

**METALİK KÖPÜK MALZEMELERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Nihan Tunçer
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak – 2006

"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 040231 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nihan TUNÇER'in “**Metalik Köpük Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN
Üye	: Doç. Dr. Mustafa ANIK
Üye	: Yard. Doç. Dr. Dilek TURAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METALİK KÖPÜK MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nihan TUNÇER

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN

2006, 97 sayfa

Metalik köpükler düşük yoğunluk, mükemmel mekanik, ısı, elektriksel ve akustik özelliklerine sahip yeni bir malzeme grubudur. Metalik köpükler arasında titanyum ve titanyum alaşım köpükleri düşük ağırlık gerektiren yük taşıma ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok uygulama için potansiyel malzemelerdir.

Bu çalışmada ticari saflıkta titanyum köpükleri yer tutucu ilave ile köpüklendirme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Araştırmanın amacı göreceli yoğunluk, içyapı özellikleri ve basma davranışı gibi özelliklerin başlangıç toz boyutu, yer tutucu cinsi ve miktarı, sinterleme sıcaklığı gibi süreç parametreleri kullanılarak kontrol edilebilirliğinin araştırılmasıdır. Çalışma kapsamında % 30 - 70 arasında değişen oranlarda gözeneklilik ve 4 – 90 GPa arasında değişen elastik modülüne sahip titanyum köpükler üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Titanyum, metal köpükler, yer tutucu, basma davranışı, sinterleme.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF METALLIC FOAMS

Nihan TUNÇER

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

2006, 97 pages

Metallic foams are a new class of materials with extremely low densities and unique combination of excellent mechanical, thermal, electrical and acoustic properties. Among metallic foams, titanium and titanium alloy foams have many potential uses such as biomedical and load-bearing applications where weight is of concern.

In this study commercially pure titanium foams were produced by space holder method through powder metallurgy route. The object of the investigation was controllability of density, microstructural properties and compression behaviour of titanium foams by the use of various processing variables such as starting powder size, sintering temperature, type and amount of space holder. Porosities and elastic moduli between 30 - 70 % and 4 – 90 GPa, respectively, were achieved.

Keywords: Titanium, metallic foams, space holder method, compression behaviour, sintering.

TEŞEKKÜR

Yapıcı fikirleri ve değerli birikimleri ile beni yönlendiren danışmanım Yard. Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN'a, çalışmalarım boyunca ihtiyacım olan her anda tereddütsüz yardımına koşan Göktuğ GÜNKAYA'ya, öneri, yardım ve desteklerini benden esirgemeyen tüm bölüm arkadaşlarıma ve diğer çalışanlara teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Eserleri olmaktan gurur duyduğum, fedakarlıkları, maddi ve manevi destekleri ve sabırları ile hayatımın her aşamasında arkamda hissettiğim anneme ve babama, paylaşımları ve müziğiyle her zaman yanımda olan kardeşim Serhan'a, yıllardır her konuda olduğu gibi tez çalışmalarım da beni destekleyen, bana güvenen ve fikirlerini paylaşan Burak ÇALKAN'a, anlayışı, sevgisi ve manevi desteğiyle yanımda olan Serkan BAŞARAN'a teşekkür ederim.

Nihan TUNÇER

Ocak 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GÖZENEKLİ MALZEMELER	2
2.1. Gözenekli Malzemelerin Mekanik Özellikleri.....	3
3. METAL KÖPÜKLER	7
3.1. Metalik Köpük Üretim Yöntemleri.....	7
3.1.1. Sıvı Metal Yöntemleri.....	8
3.1.2. Katı Hal Köpüklendirmesi.....	8
3.1.2.1. Gaz Hapsetme.....	9
3.1.2.2. Çamur Köpüklendirme.....	10
3.1.2.3. Yer Tutucu İlave Kullanarak Köpüklendirme...	10
3.1.2.4. Metalik Boş Küre Kullanarak Köpüklendirme...	11
3.1.2.5. Metal Toz/Bağlayıcı Sistemi İle Köpüklendirme	12
3.1.2.6. Tepkime Sinterlemesi.....	12
3.2. Metal Köpüklerin Mekanik Özellikleri.....	12
3.3. Metalik Köpüklerin Karakterizasyon Yöntemleri.....	14
3.3.1. Gözenek Miktarının (Göreceli Yoğunluğun) Hesaplanması.....	14
3.3.2. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi.....	15
4. TİTANYUM KÖPÜKLER	17
4.1. Titanyumun Toz Metalürjisi İle Üretimi.....	20
4.2. Titanyum Köpükler.....	22
4.3. Titanyum Köpüklerin Üretim Yöntemleri.....	22
4.3.1. Toz Sinterlemeye Dayanan Yöntemler.....	23
4.3.1.1. Eşboyutlu Tozların Sinterlenmesi (Kısmi Sinterleme).....	24
4.3.1.2. Farklı Boyutlardaki Tozların Gaz İlaveler Kullanılarak Sinterlenmesi.....	25
4.3.1.3. Katı Yer Tutucu İçeren Ti Toz Paketlerinin Sinterlenmesi.....	25

