrasyon matris metalin boşaltılmış preforma emme basıncının uygulanması nedeniyle nüfuz ettiği negatif bir basınç infiltrasyonunu içerir (Şekil 5.9) (Gul vd., 2004).



Şekil 5.9 Vakum infiltrasyon işleminin çalışma prensibini gösteren şematik görünüm

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmaların amacı, TM yöntemiyle Ti-Cu ikili alaşımın üretimi için kendiliğinden eriyen infiltrasyon işlemi ve sıvı faz sinterlemesi uygulamasını içermektedir. Sadece üretim tekniği değil, aynı zamanda Ti-Cu alaşımının araştırılmasında önemli bir katkı etkeni elde edilmiştir. Tüm çalışma için oluşturulan deneysel prosedürün şematik bir gösterimi Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1 Ti-Cu alaşımının üretimi için deneysel akış diyagramı

Deneysel çalışma üç ana kısma ayrılmıştır; ilk aşama tozların karıştırma işlemi ve presleme işlemi olup, titanyum, gözenek oluşturan maddeler (PFA) ve bakır malzemeler ile farklı oranlarda ve farklı tabakalar için karıştırılmıştır. Daha sonra istenilen ebatlarda kalıplarda soğuk preslenmiştir. İkinci aşama Ti tozlarının erimiş Cu ile infiltrasyonuna ve argon atmosferinde 1100 ^{o}C ve 1200 ^{o}C sıcaklıklarında 60 dakika sinterlemedir. Son olarak, Ti-Cu alaşımının mikroyapısal, kırık yüzey morfolojisi ve mekanik karakterizasyonu gerçekleştirilir. Çalışma boyunca farklı teknikler ve testler kullanılmıştır; bu teknikler hakkında deneysel detaylar bu bölümde açıklanmaktadır.

6.1 Malzemeler ve Numune Hazırlama

6.1.1 Kullanılan malzemeler

Bu çalışmada, ticari saf titanyum (Ti) tozu (parçacık boyutu -90 +22 µm; %99,6 saflık) ve saf Cu tozu (parçacık boyutu <45 µm; %99,7 saflık) kullanılmıştır. Alındığı şekliyle Ti tozunun yoğunluğu, parçacık boyutu ve kimyasal bileşimi Tablo 6.1'de verilmiştir. Titanyum malzemesinde gözenek oluşturmak için belirli oranlarda çinko sitearat tozu ($Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$) gözenek oluşturucu madde (PFA) olarak kullanılmıştır.

Tablo 6.1 Ti ve Cu tozunun karakteristiği ve kimyasal bileşimi

Toz Malzeme	Nominal Kimyasal Bileşim (% ağırlıkça)								Yoğunluk (g/cm^3)	Parçacık boyutu (µm)
	Ti	Cu	O	C	Fe	H	N	Si		
Ti	Kalan	-	0,35	0,05	0,50	0,015	0,04	0,01	4,51	-90 +22
Cu	-	99,7	-	-	-	-	-	-	8,96	<45

PFA bağlayıcı olarak çinko stearat üç konsantrasyonunda (%10, 15 ve 20) karıştırılan ve harmanlanan alt tabaka temel alaşımı olarak Ti tozu kullanılmış olup, işlemin amacı ergiyik infiltrasyon işlemini gerçekleştirmektir. Aynı zamanda sıvı faz sinterlemesi içinde yine titanyum içerisine yine üç konsantrasyonda (%10, 15 ve 20) bakır tozu kullanılmıştır. PFA miktarı ile sıvı faz sinterlemesi için katılan bakır oranının aynı olmasının nedeni PFA'nın oluşturduğu gözeneklere aynı miktarda bakırın infiltre olması düşüncesidir. Tasarlanan numuneler dört gruba ayrılmıştır.

Grup 1: Ti

Grup 2: Ti + ağ. %10 PFA / Ti + ağ. %10 Cu

Grup 3: Ti + ağ. %15 PFA / Ti + ağ. %15 Cu

Grup 4: Ti + ağ. %20 PFA / Ti + ağ. %20 Cu

6.1.2 Numune Hazırlama

Numunelerin hazırlanmasında kullanılan çeşitli teknikler şöyledir:

a) Ti-PFA toz karışım tabakasının toz karıştırma mikseriyle (turbula) ile karıştırılıp hazırlanması.

b) Ti-Cu toz karışımının homojen bir karıştırmak için bilyeli öğütücü ile karıştırılarak hazırlanması.

c) Ham toz numunelerinin iki boyutlu soğuk sıkıştırılması:

   i) Dikdörtgen numunelerin boyutu: 24mm x 10mm x 8 mm

   ii) Silindir numunelerin boyutu: ϕ 20 mm x 8 mm

d) Sinterleme (1100 °C /60 dk. ve 1200 °C/60 dk.)

Fotoğraf 6.1'deki bilyeli öğütücü (Retsch PM 100) titanyum tozu içine ağırlıkça % 10, 15 ve 20 oranlarında katılan bakırın homojen olarak karıştırılmasında kullanılmıştır. Başlangıçta Ti-Cu toz karışımları paslanmaz çelik haznelere (125 ml, iç çapı 50 mm) 100Cr6 çelik bilyelerle (çap 10 mm) birlikte konulmuştur. Bilye miktarı olarak 10:1 oranı seçilmiştir. Ayrıca tozların bilyelere ve hazneye yapışmasını (kaynaklanmasını) önlemek için toz ağırlığının yaklaşık % 2'i kadar çinko stearat kullanılmıştır. Toz karışım 350 rpm hızda bir saat karıştırılmıştır.



Fotoğraf 6.1 Bilyelı öğütme makinesi

Fotoğraf 6.2’deki toz karıştırma mikseri (turbula) Ti ve PFA toz karışımının homojen karışımı için kullanılmıştır. Bu turbulada toz karışımı 30 dakika süre ile 20 d/d hızda karıştırılmıştır.



Fotoğraf 6.2 Toz karıştırma mikseri (Turbula)

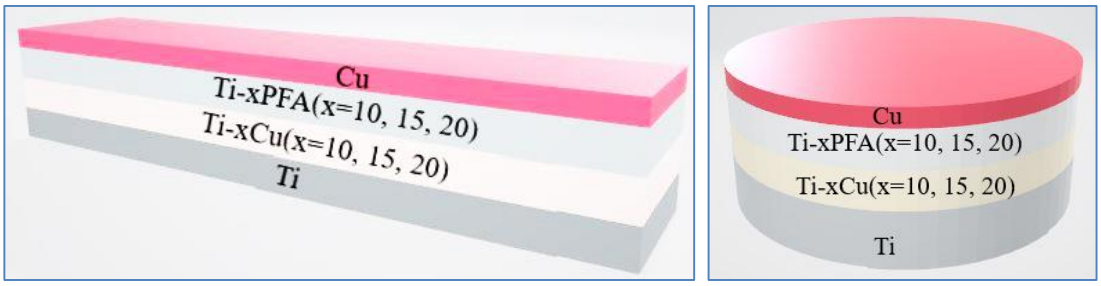
Soğuk presleme işlemi Fotoğraf 6.3’deki Kastamonu Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Specac marka GS15011 model hidrolik pres ile yapılmıştır. Presleme işleminde 400 MPa’lık basınç kullanılmıştır. Dikdörtgen ve silindirik ham kompakt numuneler toz karışımlarından hazırlanmış ve sinterleme işlem sıcaklıklarına bağlı olarak 2 kısma bölünmüştür. Kullanılan kalıplar Fotoğraf 6.4’de verilmiştir. Bu işlemde, mekanik testler için tozlar dikdörtgen kalıp (24 mm x 10 mm x 8 mm) içine ve 20 mm çaplı silindirik bir kalıba metalografik inceleme için yerleştirilmiştir. Toz karışımlardan hazırlanan green kompakt numuneler en üstte bakır (2 mm), onun altında Ti-PFA (2 mm), sonrasında Ti-Cu (2 mm) ve en son saf titanyum (4 mm) tabakalarından oluşmaktadır. Hem silindirik hem de dikdörtgen geometrilerine sahip soğuk preslenen, sinterleme öncesi numuneler Fotoğraf 6.5’de verilmiştir.



Fotoğraf 6.3 Soğuk presleme cihazı



Fotoğraf 6.4 Numune üretiminde kullanılan kalıplar



Fotoğraf 6.5 Soğuk presleme sonrası sinterleme öncesi iki geometrik şekle sahip numune görüntüleri

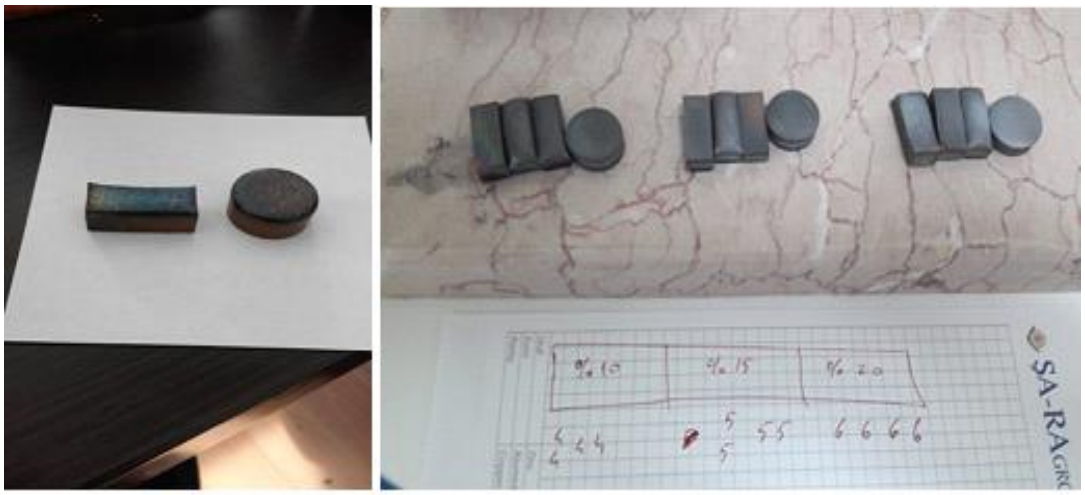
Ham numuneler herhangi bir oksitlenmeyi önlemek için saf argon atmosferin altında bir tüp fırın içinde 1100 ºC ve 1200 ºC'de 60 dakika bekletme süresinde 10 ºC/dk. ısıtma/soğutma hızında sinterlenmiştir. Fotoğraf 6.6'da, numunelerin sinterleme

işleminde kullanılan Kastamonu Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan atmosfer kontrollü ısıl işlem fırını (Protherm) görülmektedir.



Fotoğraf 6.6 Sinterleme fırını

Numunelerdeki katı PFA bağlayıcıların buharlaşması nedeniyle gözenekler ve kusurlar oluşturabilir. Buharlaşan PFA'nın yerine bakırın infiltre olması amaçlanmıştır. Fotoğraf 6.7, sinterleme işlemi sonrası dikdörtgen ve silindirik Ti-Cu numunelerini göstermektedir.



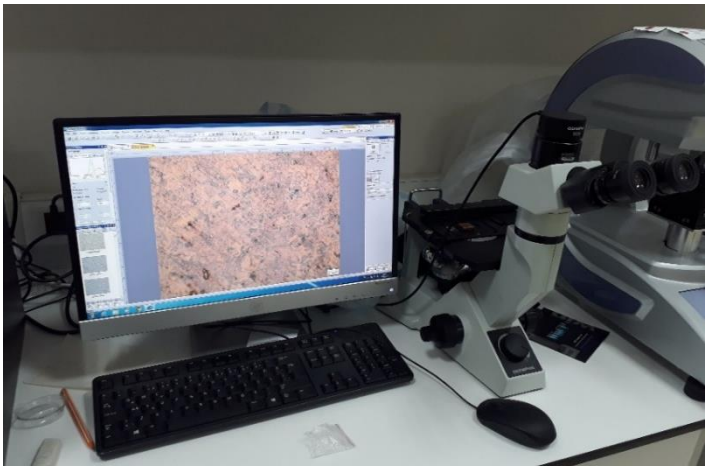
Fotoğraf 6.7 Sinterleme işlemi sonrası dikdörtgen ve silindirik Ti-Cu numuneler

Metalografik incelemeler için, elde edilen metalografi numuneleri 60-1200 mesh zımpara kağıtlarla zımparalanmıştır. Daha sonra, numunelerin yüzeyleri elmas sprey

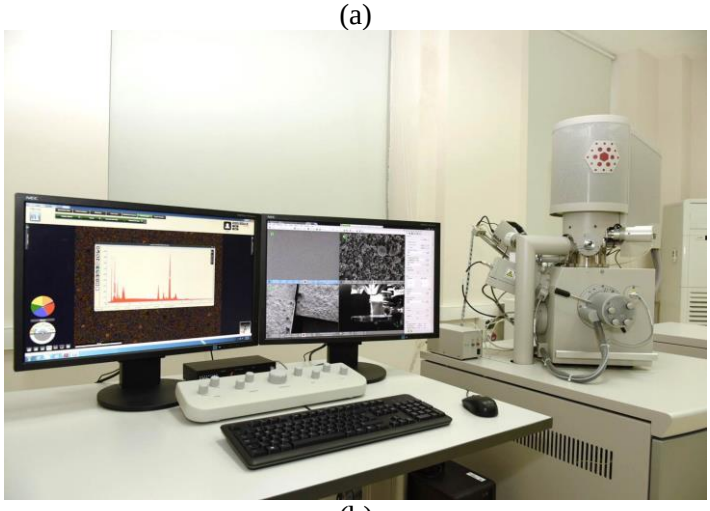
yardımı ile parlatılmıştır. Mikroyapı analizi için, Kroll'un hidroflorik asit (2 ml), nitrik asit (6 ml) ve saf su (92 ml) içeren reaktif çözeltisi numuneleri dağlamak için kullanılmıştır.

6.2 Mikroyapı İncelemesi

Mikroyapı ve kırık yüzey karakterizasyonu, Kastamonu Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan optik mikroskop OM (Olympus GX41 mikroskop) ve Kastamonu Üniversitesi, Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu SEM (FEI QUANTA 250 FEG) ile incelenmiştir. Fotoğraf 6.8, bu çalışmada kullanılan optik mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobunu (SEM) göstermektedir.



(a)



(b)

Fotoğraf 6.8 Mikroyapı incelemesi için kullanılan cihazlar: (a) Optik mikroskop, (b) Taramalı elektron mikroskobu

Ti-Cu alaşımların sinterlenmiş numunelerinin faz analizi Karabük Üniversitesinde bulunan X-ışını difraktometresi (RIGAKU ULTRA IV XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Fotoğraf 6.9). Faz tespiti, her bir karakteristik pikin eşleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

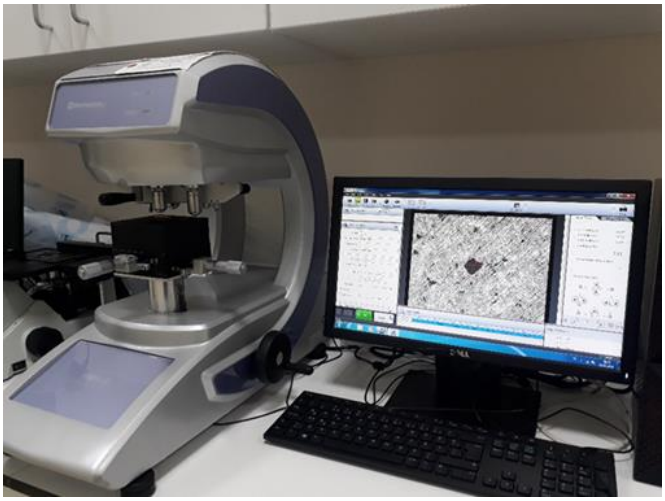


Fotoğraf 6.9 XRD cihazı

6.3 Mekanik Testler

6.3.1 Sertlik Testi

Sertlik testi, mühendislik tasarımlarında, yapı analizinde ve malzeme geliştirmede kullanılan malzeme özellikleri için temel bir mekanik testtir. Bu çalışmada, Vickers mikro sertlik ölçümleri (Hv) SHIMADZU HMV-G21 model mikro sertlik cihazında (Fotoğraf 6.10) 1kg (9,807 N) iz yükü kullanılarak yapıldı ve süre 16 saniye olarak belirlendi. Numunelerin kalınlık bölümü boyunca üç farklı alan seçildi ve sonuçlar standart sapma ile her bir alan için ortalama değerdir.



Fotoğraf 6.10 Mikro sertlik cihazı

6.3.2 Üç Noktalı Eğme Testi

Çapraz kırılma dayanımını (ÇKD) belirlemek için üç noktalı eğme testi 1 mm/dakika test hızında SHIMADZU marka 50 kN kapasiteli üniversal çekme cihazında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Fotoğraf 6.11). Üç nokta eğme testi için numunelerin boyutu 24 x 10 x 8 mm'dir. Burada, maksimum çapraz kırılma dayanımı aşağıdaki eşitlik ile belirlenmiştir:

$$P = \frac{3FL}{2bh^2} \tag{6.1}$$

Burada, P çapraz kırılma dayanımı (MPa), F yük (N), L mesafe boyu (mm), b numune genişliği (mm), ve h numune kalınlığıdır (mm).



Fotoğraf 6.11 Üç noktalı eğme testi düzeneği

6.4 Yoğunluk Ölçümleri

Numunelerin deneysel yoğunlukları Arşimet prensibine göre hesaplanmıştır. Bunun için Fotoğraf 6.12'de verilen yoğunluk kitli hassas terazi kullanılmıştır. Ölçülen yoğunluk/teorik yoğunluk oranıyla numunelerin bağıl yoğunlukları (%) hesaplanmıştır.