4.3.2.	Basıncılı Gaz Genleşmesine Dayanan Yöntemler.....	26
4.3.2.1.	Sürünme Genleşmesi Yöntemi.....	26
4.3.2.2.	Süperplastik Genleşme Yöntemi.....	27
4.4.	Titanyum Köpük Üretiminde Kullanılan Yer Tutucular.....	28
4.4.1.	Amonyum Hidrojen Karbonat.....	28
4.4.2.	Üre (Karbamid).....	28
4.4.3.	Magnezyum.....	29
4.5.	Titanyum Köpüklerin Mekanik Özellikleri.....	31
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
5.1.	Kullanılan Malzemeler.....	33
5.2.	Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu.....	33
5.3.	Titanyum Köpüklerin Üretimi.....	33
5.4.	Numunelerin Kodlanması.....	35
5.5.	İçyapı İncelemeleri ve Gözeneklilik Ölçümleri İçin Üretilen Titanyum Köpük Numunelerinin Hazırlanması.....	35
5.6.	Basma Numunelerinin Üretimi ve Hazırlanması.....	36
5.7.	Titanyum Köpüklerin Karakterizasyonu.....	36
5.8.	Titanyum Köpüklerin Basma Testleri.....	37
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	38
6.1.	Yer Tutucu Malzeme Cinsi.....	38
6.1.1.	Organik Yer Tutucular.....	38
6.1.1.1.	Amonyum Hidrojen Karbonat (AHK).....	39
6.1.1.2.	Üre (Karbamid).....	44
6.1.2.	Metalik Yer Tutucular.....	50
6.1.3.	Yer Tutucu Cinsinin Basma Davranışına Etkisi.....	54
6.1.4.	Farklı Yer Tutucuların Birlikte Kullanımı.....	55
6.2.	Başlangıç Titanyum Tozlarının Karakterizasyonu.....	58
6.2.1.	Başlangıç Ti Tozlarının Göreceli Yoğunluk Ve Mikroyapı Üzerindeki Etkisi.....	60
6.2.2.	Başlangıç Ti Tozlarının Basma Davranışına Etkisi.....	66
6.3.	Sinterleme Sıcaklığı.....	70
6.3.1.	Sinterleme Sıcaklığının Göreceli Yoğunluk Ve Mikroyapı Üzerindeki Etkisi.....	70
6.3.2.	Sinterleme Sıcaklığının Basma Davranışına Etkisi.....	73
6.4.	Yer Tutucu Malzeme Miktarı.....	77
6.4.1.	Yer Tutucu Malzeme Miktarının Yoğunluk Ve Mikroyapı Üzerindeki Etkisi.....	77
6.4.2.	Yer Tutucu Malzeme Miktarının Basma Davranışına Etkisi.....	80
6.5.	Presleme Basıncı.....	81
6.5.1.	Presleme Basıncının Yoğunluk Ve Mikroyapı Üzerindeki Etkisi.....	81
6.5.2.	Presleme Basıncının Basma Davranışına Etkisi.....	84
6.6.	Elastik Modül-Yoğunluk İlişkisi.....	85
6.7.	Diğer Çalışmalar.....	88