Bağıl yoğunluk = Test yoğunluğu/Teorik yoğunluk (6.2)

$$\rho_r = (\rho_s / \rho_{th}) \quad (6.3)$$

ρ_r = Bağıl yoğunluk

ρ_s = Sinterlenmiş numunenin yoğunluğu

ρ_{th} = Ham malzemenin teorik yoğunluğu

Bir alaşım olan ham malzemenin (ρ_{th}) teorik yoğunluğu aşağıdaki karışım kuralı ile değerlendirilebilir:

$$\rho_{th} = \Sigma (\rho i \, . \, xi) \quad (6.4)$$

ρi = Alaşım elementinin yoğunluğu

xi = Alaşımda bulunan ayrı alaşım elementinin kütle oranı

Aşağıdaki ilişkiden değerlendirilen sinterlenmiş bileşikteki toplam gözeneklilik oranı (%) (Angelo ve Subramanian, 2008):

$$\text{Gözeneklilik oranı (\%)} = 1 - (\rho_s / \rho_{th}) \times 100 \qquad (6.5)$$

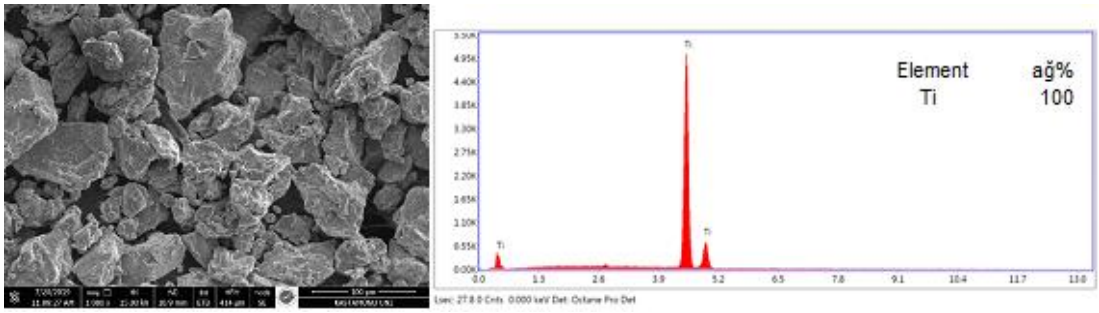


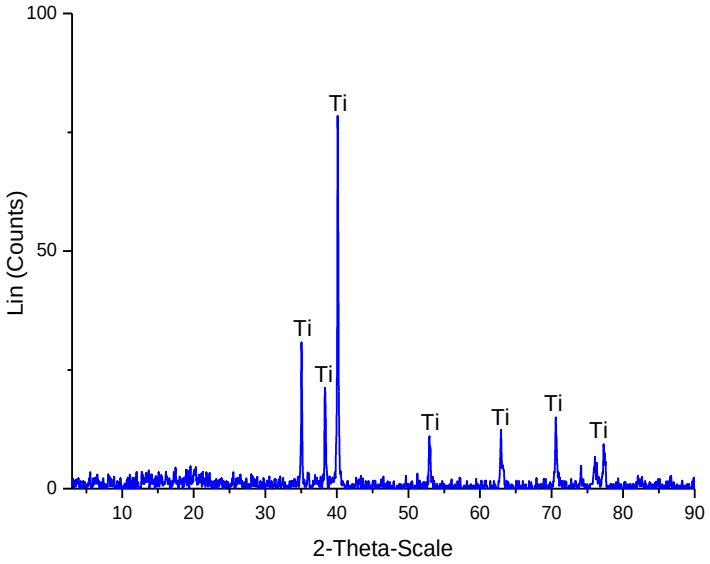
Fotoğraf 6.12 Yoğunluk ölçümünde kullanılan yoğunluk kitli hassas terazi

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

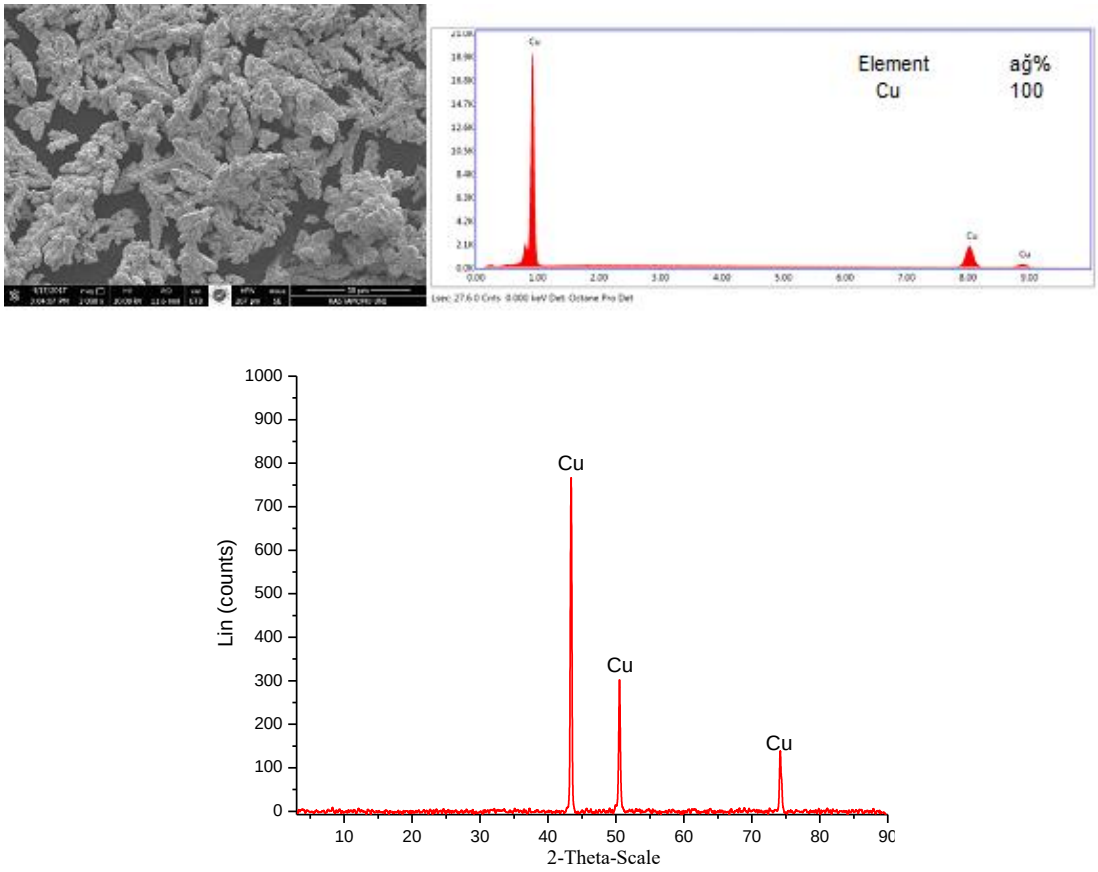
7.1 Malzeme Analizi Sonuçları

Ti-Cu alaşımının üretiminde kullanılan Ti ve Cu tozlarının SEM-EDS ve XRD analizleri sırasıyla Şekil 7.1 ve 7.2'de verilmiştir. Ti tozları düzensiz morfolojiye ve -90+20 µm bir tane boyutu aralığına sahiptir. Cu tozları ise dendritik yapıya ve 45 µm'den küçük partikül boyutuna sahiptir. Her iki tozun XRD analizlerinde elementel Ti ve Cu fazları tespit edilmiş olup; bu elde edilen sonuçlar çalışmada kullandığımız tozları temsil etmektedir. Ayrıca hem XRD grafiği hem de EDS analizlerinde herhangi bir oksit oluşumuna rastlanmamıştır.





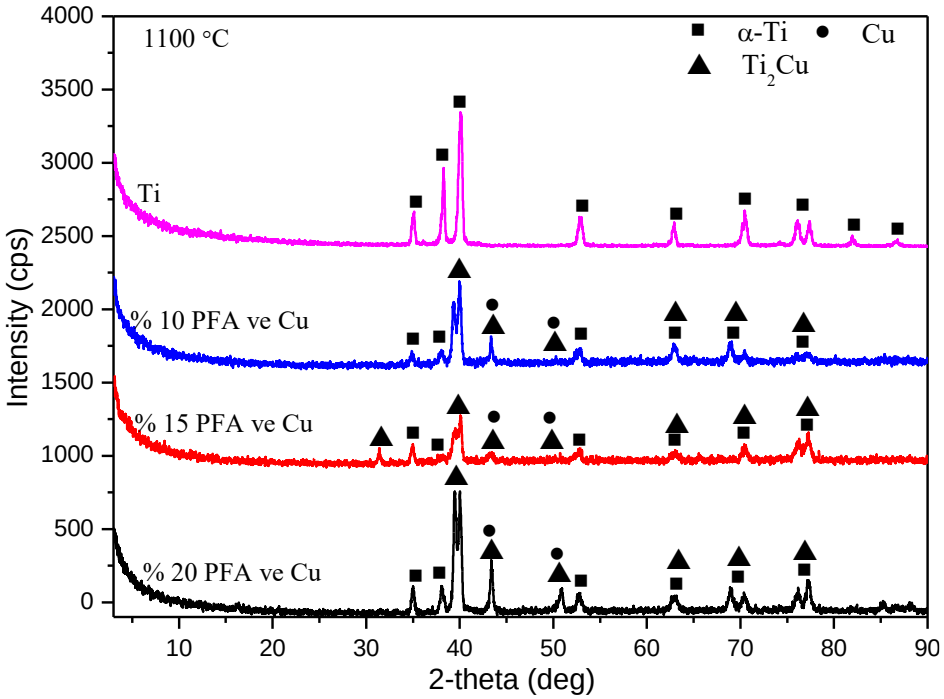
Şekil 7.1 Saf Ti tozlarının SEM-EDS analizi



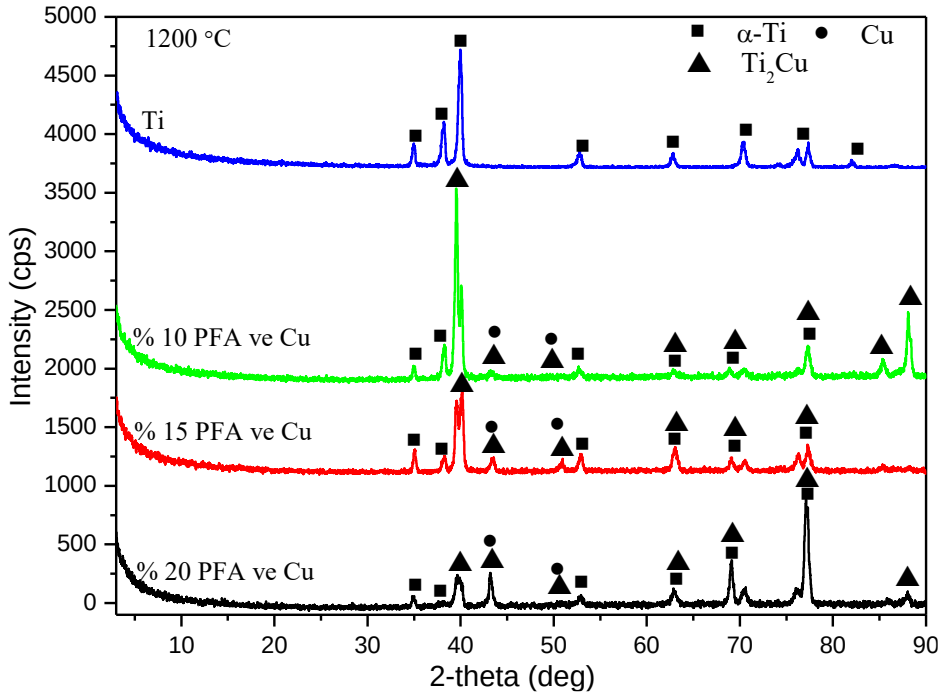
Şekil 7.2 Saf Cu tozlarının SEM-EDS analizi

7.2 XRD Sonuçları

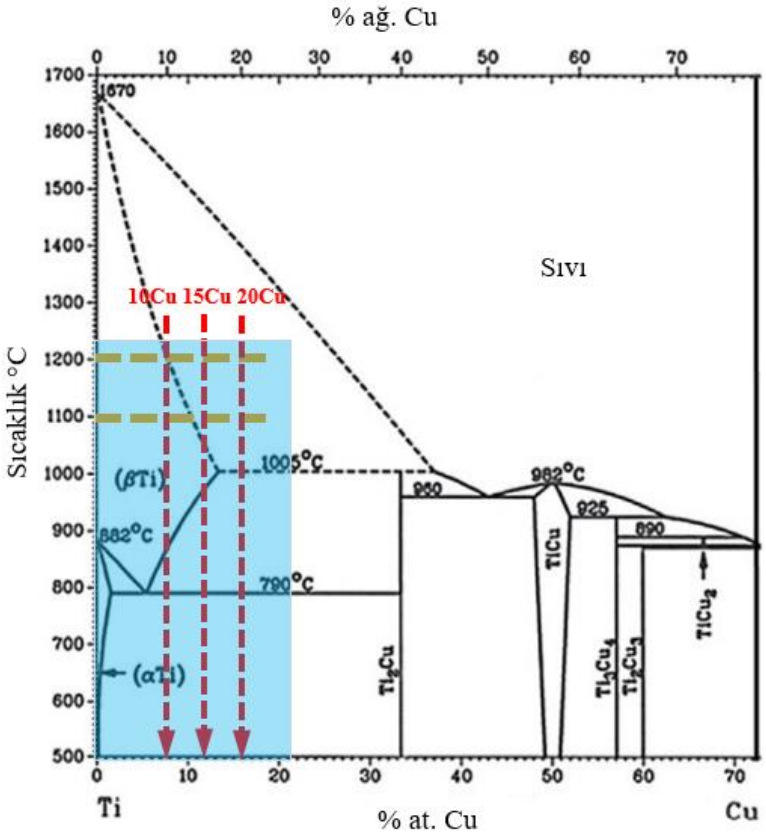
Titanyum ve bakır metalleri arasında herhangi bir yeni fazın oluşup oluşmadığını ve ve oksit varlığı hakkında bilgi edinmek XRD analizi yapılmıştır. 1100 ^{o}C ve 1200 ^{o}C'de sinterlenen Ti-Cu alaşımları ve titanyumun malzemelerinin XRD modelleri sırasıyla Grafik 7.1 ve Grafik 7.2'de gösterilmiştir. Her iki sıcaklık değerinde saf titanyum numunesi hariç, mikroyapıda Ti_2Cu, α-Ti ve Cu fazları tespit edilmiştir. Oluşan Cu fazı reaksiyona girmemiş bir miktar Cu'nun olduğunu göstermektedir. Ti_2Cu pikinin ($2\theta = 40{,}00$) yoğunluğunun artan sinterleme sıcaklığı ve Cu içeriği ile arttığı XRD grafiklerinden anlaşılmaktadır. Xu vd. (2020), Ti-Cu alaşımlarının mekanik ve tribolojik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada artan Cu miktarına bağlı olarak Ti_2Cu intermetalik fazının miktarının arttığını rapor etmişlerdir. Dong vd. (2018), spark plazma sinterleme ile ürettikleri Ti-Cu alaşımların mikroyapısında Cu, Ti_2Cu ve α-Ti fazlarını tespit etmişlerdir. Bu sonuç, bizim çalışmamızla uyumludur.



Grafik 7.1 1100 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının ve Ti'nin XRD desenleri



Grafik 7.2 1200 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının ve Ti'nin XRD desenleri



Grafik 7.3 Ti-Cu ikili faz diyagramı (Murray, 1983)

Ergiyik infiltrasyonu ve sıvı faz sinterlemesi sonrası buharlaşan PFA'ların yerine bakırın infiltre olması ve sıvı faz sinterlemesiyle sıvı bakırın titanyum tanelerinin arasına ve doğal gözeneklere girmesiyle ilgili mikroyapısal değişimler incelenmiştir. Ti-Cu alaşım ikili faz diyagramına göre (Grafik 7.3), α-Ti'deki Cu'nun en yüksek çözünürlüğü 790 °C'de ağırlıkça %2,1 Cu ve ötektoid noktası ise ağırlıkça %7,1 Cu bileşimindedir. Ağırlıkça %2,1 ve 7,1 Cu içerikli Ti-Cu alaşımı α-Ti ve β-Ti arasındaki bölgede bulunmaktadır. Diğer taraftan ağırlıkça %7,1 Cu ve daha fazla içeriğe sahip alaşımlar β-Ti ve Ti_2Cu bölgelerindedir. Düşük Cu içerikli Ti-Cu alaşımlarında, ötektoid reaksiyonu ile oluşan α-Ti ve Ti_2Cu bulunur. Ti_2Cu parçacıkları yüksek ötektoid sıcaklığından oda sıcaklığına azalan bir sıcaklığa sahip olan α fazındaki Cu'nun azalan çözünürlüğünden dolayı doymuş α fazından çökelmeye maruz kalmaktadır:

$$\alpha \text{ (aşırı doymuş)} \rightarrow \alpha + Ti_2Cu \qquad (7.1)$$

Ötektoid sıcaklığının altında, Ti- ağırlıkça %2,1 Cu ve Ti- ağırlıkça %7,1 Cu alaşımları arasındaki mikroyapılar için, α (ötektoid) faz, çökelen Ti_2Cu parçacıklarına sahip β fazından oluşur. α fazı aşağıdaki gibi doymuş α fazlarından oluşur:

$$\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \text{ötektoid yapı } (\alpha + Ti_2Cu) \quad (7.2)$$

Ötektoid sıcaklığının altında, Ti-ağırlıkça %7,1 Cu alaşımlarından fazla olan mikroyapı için, α ve Ti_2Cu fazları aşağıdaki gibi β fazından oluşur:

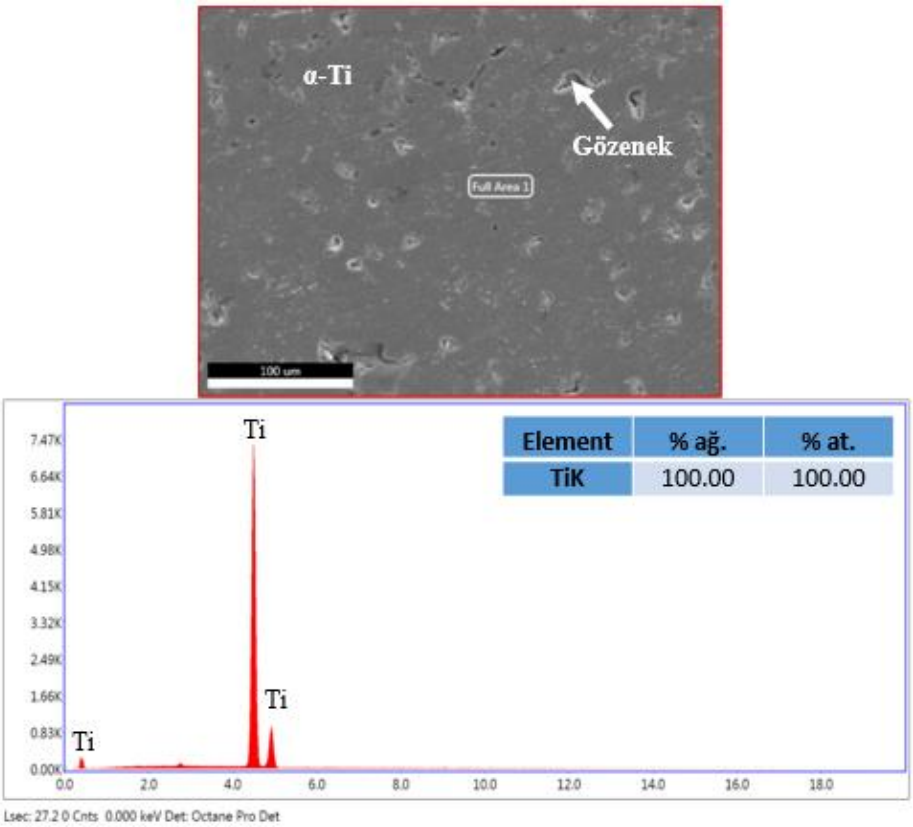
$$\beta + Ti_2Cu \rightarrow \text{ötektoid yapı } (\alpha + Ti_2Cu) + Ti_2Cu \quad (7.3)$$

Ötektoid sıcaklığı (790 °C) ile peritektik sıcaklık (1005 °C) arasında ve Ti-ağırlıkça %17 Cu alaşımlarından fazla olan mikroyapı için, β ve Ti_2Cu fazları β ve sıvı fazından oluşur:

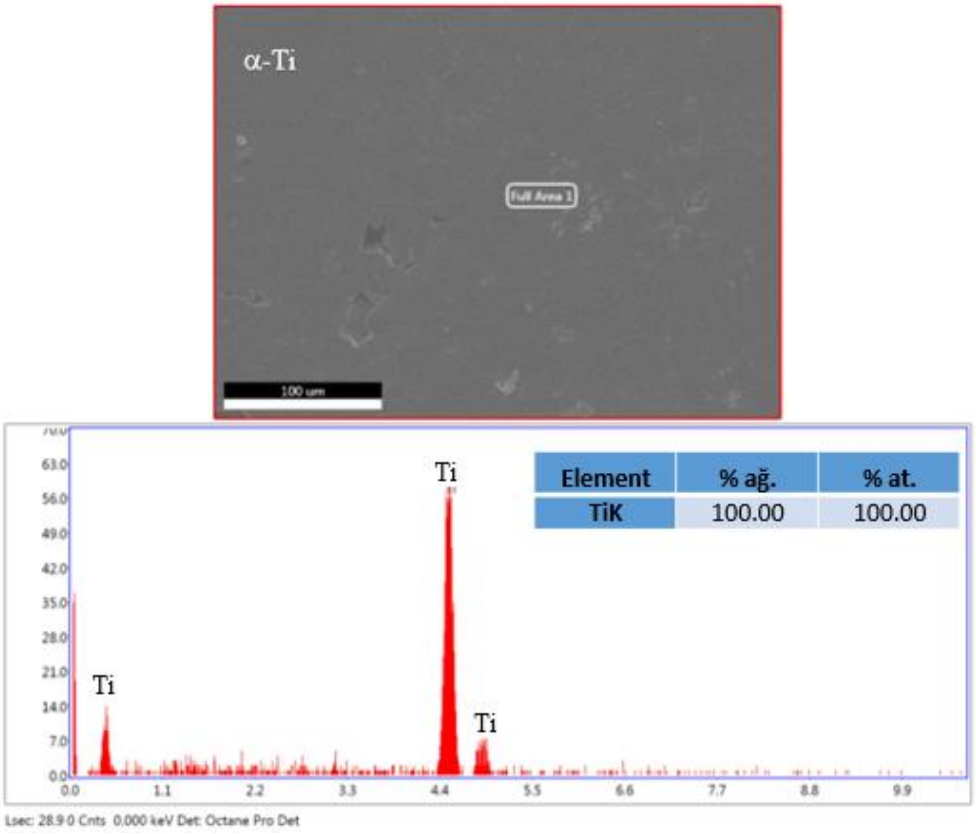
$$\beta + \text{sıvı} \rightarrow \beta + Ti_2Cu \quad (7.4)$$

7.3 Mikroyapı Analizi Sonuçları

Şekil 7.3'de 1100 ^{o}C'de sinterlenmiş ve Şekil 7.4'de 1200 ^{o}C'de sinterlenmiş saf Ti numunesinin SEM-EDS analizi verilmiş olup, tüm alandan alınan EDS kimyasal faz analizi numunenin %100 Ti'den oluştuğunu ve göstermektedir. Oda sıcaklığı koşullarında saf titanyum hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapılı α-Ti olduğundan mikroyapıda da bu şekilde gösterilmiştir. Bunun yanında Ti numunesinin mikroyapısında herhangi bir safsızlık tespit edilmemiştir. TM numunelerinde olması muhtemel olan gözenekler bu saf Ti numunesinde kısmen oluşmuştur. Sıcaklık yükseldikçe gözenek miktarının azaldığı görülmektedir.

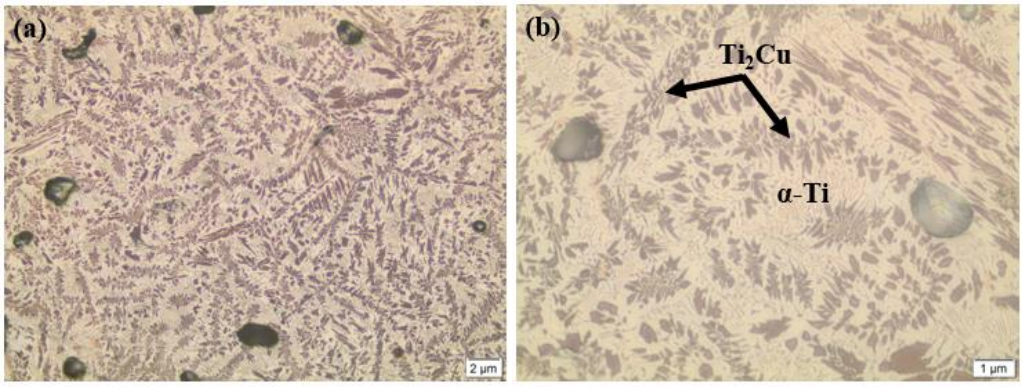


Şekil 7.3 1100 ºC'de sinterlenmiş saf Ti numunesinin SEM-EDS analizi

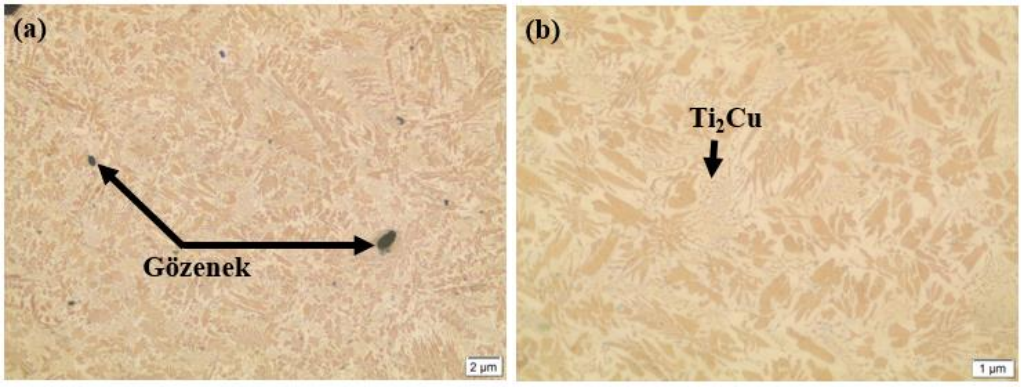


Şekil 7.4 1200 ºC'de sinterlenmiş saf Ti numunesinin SEM-EDS analizi

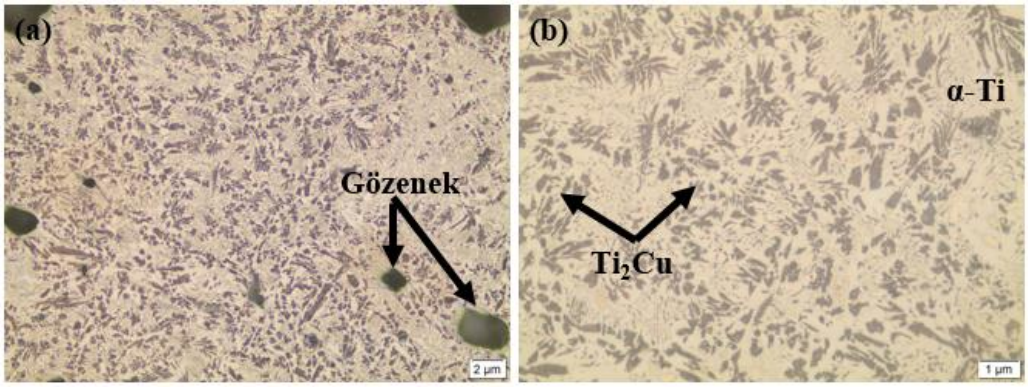
1100 ^{o}C'de üretilen Ti-Cu numunelerinin için optik mikroskop görüntüleri Fotoğraf 7.1-7.3'de verilmiştir. Bu yapılarda, bazı kapalı küresel gözenekleri dağıtarak hem tane hem de tane sınırlarında oluşan birincil α-Ti (açık renkli faz) ve Ti_2Cu (koyu renkli faz) intermetalik fazları çökelmektedir (Kikuchi vd., 2003). Çalışmamızda numuneler fırında yavaş soğutulmuştur (10 ^{o}C/dk). Yavaş soğutmanın ardından, β fazının ayrışması, α fazı veya ötektoid yapının oluşumunu tetiklemiştir. Soğutma hızı ne kadar yavaşsa, o kadar fazla ötektoid reaksiyon meydana gelmektedir. Ayrıca, Ti-Cu alaşımının ötektoid reaksiyonu o kadar aktif olacaktı ki, Cu'nun Ti'ye hızlı difüzyonu nedeniyle β-Ti fazı oluşamamıştır (Taguchi ve Iijima, 1995). Bu nedenle, ötektoid reaksiyonu, soğutma işlemi sırasında α-Ti'nin kristal sınırı boyunca Ti_2Cu'nun çökelmesine neden olmuştur (Yi vd., 2020). Farklı PFA ve Cu oranlarında, görülen mikroyapı, α-Ti ve Ti_2Cu intermetaliktir. Tüm numunlerde PFA'nın buharlaşması ve oluşan gözeneklere bakırın sızamamasından dolayı gözenekli bir yapı oluşmuştur.



Fotoğraf 7.1 %10 PFA ve Cu içerikli 1100 °C'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x

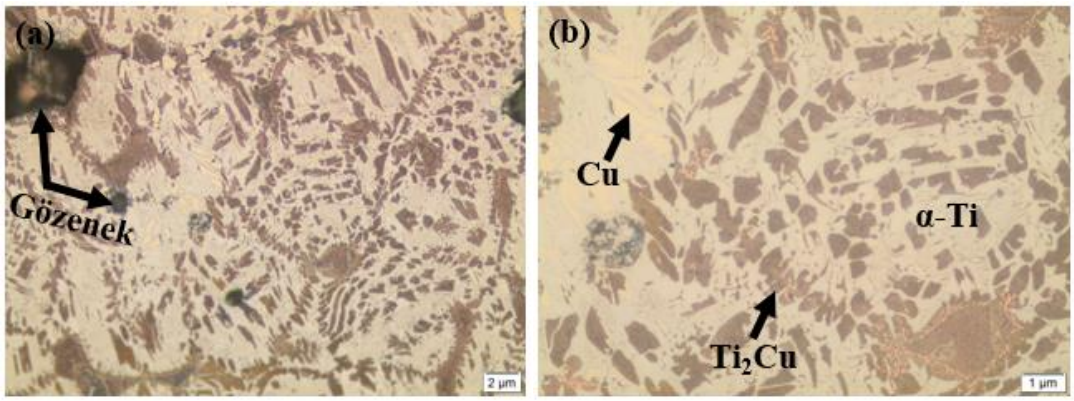


Fotoğraf 7.2 %15 PFA ve Cu içerikli 1100 °C'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x

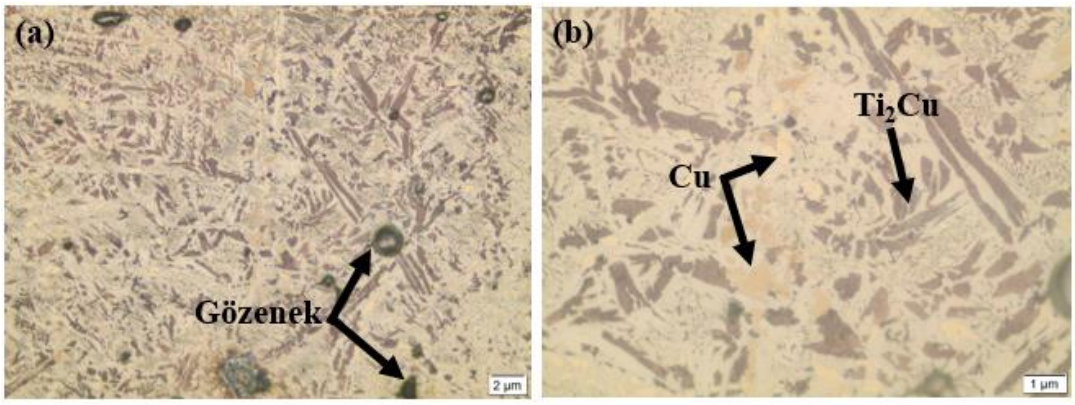


Fotoğraf 7.3 %20 PFA ve Cu içerikli 1100 °C'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x

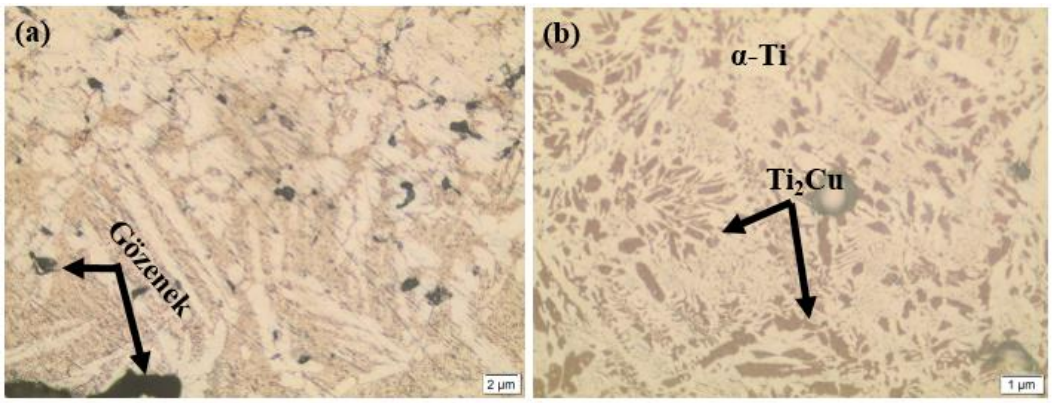
Fotoğraf 7.4-7.6'da farklı PFA içerikli ve Cu içerikli 1200 °C'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımının optik fotoğrafları görülmektedir. %10 PFA ve Cu (Fotoğraf 7.4) oranlarında görülen mikro yapı α-Ti ve Ti_2Cu intermetaliktir. Açık faz ile α-Ti gösterilirken, Ti_2Cu ise ince uzun parçacıklar şeklinde koyu bir faz ile gösterilmektedir. Ti_2Cu intermetalik partiküller, infiltre edilen Cu'nun arttırılmasıyla daha belirgin hale gelmiştir. %15 PFA ve Cu (Fotoğraf 7.5)'de, Ti_2Cu intermetalik fazlarla birlikte katmanlı yapıların mevcut olduğu bir ötektoid üstü yapı meydana gelmiştir. %20 PFA ve Cu (Fotoğraf 7.6)'de infiltre edilen Cu artarken, katmanlı yapı koyu bir renkle gösterilirken, Ti_2Cu (ötektoid dışı) çökeltisi parlak faz ile gösterilmektedir.