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
7.1. Genel Sonuçlar.....	89
7.2. Öneriler.....	90
KAYNAKLAR.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Elastomerik köpüklerin tipik basma gerilim-gerinim grafiği.....	4
2.2. Elastik-plastik köpüklerin tipik basma gerilim-gerinim grafiği.....	4
2.3. Elastik-kırılgan köpüklerin tipik basma gerilim-gerinim grafiği.....	4
2.4. α -Ti fazının birim hücresindeki (a) tetrahedral (b) oktahedral boşluklar, β -Ti fazının birim hücresindeki (c) tetrahedral, (d) oktahedral boşluklar.....	19
2.5. Katı hal yöntemleri ile Ti üretiminin şematik gösterimi.....	22
2.6. Amonyum hidrojen karbonat'ın moleküler yapısı.....	27
2.7. Ürenin moleküler yapısının şematik gösterimi.....	28
2.8. Ti-Mg denge faz diagramı.....	29
2.9. Bazı oksitler için Elingam Diagramı.....	30
2.10. Yer tutucu kullanılarak üretilen Ti köpüklerin gerilme-gerinim grafikleri.....	31
6.1. Bu çalışmada kullanılan AHK tozlarının SEM-SEI görüntüsü.....	39
6.2. AHK'ın argon atmosferinde yapılan TG-DTA grafiği.....	40
6.3. % 50 Ti tozu ve % 50 AHK tozları karışımının TG-DTA grafiği.....	40
6.4. Yer tutucu olarak AHK'ın kullanıldığı 1200 °C'de sinterlenmiş Ti numunesi.....	41
6.5. (a) İnce Ti tozundan, (b) kaba Ti tozundan üretilen % 40 oranında AHK içeren ve 1300 °C'de sinterlenen basma numunelerinin sinterleme sonrası fotoğrafları.....	42
6.6. Dış yüzeyinde kirlilik bulunan Ti köpüğün toz haline getirildikten sonraki XRD spektrumu.....	42
6.7. AHK'ın yer tutucu olarak kullanımı ile üretilmiş Ti köpüğün yüzeyinden alınmış SEM-SEI görüntüsü.....	43
6.8. Üre tozlarının SEM-SEI görüntüsü.....	45
6.9. Ürenin argon atmosferinde yapılan TG-DTA grafiği.....	46
6.10. % 50 Ti tozu ve % 50 üre tozlarının karışımının TG-DTA grafiği...	47

6.11. Ti tozunun ağırlığına oranla % 60 üre içeren ve 1300 °C’de sinterlenen ve (a) kaba tozdan (b) ince tozdan üretilen numuneler.....	48
6.12. Ürenin yer tutucu olarak kullanıldığı numunenin XRD analizi.....	49
6.13. Üre kullanılarak düşük ısıtma hızıyla köpüklendirilmiş numunelerin fotoğrafı ve XRD spektrumları.....	50
6.14. (a) Kaba Mg tozunun stereomikroskopta çekilmiş görüntüsü, (b) ince Mg tozunun SEM-SEI görüntüsü.....	51
6.15. Yer tutucu olarak (a) AHK, (b) Mg kullanılan numunelerin sinterleme sonrası görüntüleri.....	51
6.16. İnce Ti ile ağırlıkça % 60 oranında (a) ince, (b) kaba Mg kullanılarak 1200 °C’de sinterlenmiş numunelerin SEM-SEI görüntüsü.....	52
6.17. Aynı miktarda Mg ve AHK kullanılarak aynı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin gözenek boyut dağılımını gösteren grafik....	53
6.18. Yer tutucu olarak Mg’un kullanıldığı numunelerin sinterlenmesi sonucunda fırın tüpünün iç çeperlerinin (a) görüntüsü ve (b) XRD analiz sonuçları.....	54
6.19. Aynı oranda Mg ve AHK yer tutucu ilavesi ile hazırlanan Ti köpüklerin basma gerinim-gerilme grafikleri.....	55
6.20. Üre ve Mg’un bir arada kullanılmasıyla üretilen köpük numunesinin fotoğrafı ve XRD analizi.....	56
6.21. Yer tutucu olarak Mg ve AHK’ın bir arada kullanılmasıyla üretilmiş Ti köpüğün fotoğrafı ve XRD spektrumu.....	57
6.22. (a) İnce ($d_{50}=27,5 \mu\text{m}$) ve (b) kaba ($d_{50}=145 \mu\text{m}$) Ti tozlarının SEM-SEI görüntüsü.....	58
6.23. İnce ve kaba titanyum tozlarının tane boyut dağılımını gösteren grafik.....	59
6.24. Kaba ve ince başlangıç tozundan üretilen ve değişik sıcaklıklarda sinterlenen Ti malzemelerinin yoğunluk grafiği.....	61
6.25. Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 AHK içeren ince ve kaba	