Fotoğraf 7.4 %10 PFA ve Cu içerikli 1200 °C'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x

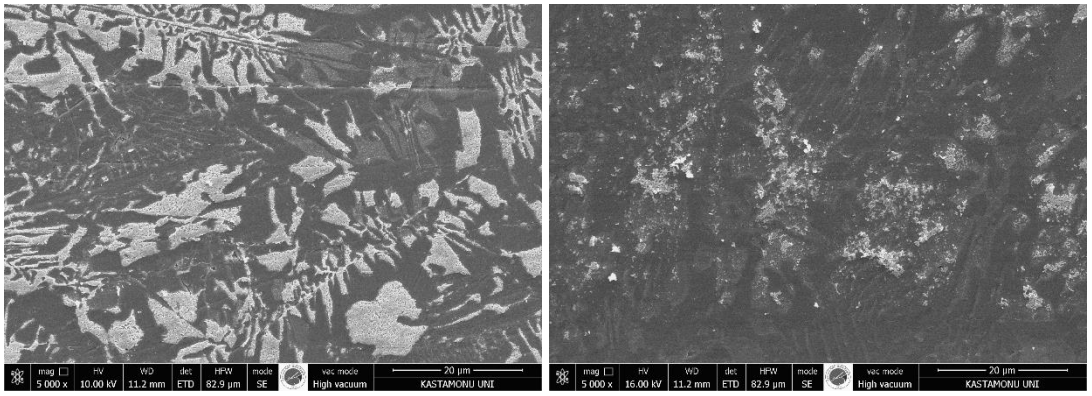


Fotoğraf 7.5 %15 PFA ve Cu içerikli 1200 °C'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x



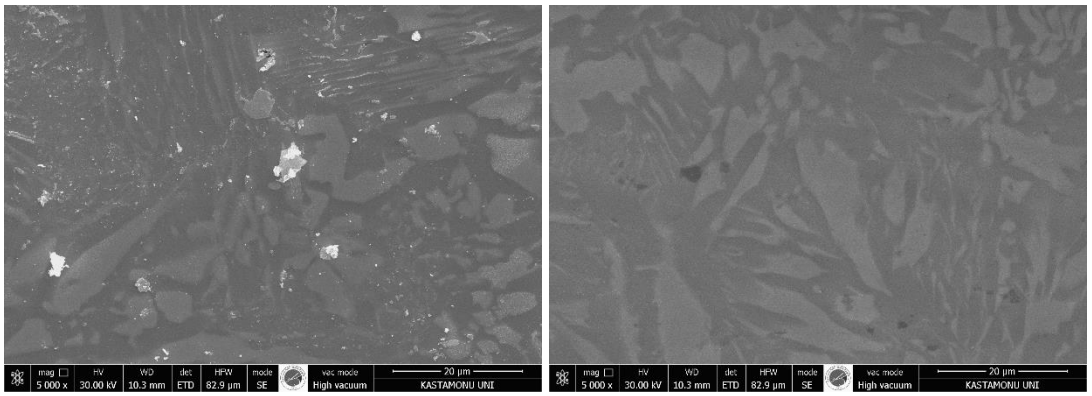
Fotoğraf 7.6 %20 PFA ve Cu içerikli 1200 °C'de sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının optik mikrografları: (a) 200x ve (b) 500x

Farklı PFA ve Cu içerikleriyle 1100 ºC ve 1200 ºC sinterlenen Ti-Cu alaşımlarının SEM fotoğrafları sırasıyla Fotoğraf 7.7 ve 7.8'de gösterilmiştir. Tüm SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere, koyu fazlara karşılık gelen α-Ti'de çökelen lamelli ve dendritik yapılara sahip birçok gri renkli görünümlü (Ti_2Cu) intermetalik fazı oluşmuştur. Ayrıca Cu infiltrasyon içeriğine bakılmaksızın α fazından β fazına geçiş sıcaklığının üzerinde yavaş soğutma için tipik olan lamelli mikroyapı görünmektedir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla dendritik ve lamelli yapı daha da belirgin hale gelmiştir.



(a) (b)

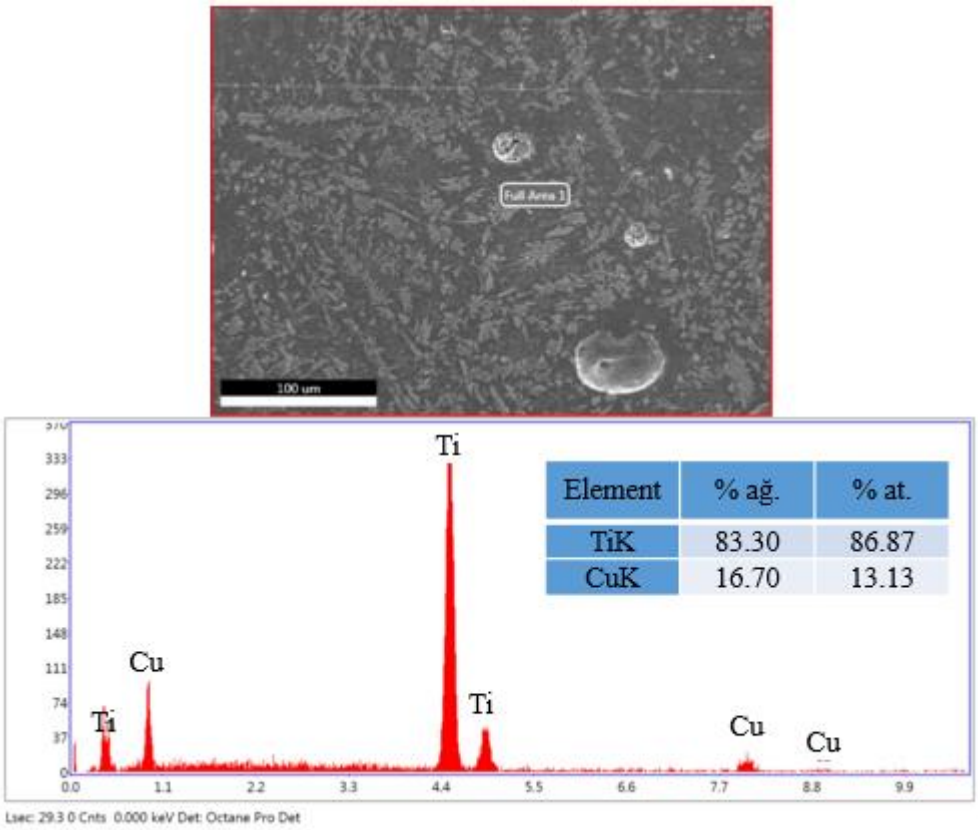
Fotoğraf 7.7 1100 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımın SEM fotoğrafları: (a) %10 PFA ve Cu ve (b) %15 PFA ve Cu



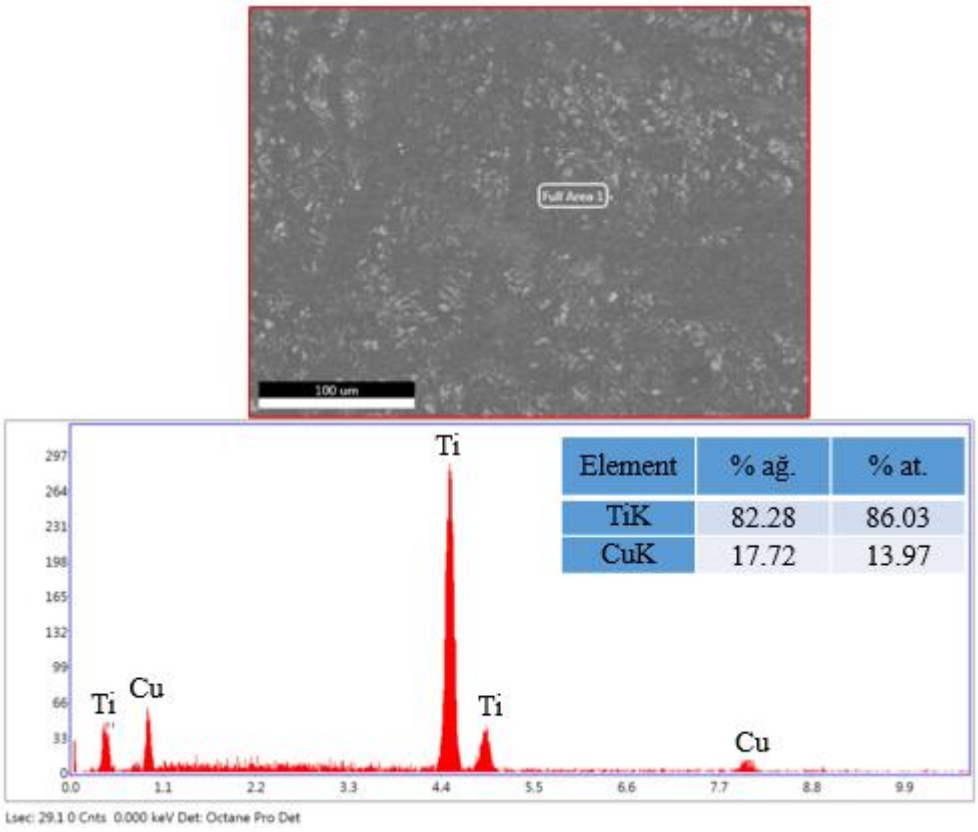
(a) (b)

Fotoğraf 7.8 1200 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımın SEM fotoğrafları: (a) %10 PFA ve Cu ve (b) %15 PFA ve Cu

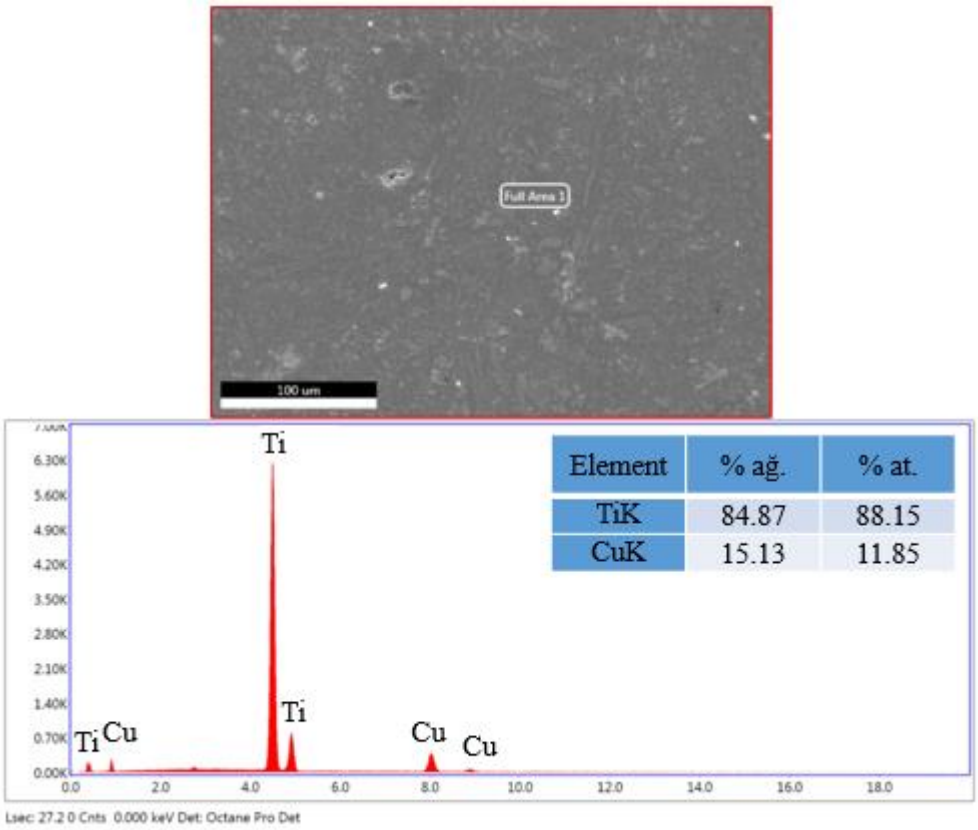
1100 ºC ve 1200 ºC'de ergiyik infiltre edilmiş ve sıvı faz sinterlemesi yapılmış numunelerin SEM-EDS analiz sonuçları Şekil 7.5-7.8'de gösterilmiştir. EDS analiz sonuçları; yapının Ti ve Cu'dan oluştuğunu göstermektedir. Yapıda Cu miktarı en az ağırlıkça % 15,13'dür. Bu miktar ötektoidik oranın (ağırlıkça % 7.1 Cu) üzerindedir. Yani oda sıcaklığında mikroyapı ötektoid üstü ve Ti_2Cu yapıdan oluşmaktadır. Literatürde daha çok ötektoid altı Ti-Cu alaşımların özellikleri incelenmiştir. Örneğin, Luangvaranunt ve Pripanapong (2012) Ti-Cu alaşımları üzerine yaptıkları çalışmada %2 Cu ve %10 Cu oranlarını kullanmışlardır. Mikroyapı olarak lamelli ötektik (α-Ti/Ti_2Cu) yapıyı tespit ettiklerini rapor etmişlerdir. Yapıda oksijenin olmadığı numuneler de eriyik infiltrasyon işlemi esnasında oksidasyon olmadığını göstermektedir.



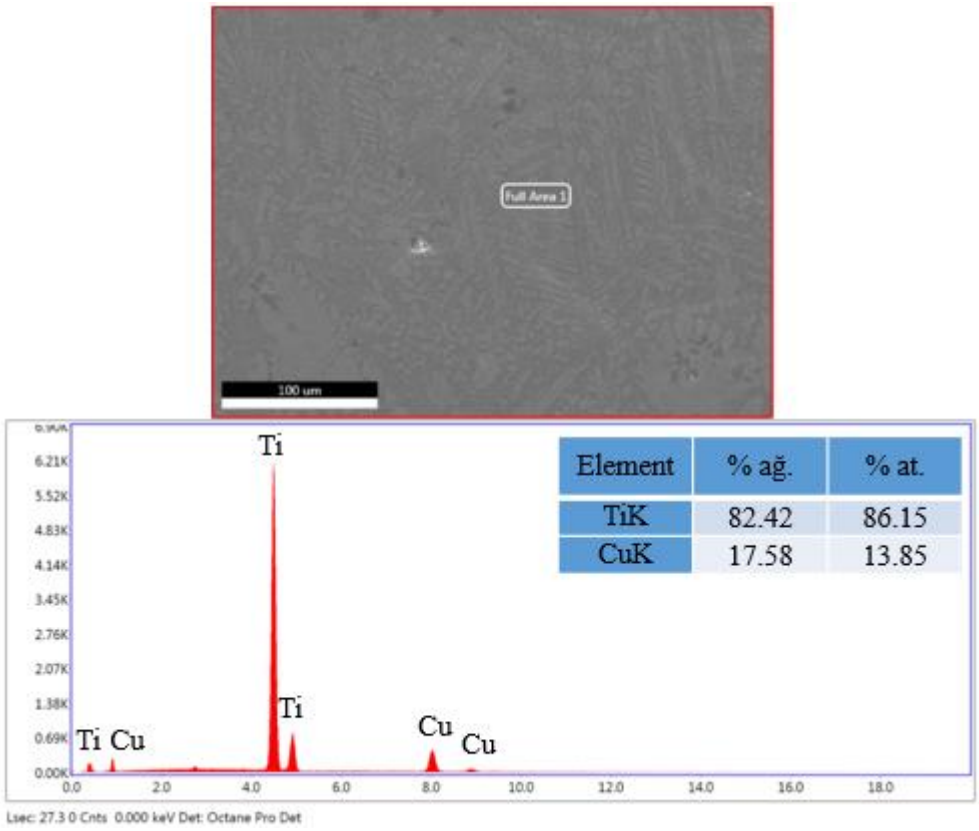
Şekil 7.5 1100 ºC ‘de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının (%10 PFA ve Cu) SEM-EDS analizi



Şekil 7.6 1100 ºC ‘de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının (%15 PFA ve Cu) SEM-EDS analizi



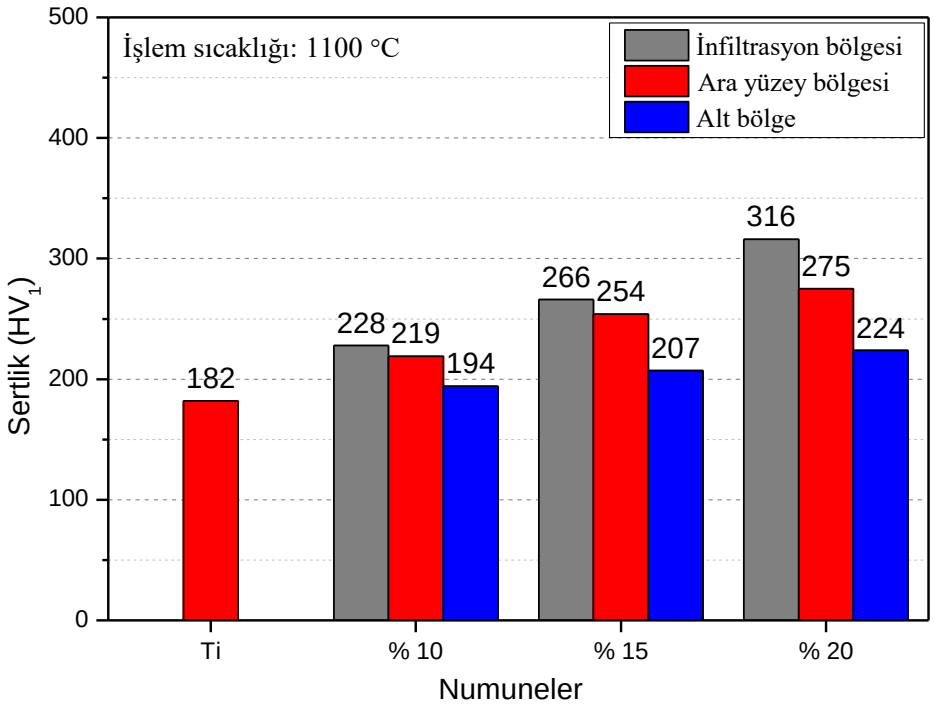
Şekil 7.7 1200 ºC ‘de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının (%10 PFA ve Cu) SEM-EDS analizi



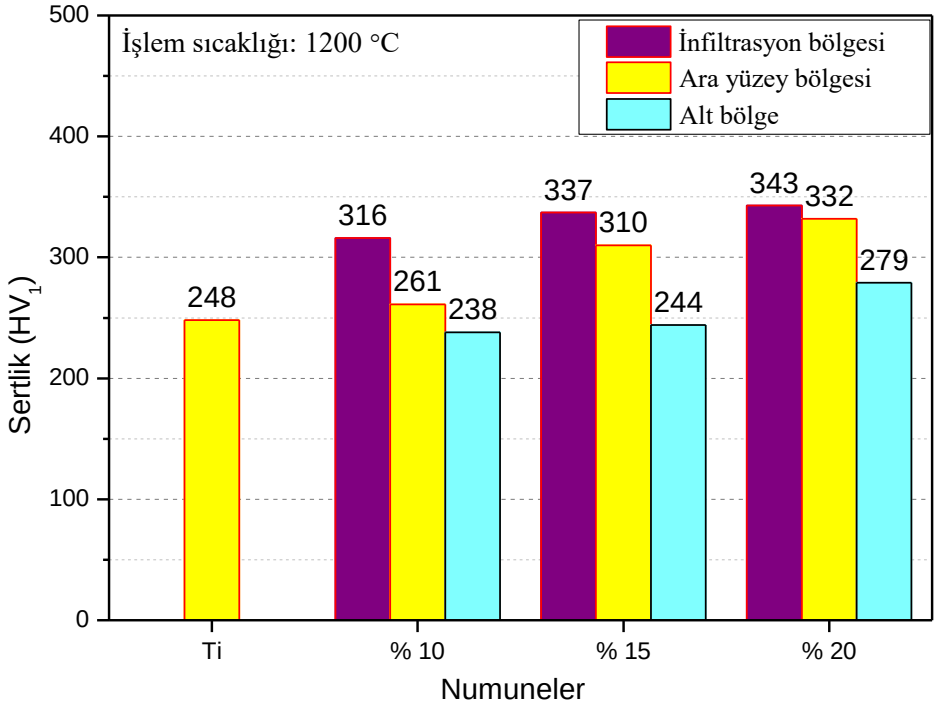
Şekil 7.8 1200 ºC ‘de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımlarının (%15 PFA ve Cu) SEM-EDS analizi

7.4 Sertlik Testi Sonuçları

Sertliği doğru bir biçimde belirleyebilmek için, sertlik değerleri numunelerin üst, orta ve alt bölgelerinden ölçülmüştür; böylece her bir numuneden üç bölgesinden ve beşer adet sertlik değeri alınmıştır. Grafik 7.4 ve 7.5, sırasıyla 1100 ºC ve 1200 °C'de sinterlenmiş saf Ti numuneleri ve Ti-Cu alaşım numuneleri için sertlik ölçümlerini göstermektedir ve sertlik değerleri artan Cu içeriği ile artmaktadır. Artan sinterleme sıcaklığı ile numunelerin sertliğinin arttığı görülmüştür. Bu durum, sıvı ve katı faz difüzyonunu arttırarak bitişik parçacıklar arasında gerçekleşen metalurjik bir bağlanma ile ilişkilendirilmiştir.



Grafik 7.4 1100 °C'de eriyik infiltrasyon ve sıvı faz sinterleme yapılmış numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri



Grafik 7.5 1200 °C'de eriyik infiltrasyon ve sıvı faz sinterleme yapılmış numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri

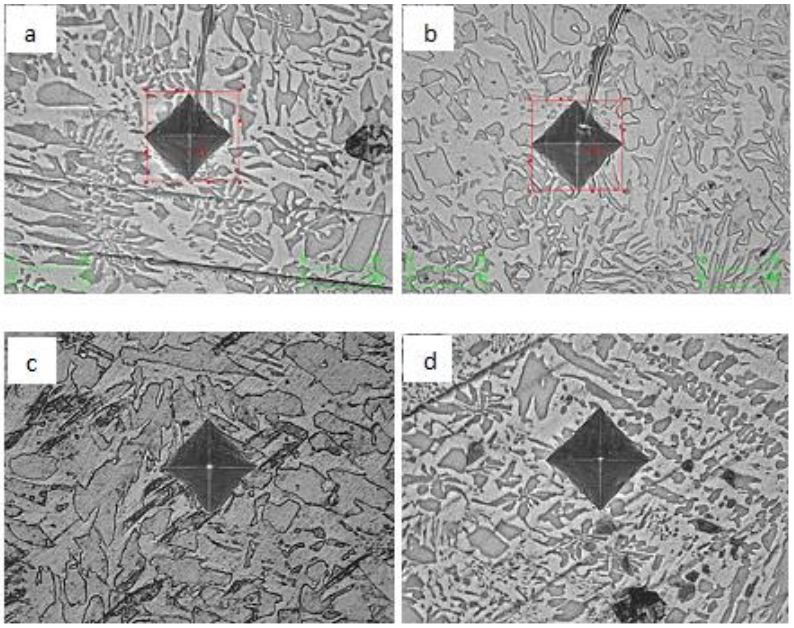
Mikrosertlik ölçüm sonuçları, sırasıyla 1100 ºC ve 1200 ºC sinterleme sıcaklıklarında, Ti-Cu alaşımlarındaki Cu infiltrasyon içeriğinin sertliği ve değişimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Kıyaslama için, saf titanyum da gösterilmiştir. Saf Ti'nin sertliği sinterleme sıcaklığına bağlı olarak 182-242 HV_1 arasında değişirken, Ti-Cu alaşımının sertliği sinterleme sıcaklığı ve Cu ilave miktarına bağlı olarak 219−343 HV_1 arasındadır ve bu değer saf titanyumdan daha yüksektir. Genel olarak, bakır içeriği ne kadar yüksekse o kadar yüksek Ti-Cu alaşımının sertliğinin olması, Ti_2Cu intermetalik bileşiklerin sert fazındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Artan sertlik, α-Ti fazının katı çözelti sertleştirmesinin güçlendirme mekanizması ve Ti_2Cu'nun varlığı ile çökelmeyi kuvvetlendirmesi nedeniyle oluşur. Bu mekanizma, dislokasyonların hareketini engeller ve böylece Ti-Cu alaşımının sertliğini arttırır. Artan Cu içeriği ile sertliğin artması, Kikuchi vd. (2003)'nin elde ettiği sonuçlar ile uyumludur. Kikuchi vd. (2003), Ti_2Cu çökeltilerinin Ti alaşımını güçlendirebileceğini belirtmiştir. Sun vd. (2008) ise nano-Ti_2Cu çökeltilerinin dislokasyon hareketini engellediğini ve böylece mekanik özelliği arttırdığını bildirmiştir. Luangvaranunt ve Pripanapong (2012), Ti-Cu alaşımların bazı özelliklerini incelemişler ve bizim tespit ettiğimiz sertliklerle uyumlu sonuçlar bulunmuşlardır. Zhao vd. (2020), Ti_2Cu fazının HSP α-Ti alaşımlarına benzer bir görünüm sergilediğinden Orowan mekanizması (Semboshi vd.,

2013) hegzagonal alaşımlarında çökelme etkilerinin değerlendirilmesinde kullanılabileceğini belirtmiştir. Bu durum aşağıdaki şekilde formülize edilmiştir:

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{\pi\sqrt{1-\vartheta}\left(0{,}825\sqrt{\frac{d_t}{f}}-0{,}393d_t-0{,}886t_t\right)} x ln \frac{0{,}886\sqrt{d_t t_t}}{b} \quad (7.5)$$

Burada $\Delta\tau$ alaşımın akma dayanımındaki artış; G kayma modülü; b Burgers vektörünün büyüklüğü; ν Poisson oranı; d_t çökeleğin çapını; t_t çökeleğin kalınlığını ve f çökeleğin hacim fraksiyonudur.

Ti_2Cu parçacıklarının bulunması son sertlik sonuçlarını etkilemiştir. Çünkü partikülde her ne zaman tam bir iz olduğunda, sertlik değeri ana malzeme için beklenenden çok daha yüksektir. Farklı bölgelerdeki iz değerlerinin ve Cu infiltrasyon içeriklerinin değişimi Fotoğraf 7.9'da gösterilmiştir.



Fotoğraf 7.9 Ergiyik infiltrasyon bölgesinde Ti_2Cu intermetalik faz partiküllerinin bulunması sebebiyle oluşan ize karşı sertlik değişimi (a noktası en üst ve d noktası bölgenin en alt kısmındadır.)

7.5 Yoğunluk Sonuçları

Tablo 7.1'de Ti-Cu alaşımlarının teorik, deneysel, bağıl yoğunlukları ve gözenek oranları verilmiştir. Titanyuma ergiyik haldeki bakır infiltre edildiğinde deneysel

yoğunluklarda artış olmuştur. Bu durum bakırın yoğunluğunun titanyumdan fazla olmasıyla açıklanabilir. Aynı zamanda sinterleme/infiltre sıcaklığının artmasıyla yine yoğunluklarda belirgin artışlar görülmektedir. 1100 ^{o}C'de % 20 Cu ilavesinde saf titanyuma göre yoğunlukta yaklaşık % 7,9'luk bir artış olmuştur. 1200 ^{o}C bu artış yaklaşık % 9 civarındadır. Saf titanyuma bakır ilavesi yapıldığında numunelerin bağıl yoğunluklarında düşüş meydana gelmiştir. Bakır içerikli numunelerde artan bakır miktarına bağlı olarak bağıl yoğunluklarda artış olmuştur. Yoğunluklarda olduğu gibi bağıl yoğunluklarda da sinterleme/infiltre sıcaklığının artmasıyla artışlar meydana gelmiştir. Islak vd. (2017) sinterleme sıcaklığı arttıkça bağıl yoğunlukların arttığını ve gözenek miktarının azaldığını bildirmiştir. Alshammari vd. (2019) bakır miktarının artmasıyla Ti-Cu alaşmlarında artış tespit ettiklerini (% 89,2-93,4) rapor etmişlerdir. Bu tez çalışmasında sinterleme sinterleme/infiltre sıcaklığının artmasıyla gözenek oranlarında azalma meydana gelmiştir. Min vd. (2005) sinterleme sıcaklığının artmasıyla gözenekliliğin azalması ve daha yoğun bir yapının oluşmasını, düfüzyon oranlarındaki artışa bağlamıştır.

Tablo 7.1 Numune yoğunlukları ve gözenek oranları

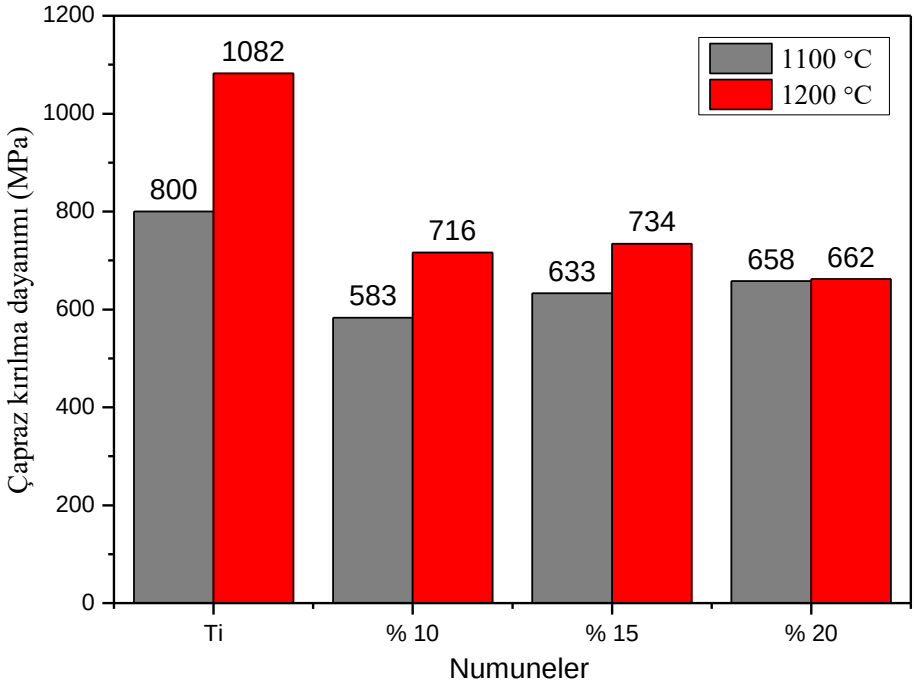
Numuneler	**Teorik yoğunluk (gr/cm^3)**	**Deneysel yoğunluk (gr/cm^3)**		**Bağıl yoğunluk (%)**		**Gözenek oranı (%)**	
		1100 ^{o}C	1200 ^{o}C	1100 ^{o}C	1200 ^{o}C	1100 ^{o}C	1200 ^{o}C
Saf Ti	4,51	4,41	4,44	97,8	98,4	2,2	1,6
%10 PFA ve Cu	4,73	4,43	4,53	93,7	95,8	6,3	4,2
%15 PFA ve Cu	4,84	4,57	4,66	94,4	96,3	5,6	3,7
%20 PFA ve Cu	4,96	4,76	4,85	96,0	97,8	4,0	2,2

7.6 Üç Noktalı Eğme Testi Sonuçları

Grafik 7.6, sinterleme sıcaklığı ve bakır takviyelerinin saf Ti ve Ti-Cu alaşımının üç nokta eğme testi kullanarak tespit edilen çapraz kırılma dayanımı (ÇKD) üzerindeki etkisini göstermektedir. Sonuçlar, saf Ti ve Ti-Cu alaşımlarının ÇKD değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile arttığını göstermektedir. Bunun sebebi, yüksek sıcaklık durumunda parçacıklar arasında oluşan iyi derecedeki bağlanmadır. Ti-Cu alaşımlarına kıyasla saf Ti ana malzemesinin ÇKD değerindeki artış, Ti-Cu

alaşımlarındaki sertlik seviyelerindeki artış ve gözenekliliğin etkisinin bir sonucudur. Aslında, Ti-Cu alaşımında Ti_2Cu çökeltme partiküllerinin bulunması, sertliği büyük ölçüde artırmakta ve nihai alaşımın sünekliğini azaltmaktadır. Zhang vd. (2019) Ti alaşımları üzerine yaptıkları çalışmada yapıda bulunan intermetalik fazın dayanımı arttırdığını rapor etmişlerdir. Cu oranı arttıkça kırılma türünün sünek kırılmadan gevrek kırılmaya dönüştüğü ifade edilmiştir.

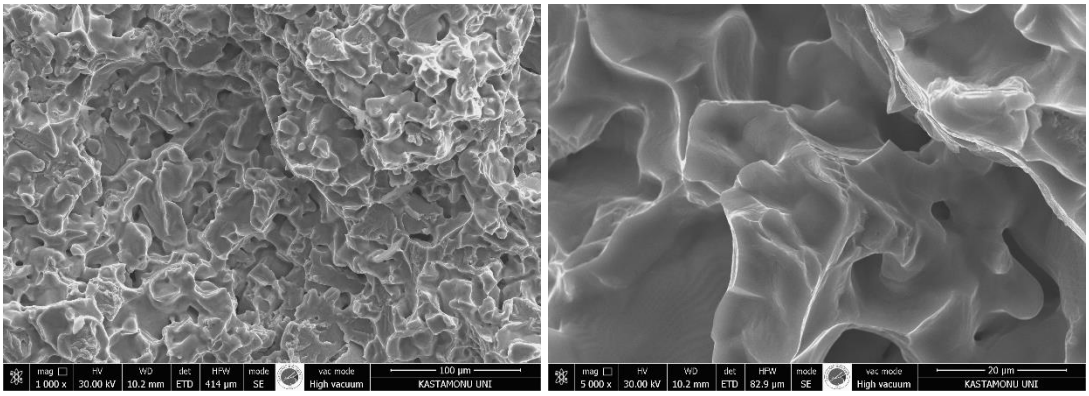
Ti-Cu alaşımlarının ÇKD değeri sonuçları, artan sinterleme sıcaklıkları ile artmaktadır. Bunun nedeni, yüksek sıcaklık durumunda parçacıklar arasındaki iyi bağlanma ve sinterleme sıcaklığının artmasıyla gözenek miktarının azalmasıdır. Saf Ti ile karşılaştırıldığında gözenekler yapının zayıf noktaları olduğundan, bu artık gözenekliliğin varlığı Ti-Cu alaşımlarının ÇKD değerleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir.



Grafik 7.6 Sinterleme sıcaklığı ve Cu içeriğinin ÇKD üzerindeki etkisi

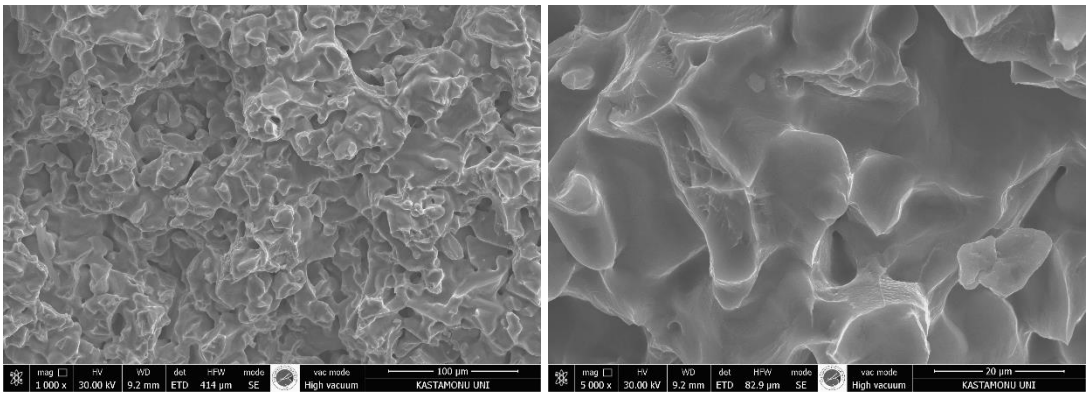
Fotoğraf 7.10 ve Fotoğraf 7.11'de sırasıyla 1100 ℃ ve 1200 ℃ sinterlenen saf Ti'nin kırık yüzeylerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. Sünek kırılmayı temsil eden farklı boyutlardaki çukurcuklar göze çarpmaktadır. Ayrıca saf Ti numunelerinde gözeneklerde oluşmuştur. Sinterleme sıcaklığının 1100 ℃'den 1200 ℃'ye artmasıyla gözenek miktarında azda olsa azalma meydana gelmiştir. Singh vd. (2019) Ti-TiB

kompozitler üzerine yaptıkları çalışmada saf Ti için kırılma türünün sünek kırılma olduğunu gözlemlemişlerdir. Li vd. (2016) (TiC–TiB)/Ti kompozitleri üzerine yaptıkları çalışmada katkısız Ti için kırılma türünün çukurcukları içeren sünek kırılma olduğunu rapor etmişlerdir.



(a) (b)

Fotoğraf 7.10 1100 ºC'de sinterlenmiş saf Ti numunesinin kırık yüzeylerin SEM fotoğrafları: (a) 1000x ve (b) 5000x

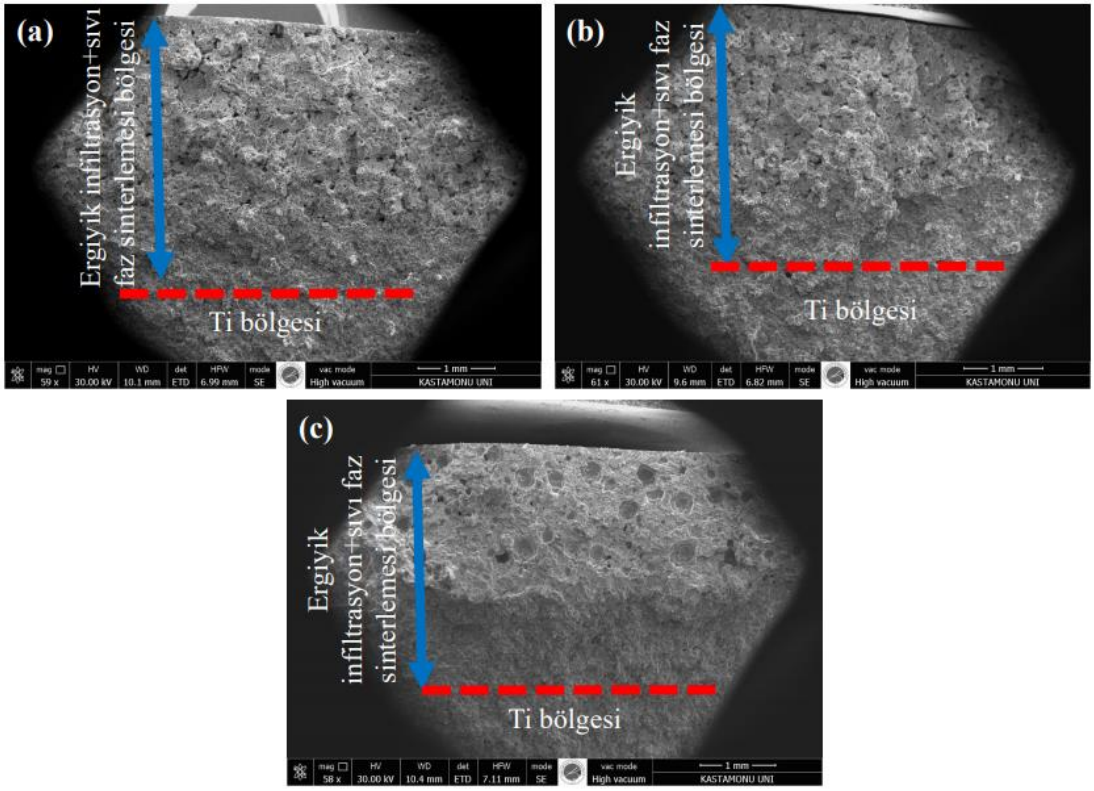


(a) (b)

Fotoğraf 7.11 1200 ºC'de sinterlenmiş saf Ti numunesinin kırık yüzeylerin SEM fotoğrafları: (a) 1000x ve (b) 5000x

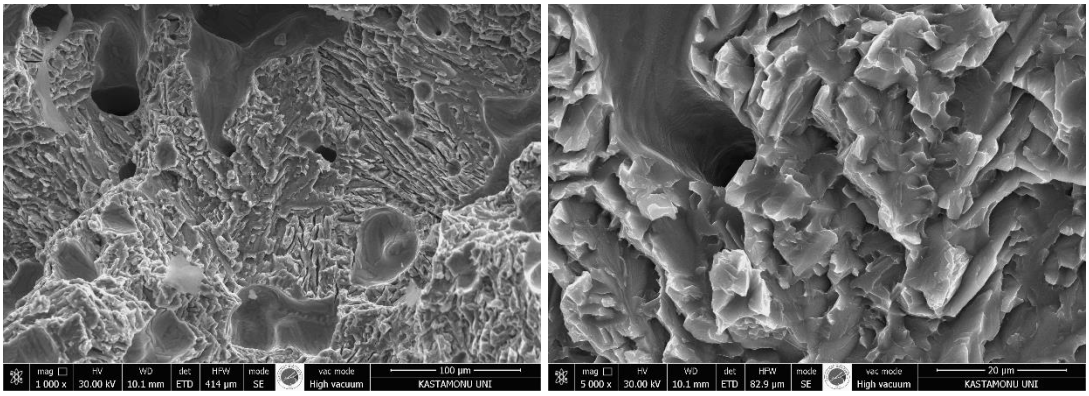
Fotoğraf 7.12'de 1100 ℃'de işlem görmüş Ti-Cu alaşımların kırık yüzeylerinin makro SEM görüntüleri verilmiştir. Sünek kırılma, çukur adı verilen boşluklarla karakterize edilmektedir. Plastik deformasyon sırasında mikro boşlukların oluşması, büyümesi ve birleşmesiyle oluşan bu çukurlar, sünek kırılmanın en belirgin işaretidir. Gevrek kırılma durumunda, kırılma mekanizması, bazı kristalografik düzlemlere yakın atomik bağların kopması ve tane sınırlarında çatlaklar yayıldığında meydana gelen taneler arası çatlaklar nedeniyle oluşan çatlak yayılması ile ayrılma tarafından yönetilir (Hayama vd., 2014). Üst kısım kısım ergiyik infiltrasyon ve sıvı faz sinterlenmiş

bölgeyi temsil etmektedir. Alt kısım ise titanyumu temsil etmektedir. Üst kısımda gözenekli yapı belirgin olarak göze çarpmaktadır. Şekiller iki kırılma yüzeyini göstermektedir ki bunlar; numunenin üst bölgesindeki çukurlu yapı (sünek kırılma) ve numunenin alt bölgelerindeki ayrılmış tanelerdir (gevrek kırılma). Kırılma yüzeyleri çoğunlukla kırılmış gevrek taneler arası ayrılma kırılma (gri pürüzsüz) ve numunenin üst bölgesinde birkaç tane dar çukurlu kırılma (hafif pürüzlü) şeklindedir.

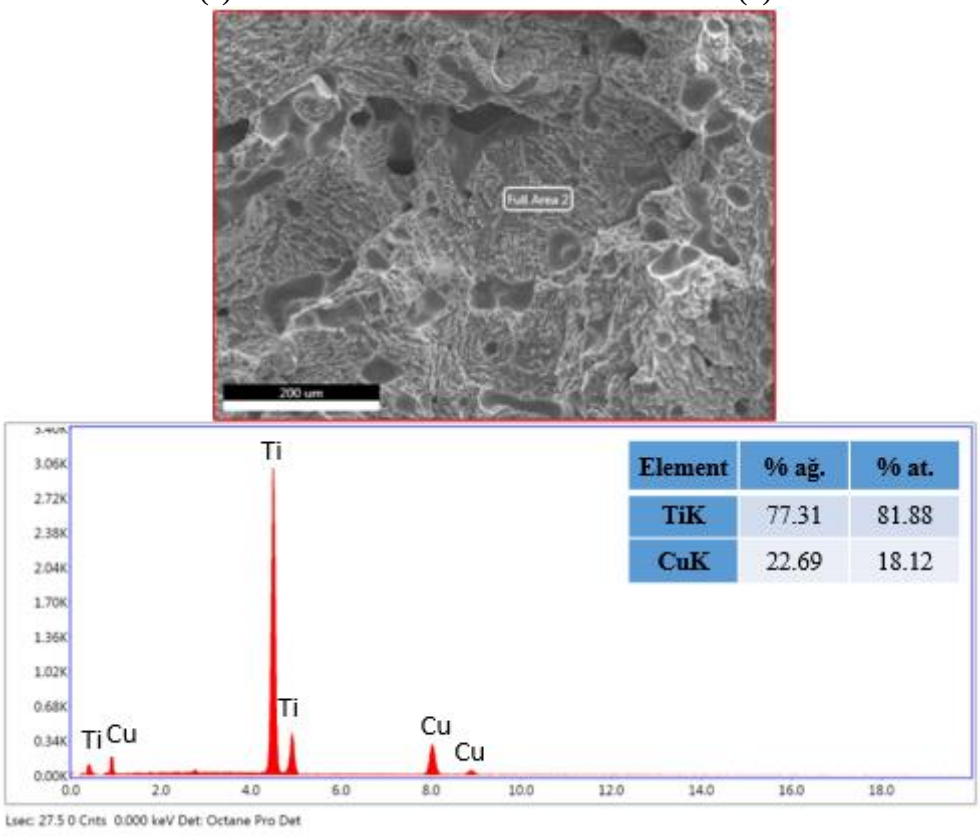


Fotoğraf 7.12 1100 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımın kırık yüzeylerin makro fotoları: (a) %10 PFA ve Cu, (b) %15 PFA ve Cu ve (c) %20 PFA ve Cu

Şekil 7.9'daki kırılma yüzeyinin, çoğunlukla Cu etkisinden dolayı çok sayıda çukur varlığından dolayı sünek kırılma ve Ti_2Cu varlığından dolayı gevrek kırılma mekanizmalarına hakim olduğu görülmektedir. Ayrıca PFA'nın buharlaşması sonucu oluşan gözeneklerde mikroyapıda mevcuttur. EDS analizinde gösterildiği gibi, kırılma yüzeyi ağırlıkça % 77,31 titanyum ve % 22,69 bakır elementlerinden oluşmaktadır.



(a) (b)

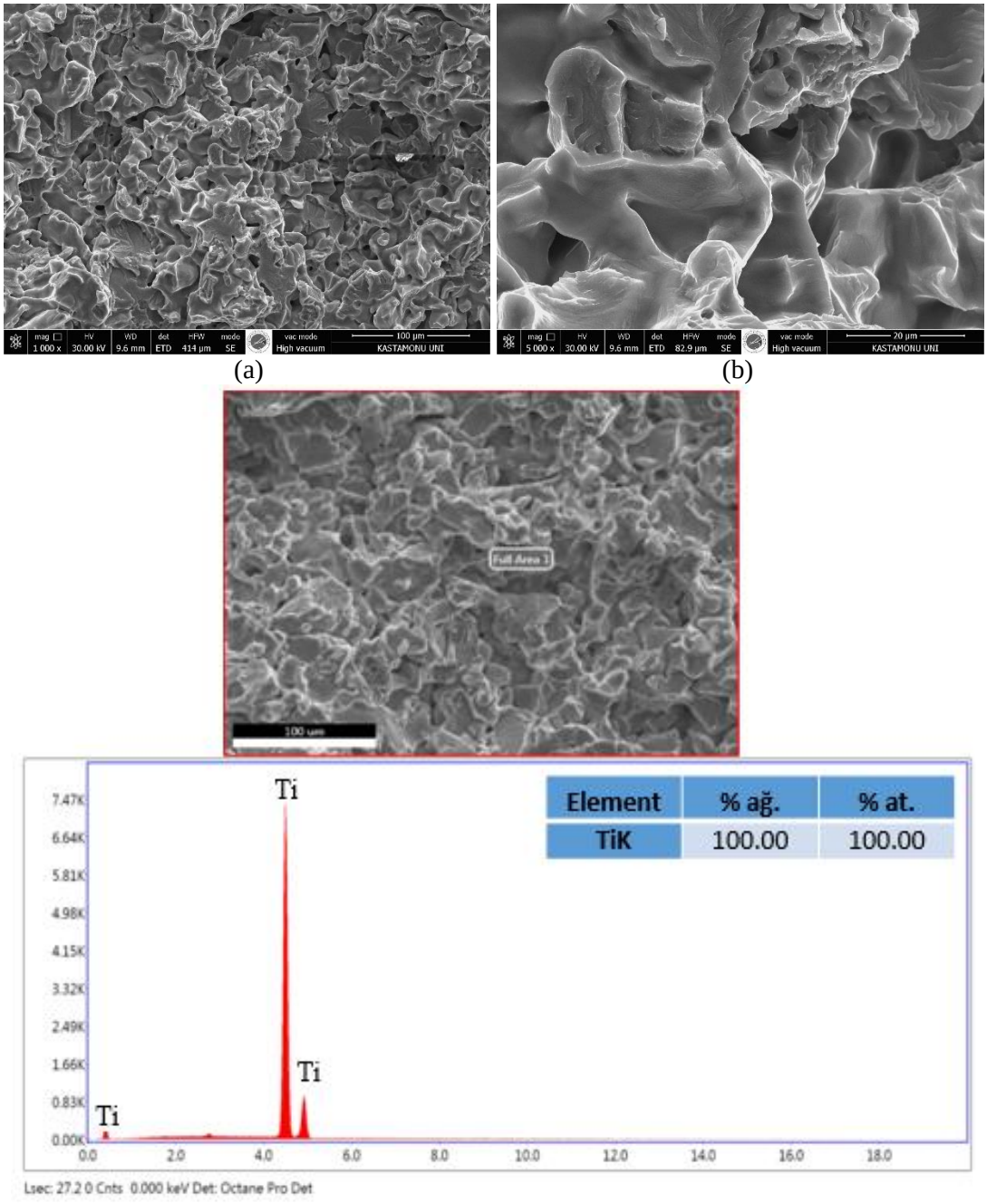


Element	% ağ.	% at.
TiK	77.31	81.88
CuK	22.69	18.12

(c)

Şekil 7.9 1100 °C'de sinterlenmiş %10 PFA ve Cu katkılı numunenin üst bölgesinin SEM-EDS analizi: (a) 1000x ve (b) 5000x ve (c) EDS analizi

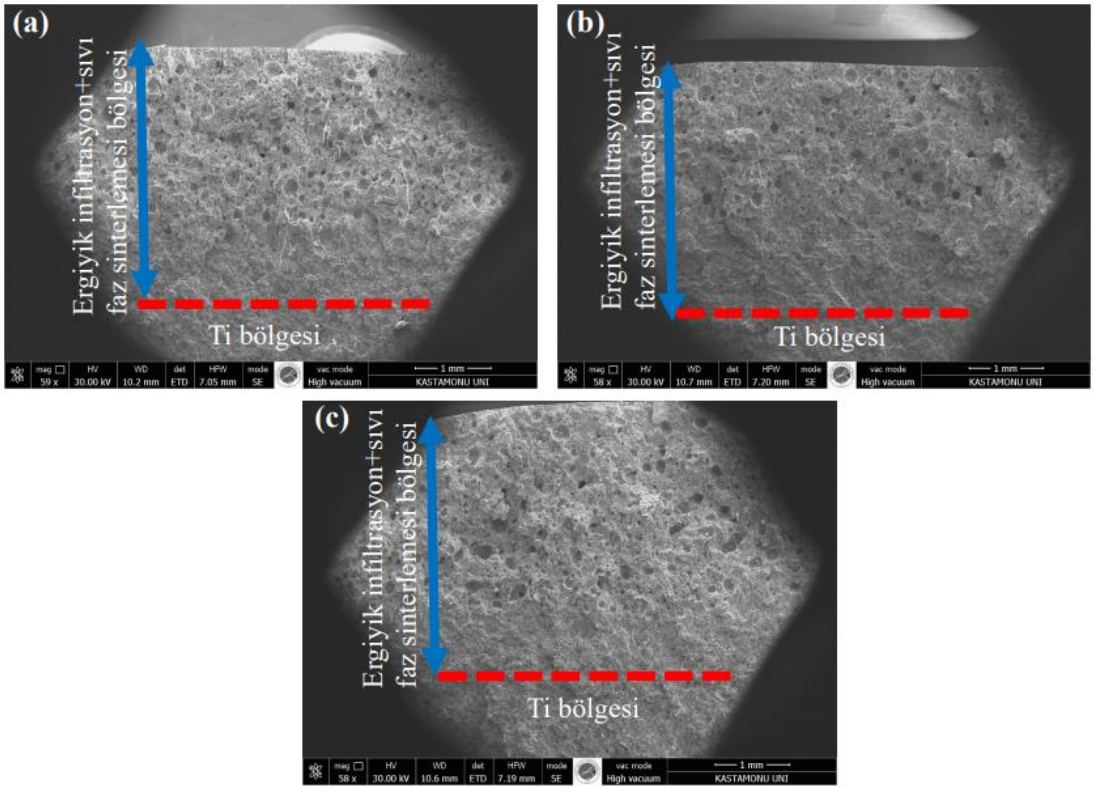
Şekil 7.10'daki kırılma yüzeyi, çoğu kırılma bölgesi için Ti-Cu alaşımının (%10 PFA ve Cu) kırılma yüzeyinde açıkça görünen çukurcuklar sebebiyle sünek kırılma göstermektedir. Ayrıca şekilde alt tabakanın EDS analizi görülmektedir. Alt kısım ağırlıkça %100 Ti'den oluşmaktadır.



Şekil 7.10 1100 ºC'de sinterlenmiş %10 PFA ve Cu katkılı numunenin alt bölgesinin SEM-EDS analizi: (a) 1000x ve (b) 5000x ve (c) EDS analizi

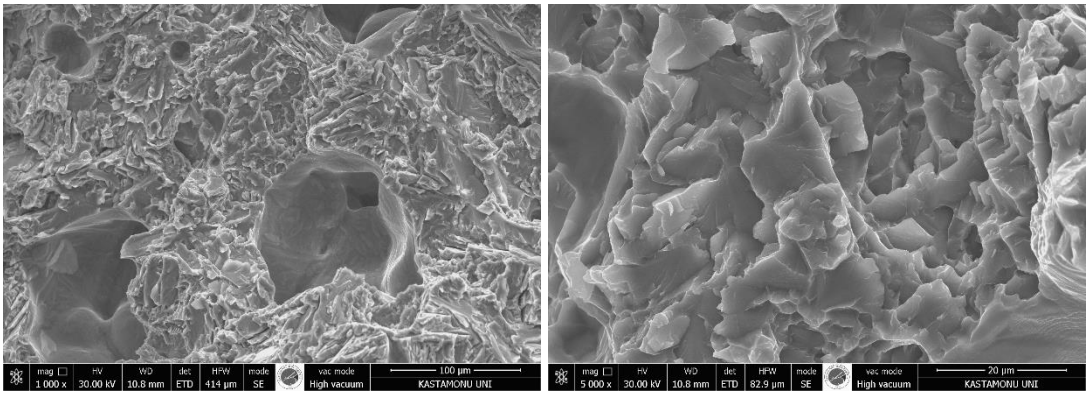
Fotoğraf 7.13'de 1200 ºC'de sinterlenmiş numunelerin makro fotoğrafları verilmiştir. Ergiyik infiltrasyon ve sıvı faz bölgesi bir bölge (üst), titanyum kısmı ise ayrı bir bölge (alt) olarak iki genel bölge yapıda görülmektedir. 1100 ºC ergiyik infiltrasyon/sıvı faz sinterlemesindeki yapılara göre gözeneklerin bu yapıda biraz daha azaldığı görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla bakır daha akışkan hale gelmekte ve gözeneklere daha iyi sızmaktadır. Cramer vd. (2019), B_4C-Al kompoziti için farklı ergiyik

infiltrasyon sıcaklığının ve ergiyik malzemesinin mikroyapı, yoğunluk ve sertlik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Sıcaklığın artmasıyla sertlikte ve yoğunluklarda artışların olduğu ve daha homojen bir yapının oluştuğu rapor edilmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla ıslatma özelliğinin artmasına bağlanmıştır.

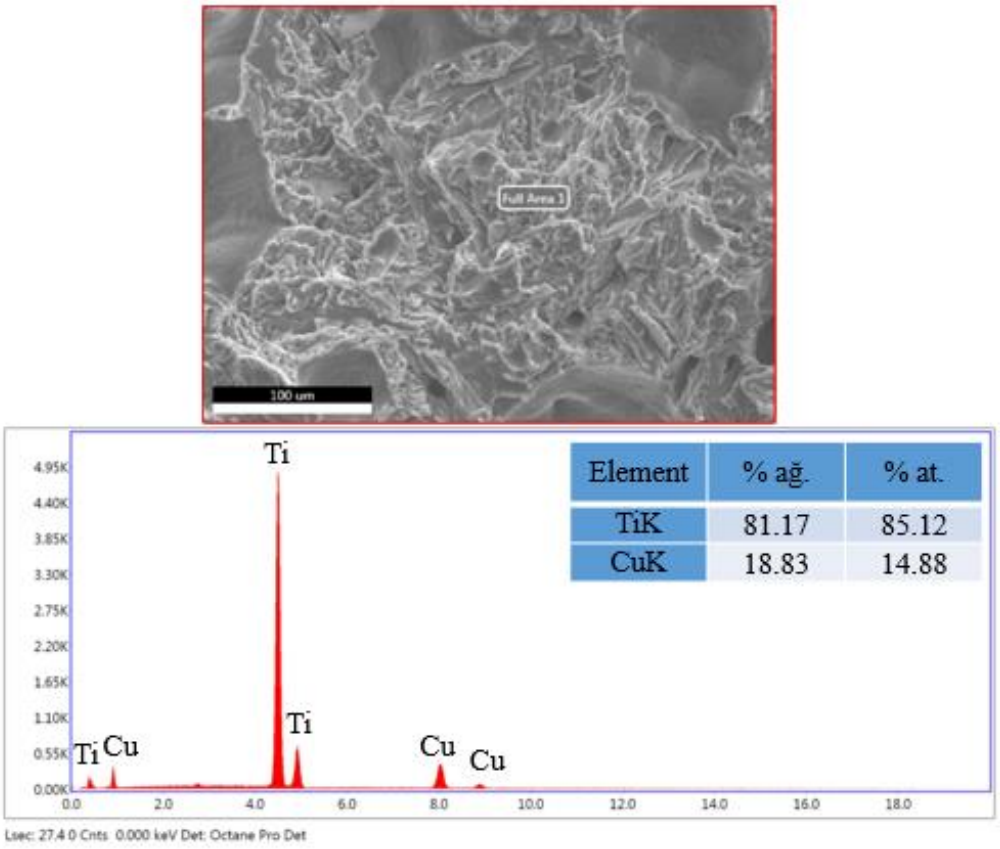


Fotoğraf 7.13 1200 ºC'de sinterlenmiş Ti-Cu alaşımın kırık yüzeylerin makro fotoları: (a) %10 PFA ve Cu, (b) %15 PFA ve Cu ve (c) %20 PFA ve Cu

Şekil 7.11, 1200 ºC'de sinterlenmiş farklı %10 PFA ve Cu konsantrasyonuna sahip Ti-Cu alaşımının SEM ve EDS kırılma yüzeyi analizini göstermektedir. Nehir oluşumu şeklinde izlere sahip gevrek kırılma ve eş eksenli çukurcuklara sahip sünek kırılma bu numunedeki kırılma yüzeyini temsil etmektedir. Normalde Cu elementinin Ti elementine ilave edildiği zaman tamamen sünek kırılmanın olacağı düşünülebilir. Fakat intermetalik Ti_2Cu intermetalik fazın ve ötektoidik yapıların oluşması kırık yüzeyin büyük oranda gevrek kırılmanın hakim olmasına neden olmuştur. Numunenin EDS analizine göre, mikroyapı ağırlıkça % 81,17 Ti ve % 18,83 Cu'dan oluşmaktadır.



(a) (b)



Element	% ağ.	% at.
TiK	81.17	85.12
CuK	18.83	14.88

(c)

Şekil 7.11 1200 °C'de sinterlenmiş %10 PFA ve Cu katkılı numunenin üst bölgesinin SEM-EDS analizi: (a) 1000x ve (b) 5000x ve (c) EDS analizi

8. GENEL SONUÇLAR

Toz metalurjisi yöntemi ile Ti esaslı malzemeler başarılı bir şekilde üretilmiştir ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Bakır konsantrasyonunun artmasıyla birlikte Ti-Cu alaşımlarında iki tip mikro yapı (ötekoid ve ötektoid üstü) bulunmuştur. Ötektoid yapı, ikili faz diyagramında verilen α-Ti ve Ti_2Cu fazlarından oluşmuştur. Yapıda PFA'nın etkisinden ve toz metalurjisi ile üretilen parçalarda oluşması muhtemel olan gözenek oluşumu meydana gelmiştir.

- Çoğu numunede, infiltrasyon yönü boyunca ergiyik infiltrasyon + sıvı faz bölgesi ile saf titanyum bölgesi olmak üzere iki farklı bölge oluşmuştur.

- XRD analizi sonuçlarına göre yapıda α-Ti, Cu ve intermetalik Ti_2Cu fazları tespit edilmiştir. Cu miktarının artmasıyla Ti2Cu intermetalik fazın oranında artış gözlemlenmiştir. Yapıda reaksiyona girmeyen Cu fazıda tespit edilmiştir.

- Sertlik sonuçlarına göre ölçülen sertlik değerlerinde infiltrasyon bakır içeriği, eriyik Cu infiltrasyon derinliği, numunelerdeki gözeneklilik oranı ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak bir değişim vardır. Sinterleme sıcaklığının ve bakır içeriğinin artmasıyla sertliklerde belirgin artışlar olmuştur. Bu durum oluşan intermetalik fazın varlığına ve daha kompakt bir yapının oluşmasına bağlanmıştır.

- Sinterleme sıcaklığı ve bakır konsantrasyonunun artmasıyla bağıl yoğunluklarda artışlar meydana gelmiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla difüzyon hızlanmış, bakır miktarının artması da bu duruma eşlik ederek daha kompakt bir yapı oluşmuş ve neticesinde bağıl yoğunluklar artmıştır.

- Üç noktalı eğme testi sonuçları, saf Ti ve Ti-Cu alaşımlarının ÇKD değerlerinin artan sinterleme sıcaklığı ile arttığını göstermektedir. Bunun sebebi, yüksek sıcaklık durumunda parçacıklar arasında oluşan iyi derecedeki

bağlanmadır. Ti-Cu alaşımlarına kıyasla saf Ti ana malzemesinin ÇKD değerindeki artış, Ti-Cu alaşımlarındaki sertlik seviyelerindeki artış ve gözenekliliğin etkisinin bir sonucudur.

- Sinterleme sıcaklığındaki artış ile ÇKD değerlerindeki artış aynı zamanda numunenin toplam fraksiyonel gözenekliliğindeki azalmadan da kaynaklanmaktadır. İkili Ti-Cu alaşımının ÇKD sonuçları, gözeneklilikten büyük ölçüde etkilenmektedir. Kırılma yüzeylerinde Ti için sünek kırılma, üst bölge yani argiyik infiltrasyon ve sıvı faz sinterlenmiş bölge için sünek ve gevrek kırılma karışık bir şekilde meydana gelmiştir.

9. ÖNERİLER

Çalışma sonuçlarının neticesinde şu öneriler yapılabilir:

- Bakırın titanyum içerisine infiltrasyonunu arttırmak için basınçlı infiltrasyon teknikleri kullanılabilir.

- İnfiltrasyon süresi değiştirilerek infiltrasyon süresinin özellikler üzerine etkisi detaylıca incelenebilir.

- Farklı ergiyik fazlar kullanılarak özellikler karakterize edilebilir.

- Ergiyik infiltrasyonsuz numunelerde üretilerek hem ergiyik infiltrasyonlu hemde sıvı faz sinterlenmiş numunelerle kıyaslanabilir.

- Numunelerin biyouyumluluk, antibakteriyel, korozyon ve aşınma özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

Ahmed, Y. M., Sahari, K. S. M., Ishak, M., & Khidhir, B. A. (2014). Titanium and its Alloy. *International Journal of Science and Research*, *3*(10), 1351-1361.

Agarwal, A., Lahiri, D., & Bakshi, S. R. (2018). *Carbon nanotubes: reinforced metal matrix composites*. CRC press.

Akbarpour, M. R., & Javadhesari, S. M. (2017). Wear performance of novel nanostructured Ti-Cu intermetallic alloy as a potential material for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, *699*, 882-886.

Alshammari, Y., Yang, F., & Bolzoni, L. (2018). Yield of Binary Ti-Cu and Ti-Mn Alloys Produced via Powder Metallurgy. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 884, pp. 49-57). Trans Tech Publications Ltd.

Alshammari, Y., Yang, F., & Bolzoni, L. (2019). Low-cost powder metallurgy Ti-Cu alloys as a potential antibacterial material. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, *95*, 232-239.

Alshammari, Y., Jia, M., Yang, F., & Bolzoni, L. (2020). The effect of α+ β forging on the mechanical properties and microstructure of binary titanium alloys produced via a cost-effective powder metallurgy route. *Materials Science and Engineering: A*, *769*, 138496.

Altenaiji, M., Guan, Z. W., Cantwell, W. J., Zhao, Y., & Schleyer, G. K. (2014). Characterisation of aluminium matrix syntactic foams under drop weight impact. *Materials & Design*, *59*, 296-302.

Andrade, P. N., Coelho, A. A., Afonso, C. R. M., Contieri, R. J., Robert, M. H., & Caram, R. (2010). Effects of composition on solidification microstructure of cast titanium alloys. In *Materials Science Forum* (Vol. 649, pp. 183-188). Trans Tech Publications Ltd.

Angelo, P. C., & Subramanian, R. (2008). *Powder metallurgy: science, technology and applications*. PHI Learning Pvt. Ltd.

Bao, M., Liu, Y., Wang, X., Yang, L., Li, S., Ren, J., ... & Zhang, E. (2018). Optimization of mechanical properties, biocorrosion properties and antibacterial properties of wrought Ti-3Cu alloy by heat treatment. *Bioactive materials*, *3*(1), 28-38.

Benjamin, J. S. (1990). Mechanical alloying—A perspective. *Metal Powder Report*, *45*(2), 122-127.

Bhatti, A. R., & Farries, P. M. (2000). Preparation of long-fiber-reinforced dense glass and ceramic matrix composites.

Bohórquez, C. D., Pérez, S. P., Sarmiento, A., & Mendoza, M. E. (2020). Effect of temperature on morphology and wear of a Cu-Ti-TiC MMC sintered by abnormal glow discharge. *Materials Research Express*, *7*(2), 026501.

Brook, R. J. (Ed.). (2012). *Concise encyclopedia of advanced ceramic materials*. Elsevier.

Cambronero, L. E. G., & Ruiz-Román, J. M. (2020). Molten Metal Infiltration Methods to Process Metal Matrix Syntactic Foams. *Metals*, *10*(1), 149.

Carreno-Morelli, E., Cutard, T., Schaller, R., & Bonjour, C. (1998). Processing and characterization of aluminium-based MMCs produced by gas pressure infiltration. *Materials Science and Engineering: A*, *251*(1-2), 48-57.

Constantinescu, V., Orban, R., & Colan, H. (1993). Sintering by infiltration of loose mixture of powders, a method for metal matrix composite elaboration. *Le Journal de Physique IV*, *3*(C7), C7-1781.

Cramer, C. L., Elliott, A. M., Kiggans, J. O., Haberl, B., & Anderson, D. C. (2019). Processing of complex-shaped collimators made via binder jet additive manufacturing of B_4C and pressureless melt infiltration of Al. Materials & Design, 180, 107956.

Cui, C., Hu, B., Zhao, L., & Liu, S. (2011). Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. *Materials & Design*, *32*(3), 1684-1691.

de Jongh, P. E., & Eggenhuisen, T. M. (2013). Melt infiltration: an emerging technique for the preparation of novel functional nanostructured materials. *Advanced Materials*, *25*(46), 6672-6690.

Dehoff, R. T. (2010). Path and kinetics of microstructural change in simple sintering. In *Sintering of advanced materials* (pp. 65-85). Woodhead Publishing.

Dobrzański, L. A., Kremzer, M., Nagel, A., & Huchler, B. (2006). Fabrication of ceramic preforms based on Al_2O_3 CL 2500 powder. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, *18*(1-2).

Dobrzański, L. A., Kremzer, M., Nowak, A. J., & Nagel, A. (2007). Composite materials based on porous ceramic preform infiltrated by aluminium alloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, *20*(1-2), 95-98.

Dobrzański, L. A., Kremzer, M., & Nagel, A. (2009). Structure and properties of ceramic preforms based on Al. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, *35*(1), 7-13.

Dobrzański, L. A., Kremzer, M., & Adamiak, M. (2010). The influence of reinforcement shape on wear behaviour of aluminium matrix composite materials. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, *42*(1-2), 26-32.

Dobrzański, L. A., Matula, G., Dobrzańska-Danikiewicz, A. D., Malara, P., Kremzer, M., Tomiczek, B., ... & Krzysteczko, J. (2017). Composite materials infiltrated by aluminium alloys based on porous skeletons from alumina, mullite and titanium produced by powder metallurgy techniques. *Powder Metallurgy–Fundamentals and Case Studies. Rijeka: InTech*, 95-137.

Dong, R., Zhu, W., Zhao, C., Zhang, Y., & Ren, F. (2018). Microstructure, mechanical properties, and sliding wear behavior of spark plasma sintered Ti-Cu alloys. Metallurgical and Materials Transactions A, 49(12), 6147-6160.

Donachie, M. J. (2000). *Titanium: a technical guide*. ASM international.

Eardley, E. S., & Flower, H. M. (2003). Infiltration and solidification of commercial purity aluminium matrix composites. *Materials Science and Engineering: A*, *359*(1-2), 303-312.

Esawi, A., & Morsi, K. (2007). Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *38*(2), 646-650.

Extrand, C. W., & Moon, S. I. (2012). Intrusion pressure to initiate flow through pores between spheres. *Langmuir*, *28*(7), 3503-3509.

Fang, Z. Z. (Ed.). (2010). *Sintering of advanced materials*. Elsevier.

Fang, Z. Z., & Sun, P. (2012). Pathways to optimize performance/cost ratio of powder metallurgy titanium–a perspective. In *Key Engineering Materials* (Vol. 520, pp. 15-23). Trans Tech Publications Ltd.

Fang, Z. Z., Paramore, J. D., Sun, P., Chandran, K. R., Zhang, Y., Xia, Y., ... & Free, M. (2018). Powder metallurgy of titanium–past, present, and future. *International Materials Reviews*, *63*(7), 407-459.

Fleck, J. N., & Clark, L. P. (1976). Advancements in Ti Powder Processing. *SAMPE Q.*, *8*(1), 10-20.

Froes, F. H., & Eylon, D. (1990). Powder metallurgy of titanium alloys. *International Materials Reviews*, *35*(1), 162-184.

German, R. M. (1989). MPIF Metal Powder Industries Federation.

Gosavi, S., Gosavi, S., & Alla, R. (2013). Titanium: A Miracle Metal in Dentistry. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, *27*(1).

Guedes, M., Ferreira, J. M. F., Rocha, L. A., & Ferro, A. C. (2011). Vacuum infiltration of copper aluminate by liquid aluminium. *Ceramics International*, *37*(8), 3631-3635.

Gul, F., & Acilar, M. (2004). Effect of the reinforcement volume fraction on the dry sliding wear behaviour of Al–10Si/SiCp composites produced by vacuum infiltration technique. *Composites Science and Technology*, *64*(13-14), 1959-1970.

Handbook, M. (1984). Powder Metallurgy, Vol. 7. *USA: ASM International*.

Hayama, A. O., Andrade, P. N., Cremasco, A., Contieri, R. J., Afonso, C. R., & Caram, R. (2014). Effects of composition and heat treatment on the mechanical behavior of Ti–Cu alloys. *Materials & Design*, *55*, 1006-1013.

Hillig, W. B. (1988). Melt infiltration approach to ceramic matrix composites. *Journal of the American Ceramic Society*, *71*(2), C-96.

Huo, S. H., Qian, M., Schaffer, G. B., & Crossin, E. (2011). Fundamentals of aluminium metallurgy.

Islak, S., Özorak, C., & Hraam, H. (2017). Effect of sintering temperatures on transverse rupture strength of MgAl-cNT composites, 2nd International Defense Industry Symposium.

Javadhesari, S. M., Alipour, S., & Akbarpour, M. R. (2020). Biocompatibility, osseointegration, antibacterial and mechanical properties of nanocrystalline Ti-Cu alloy as a new orthopedic material. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *189*, 110889.

Johnson, P. K. (1991). Powder Metallurgy Technology Review--1991. *International Journal of Powder Metallurgy*, *27*(2), 163-167.

Kakuk, G., Zsoldos, I., Csanády, Á., & Oldal, I. (2009). Contributions to the modelling of the milling process in a planetary ball mill. *Rev. Adv. Mater. Sci*, *22*(1-2), 21-38.

Kang, S. J., Kaysser, W. A., Petzow, G., & Yoon, D. N. (1984). Elimination of pores during liquid phase sintering of Mo—Ni. *Powder metallurgy*, *27*(2), 97-100.

Kang, S. J. L. (2005). Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure," Elsevier, Butterworth Heinemann, ISBN 0-7506-6385-5.

Kaysser, W.A. - Liquid Phase Sintering. Powder Metallurgy- an Overview, Ed. 1.Jenkins & J.V.Wood. (1991). The Institute of Metals, ENGLAND, p.183-197.

Kikuchi, M. (2001). Machinability of experimental titanium alloys. In Proceedings of the fifth international symposium on titaniuim in dentistry, Chiba (Vol. 45).

Kikuchi, M., Takada, Y., Kiyosue, S., Yoda, M., Woldu, M., Cai, Z., ... & Okabe, T. (2003). Mechanical properties and microstructures of cast Ti–Cu alloys. *Dental materials*, *19*(3), 174-181.

Kopeliovich, D. (2014). Advances in the manufacture of ceramic matrix composites using infiltration techniques. In *Advances in Ceramic Matrix Composites* (pp. 79-108). Woodhead Publishing.

Kountouras, D. T., Vogiatzis, C. A., Stergioudi, F., Tsouknidas, A., & Skolianos, S. M. (2014). Optimizing Ceramic Preform Properties for Liquid Metal Infiltration. *Journal of materials engineering and performance*, *23*(6), 2015-2019.

Kudaka, K., Iizumi, K., Izumi, H., & Sasaki, T. (2001). Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement reaction. *Journal of materials science letters*, *20*(17), 1619-1622.

Lee, K. B., Choi, J. H., & Kwon, H. (2009). Characteristic reaction products in the AZ91/SiC composite fabricated by pressureless infiltration technique. *Metals and Materials International*, *15*(1), 33-36.

Leyens, C., & Peters, M. (Eds.). (2003). *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.

Li, J. F., Takagi, K., Ono, M., Pan, W., Watanabe, R., Almajid, A., & Taya, M. (2003). Fabrication and evaluation of porous piezoelectric ceramics and porosity–graded piezoelectric actuators. *Journal of the American Ceramic Society*, *86*(7), 1094-1098.

Li, S., Kondoh, K., Imai, H., Chen, B., Jia, L., Umeda, J., & Fu, Y. (2016). Strengthening behavior of in situ-synthesized (TiC–TiB)/Ti composites by powder metallurgy and hot extrusion. Materials & Design, 95, 127-132.

Lianxi, H., Yiwen, Y., Shoujing, L., & Xinying, X. (1999). Investigation on the kinetics of infiltration of liquid aluminium into an alumina fibrous preform. *Journal of Materials Processing Technology*, *94*(2-3), 227-230.

Liu, J., Li, F., Liu, C., Wang, H., Ren, B., Yang, K., & Zhang, E. (2014). Effect of Cu content on the antibacterial activity of titanium–copper sintered alloys. *Materials Science and Engineering: C*, *35*, 392-400.

Liu, X., Chen, S., Tsoi, J. K., & Matinlinna, J. P. (2017). Binary titanium alloys as dental implant materials—a review. *Regenerative biomaterials*, *4*(5), 315-323.

Liu, R., Ma, Z., Kolawole, S. K., Zeng, L., Zhao, Y., Ren, L., & Yang, K. (2019). In vitro study on cytocompatibility and osteogenesis ability of Ti–Cu alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, *30*(7), 1-10.

Lloyd, D. J. (1994). Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. *International materials reviews*, *39*(1), 1-23.

Luo, Q. S., Li, S. F., & Pei, H. P. (2012). Progress in titanium fire resistant technology for aero-engine. *Journal of aerospace power*, *27*(12), 2763-2768.

Luangvaranunt, T., & Pripanapong, P. (2012). Pin-on-disc wear of precipitation hardened titanium–copper alloys fabricated by powder metallurgy. Materials Transactions, 53(3), 518-523.

Lutjering, G. & Williams, J. C. (2007). *Titanium*, 2nd ed., Springer Verlag, Heidelberg, Germany.

Ma, Y., Qi, L., Zheng, W., Zhou, J. & Ju, L. (2013). Effect of specific pressure on fabrication of 2D-Cf/Al composite by vacuum and pressure infiltration [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23(7), 1915-1921.

Madej, M. (2012). High speed steel based composites with iron additions. *Metallic Materials*, *50*, 235-241.

Manu, K. S., Raag, L. A., Rajan, T. P. D., Gupta, M., & Pai, B. C. (2016). Liquid metal infiltration processing of metallic composites: a critical review. *Metallurgical and Materials Transactions B*, *47*(5), 2799-2819.

Mattern, A., Huchler, B., Staudenecker, D., Oberacker, R., Nagel, A., & Hoffmann, M. J. (2004). Preparation of interpenetrating ceramic–metal composites. *Journal of the European ceramic society*, *24*(12), 3399-3408.

McCracken, M. (1999). Dental implant materials: commercially pure titanium and titanium alloys. *Journal of prosthodontics*, *8*(1), 40-43.

Mei, Q. S., & Lu, K. (2007). Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals. *Progress in Materials Science*, *52*(8), 1175-1262.

Min, K. H., Kang, S. P., Kim, D. G., & Do Kim, Y. (2005). Sintering characteristic of Al_2O_3-reinforced 2xxx series Al composite powders. Journal of alloys and compounds, 400(1-2), 150-153.

Mortensen, A. (2000). Melt infiltration of metal matrix composites. *Comprehensive composite materials*, *3*(BOOK_CHAP), 521-524.

Murray, J. L. (1983). The Cu− Ti (copper-titanium) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, *4*(1), 81-95.

Nakae, H., & Hiramoto, Y. (2011). Spontaneous infiltration of al melts into SiC preform. *International Journal of Metalcasting*, *5*(2), 23-28.

Naplocha, K., Janus, A., Kaczmar, J. W., & Samsonowicz, Z. (2000). Technology and mechanical properties of ceramic preforms for composite materials. *Journal of Materials Processing Technology*, *106*(1-3), 119-122.

Ohkubo, C., Shimura, I., Aoki, T., Hanatani, S., Hosoi, T., Hattori, M., ... & Okabe, T. (2003). Wear resistance of experimental Ti–Cu alloys. *Biomaterials*, *24*(20), 3377-3381.

Paul, H., Chulist, R., Miszczyk, M. M., Cios, G., Galka, A., Skuza, W., ... & Mania, I. (2020). Interfacial reactions and structural properties of explosively welded titanium/copper plates. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 770, No. 1, p. 012033). IOP Publishing.

Peng, C., Zhang, S., Sun, Z., Ren, L., & Yang, K. (2018). Effect of annealing temperature on mechanical and antibacterial properties of Cu-bearing titanium alloy and its preliminary study of antibacterial mechanism. *Materials Science and Engineering: C*, *93*, 495-504.

Prabhu, B., Suryanarayana, C., An, L., & Vaidyanathan, R. (2006). Synthesis and characterization of high volume fraction Al–Al_2O_3 nanocomposite powders by high-energy milling. *Materials Science and Engineering: A*, *425*(1-2), 192-200.

Putyra, P., Kurtyka, P., Jaworska, L., Podsiadło, M., & Smuk, B. (2008). The analysis of strength properties of ceramic preforms for infiltration process. *Archives of Materials Science and Engineering*, *33*(2), 97-100.

Qi, L. H., Su, L. Z., Zhou, J. M., Guan, J. T., Hou, X. H., & Li, H. J. (2012). Infiltration characteristics of liquid AZ91D alloy into short carbon fiber preform. *Journal of alloys and compounds*, *527*, 10-15.

Ramanathan, A., Krishnan, P. K., & Muraliraja, R. (2019). A review on the production of metal matrix composites through stir casting–Furnace design, properties, challenges, and research opportunities. *Journal of Manufacturing processes*, *42*, 213-245.

Ramaswamy, R., Marimuthu, P., & Selvam, B. (2016). An overview on mechanical properties of particulate reinforced Ti6Al4V metal matrix composites. ARPN J Eng Appl Sci, 11(9), 6066-6069.

Rosso, M., & Grande, M. A. (2005). Influence of the infiltration process on properties of sintered steels. *Proceedings of DFPM 2005*, 27-35.

Rosso, M. (2006). Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. *Journal of materials processing technology*, *175*(1-3), 364-375.

Sano, T., Shaeffer, M., Vargas-Gonzalez, L., & Pomerantz, J. (2014). High strain rate performance of pressureless sintered boron carbide. In *Dynamic Behavior of Materials, Volume 1* (pp. 13-19). Springer, Cham.

Sefer, B. (2014). *Oxidation and alpha–case phenomena in titanium alloys used in aerospace industry: Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo and Ti–6Al–4V* (Doctoral dissertation, Luleå tekniska universitet).

Semboshi, S., Ishikuro, M., Sato, S., Wagatsuma, K., & Takasugi, T. (2013). Extraction of precipitates from age-hardenable Cu–Ti alloys. *Materials characterization*, *82*, 23-31.

Singh, H., Hayat, M., He, Z., Peterson, V. K., Das, R., & Cao, P. (2019). In situ neutron diffraction observations of Ti-TiB composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 124, 105501.

Souza, S. A., Afonso, C. R. M., Ferrandini, P. L., Coelho, A. A., & Caram, R. (2009). Effect of cooling rate on Ti–Cu eutectoid alloy microstructure. *Materials Science and Engineering: C*, *29*(3), 1023-1028.

Sun, Q. Y., Yu, Z. T., Zhu, R. H., & Gu, H. C. (2004). Mechanical behavior and deformation mechanisms of Ti–2.5 Cu alloy reinforced by nano-scale precipitates at 293 and 77 K. *Materials Science and Engineering: A*, *364*(1-2), 159-165.

Sun, Q. Y., Yu, Z. T., & Zhu, R. H. (2008). Dynamic fracture toughness of Ti–2.5 Cu alloy strengthened with nano-scale particles at room and low temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, *483*, 131-134.

Taguchi, O., & Iijima, Y. (1995). Diffusion of copper, silver and gold in α-titanium. Philosophical magazine A, 72(6), 1649-1655.

Takada, Y., & Okuno, O. (2005). Corrosion characteristics of α-Ti and Ti_2Cu composing Ti-Cu alloys. *Dental materials journal*, *24*(4), 610-616.

Takahashi, M., Kikuchi, M., Takada, Y., & Okuno, O. (2002). Mechanical properties and microstructures of dental cast Ti-Ag and Ti-Cu alloys. *Dental materials journal*, *21*(3), 270-280.

Takahashi, M., Kikuchi, M., Takada, Y., & Okuno, O. (2005). Grindability and mechanical properties of experimental Ti–Au, Ti–Ag and Ti–Cu alloys. In *International Congress Series* (Vol. 1284, pp. 326-327). Elsevier.

Tjong, S. C., & Chen, H. (2004). Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *45*(1-2), 1-88.

Tong, Y., Bai, S., Qin, Q. H., Zhang, H., & Ye, Y. (2015). Effect of infiltration time on the microstructure and mechanical properties of C/C-SiC composite prepared by Si-Zr10 alloyed melt infiltration. *Ceramics International*, *41*(3), 4014-4020.

Tsao, L. C. (2020). Effect of Heat Treatment Conditions on the Mechanical Properties and Machinability of Ti15SnxCu Alloys. Materials Research, 23(3).

URL 1, https://www.google.com/patents/EP0869855B1, MMC and liquid metal infiltration process, (1995).

URL 2, www.ASM.org, "Titanium and Titanium Alloys", ASM International web. , Materials News Departments, 2013 (ASM International, 2013)

URL 3, www.RMITitanium.com, "Titanium Alloy Guide", RMI Titanium Company, an RTI International Metals, Inc. Company, Jan, 2000.

URL 4, https://www.pm-review.com/introduction-to-powder-metallurgy/the-powder-metallurgy-process, 2021

Vasić, S., Grobéty, B., Kuebler, J., & Graule, T. (2009). Activation mechanism and infiltration kinetic for pressureless melt infiltration of Ti activated Al_2O_3 preforms by high melting alloy. *Advanced Engineering Materials*, *11*(8), 659-666.

Wang, H., Fang, Z. Z., & Sun, P. (2010). A critical review of mechanical properties of powder metallurgy titanium. *International journal of powder metallurgy*, *46*(5), 45-57.

Wang, J., Zhang, S., Sun, Z., Wang, H., Ren, L., & Yang, K. (2019). Optimization of mechanical property, antibacterial property and corrosion resistance of Ti-Cu

alloy for dental implant. *Journal of Materials Science & Technology*, *35*(10), 2336-2344.

Welsch, G., Boyer, R., & Collings, E. W. (Eds.). (1993). *Materials properties handbook: titanium alloys*. ASM international.

Xi, X. M., & Yang, X. F. (1996). Spontaneous Infiltration of Aluminum-Silicon Alloy into Silicon Carbide Preforms in Air. *Journal of the American Ceramic Society*, *79*(1), 102-108.

Xu, Y., Jiang, J., Yang, Z., Zhao, Q., Chen, Y., & Zhao, Y. (2020). The Effect of Copper Content on the Mechanical and Tribological Properties of Hypo-, Hyper-and Eutectoid Ti-Cu Alloys. *Materials*, *13*(15), 3411.

Yamanaka, T., Choi, Y.B., Matsugi, K., Yanagisawa, O. & Sasaki, G. (2007). Influence of preform preparation condition on infiltration of molten aluminum. J. Mater. Process. Tech. vols. 187–188, pp. 530–532.

Yao, X., Sun, Q. Y., Xiao, L., & Sun, J. (2009). Effect of Ti_2Cu precipitates on mechanical behavior of Ti–2.5 Cu alloy subjected to different heat treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, *484*(1-2), 196-202.

Yi, C., Ke, Z., Zhang, L., Tan, J., Jiang, Y., & He, Z. (2020). Antibacterial Ti-Cu alloy with enhanced mechanical properties as implant applications. Materials Research Express, 7(10), 105404.

Yongnan, C., Yazhou, H., Yiping, Z., Xuding, S., Yongqing, Z., Zhaozhao, B., & Liao, L. (2016). Effect of Cu content on the semi-solid formability and mechanical properties of Ti-Cu alloys. *Rare Metal Materials and Engineering*, *45*(6), 1406-1412.

Zhang, D., Qiu, D., Gibson, M. A., Zheng, Y., Fraser, H. L., StJohn, D. H., & Easton, M. A. (2019). Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys. Nature, 576(7785), 91-95.

Zhao, D., Chen, Y., Jiang, C., Li, Y., Zhao, Q., Xu, Y., ... & Zhao, Y. (2020). Morphological evolution of Ti2Cu in Ti-13Cu-Al alloy after cooling from semi-solid state. *Journal of Alloys and Compounds*, *848*, 156639.