tozların sinterleme sıcaklığına göre göreceli yoğunluk değişimi.....	62
6.26. İnce ve kaba Ti tozundan olmak üzere iki katmanlı üretilmiş Ti köpüğün kesiti.....	62
6.27. Dağılan T1A80-10 numunesinin sinterleme sonrası fotoğrafı.....	63
6.28. Ağırlıkça % 60 AHK içeren ve 1200 °C’de sinterlenen (a) ince ve (b) kaba tozdan üretilen numunelerin fotoğrafları.....	64
6.29. Başlangıç tozu ağırlığına oranla %60 AHK içeren 1100 °C’de sinterlenen (a) ince (b) kaba Ti tozu ile hazırlanmış Ti köpüklerin SEM görüntüleri.....	65
6.30. İnce ve kaba Ti tozlarından aynı şartlarda üretilmiş Ti köpüklerin gözenek boyut ve dağılımları.....	66
6.31. Yer tutucu içermeyen ince ve kaba Ti toz paketlerinin 1100, 1200 ve 1300 °C’de sinterlenmesiyle üretilen köpüklerin basma gerinim-gerilme grafikleri.....	67
6.32. Ağırlıkça % 60 oranında yer tutucu içeren ve 1200 °C’de sinterlenmiş Ti köpüklerin başlangıç toz boyutu ile değişen basma gerinim-gerilme grafiği.....	68
6.33. Aynı miktarda AHK içeren ve aynı sıcaklıkta sinterlenen (a) ince, (b) kaba Ti tozundan üretilen köpüklerin basma testi sonundaki görüntüleri.....	70
6.34. İnce başlangıç tozu ve farklı miktarlarda AHK ilavesi kullanılarak farklı Ti köpüklerin kullanılan ilave miktarı ile göreceli yoğunluk değişimi.....	71
6.35. Kaba başlangıç tozu ve farklı miktarlarda AHK ilavesi kullanılarak farklı Ti köpüklerin kullanılan ilave miktarı ile göreceli yoğunluk değişimi.....	72
6.36. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla %80 AHK içeren ve (a) 1300 °C (b) 900 °C’de sinterlenen Ti köpüklerin iki farklı büyütmede çekilmiş SEM-SEI görüntüleri.....	73
6.37. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 AHK içeren ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen köpüklerin basma gerilme-gerinim grafikleri.....	74

6.38. Kaba Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 AHK içeren ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen köpüklerin gerilme-gerinim grafikleri.....	75
6.39. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 ve % 80 yer tutucu içeren toz paketinin 1000 ve 1300 °C’de sinterlenmesiyle üretilen köpüklerin basma gerinim-gerilme grafikleri.....	77
6.40. İnce Ti tozun ve farklı miktarda AHK ilaveleri ile 1100,1200 ve 1300 °C’de sinterlenmiş köpüklerin yer tutucu miktarı ile yoğunluk değişimi.....	78
6.41. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla (a) % 150 ve (b) % 40 AHK içeren ve 1200 °C’de sinterlenen köpüklerin SEM-SEI görüntüleri.....	79
6.42. Aynı koşullarda üretilmiş farklı miktarda yer tutucu ilave içeren köpüklerin gözenek boyutu ve dağılımı grafikleri.....	80
6.43. İnce tozun ağırlığına oranla % 40 ve % 100 oranında AHK içeren ve 1000 °C’de sinterlenen numunelerin basma gerilme-gerinim grafiği.....	81
6.44. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla % 80 AHK ilavesi içeren köpüklerin sinterleme sıcaklığıyla göreceli yoğunluğu değişimi.....	82
6.45. Farklı presleme basınçlarında preslenmiş aynı cins ve miktarda ilave içeren 1100 °C’de sinterlenmiş Ti köpüklerin SEM görüntüleri. (a) 160 MPa, (b) 330 MPa.....	83
6.46. Kaba Ti tozunun ağırlığına oranla % 80 AHK ilavesi içeren 330 ve 160 MPa basınçla preslenmiş paketlerin 1200 °C’de sinterlenmesiyle üretilen köpüklerin basma gerinim-gerilme grafiği.....	84
6.47. İnce ve kaba Ti tozları, farklı yer tutucu (AHK) miktarları ile 900-1400 °C arasında sinterlenerek üretilmiş numunelerin gözeneklilik -elastik modülü ilişkisi.....	86
6.48. Oh ve arkadaşlarının [31] ürettikleri Ti köpüklerle yaptıkları basma testleri sonuçları. Basınçlı sinterleme uygulanan köpükler sıcaklık (K)-basınç (M) ile gösterilmiştir.....	87

6.49. Fonksiyonel aşamalı Ti köpük malzemenin SEM-SEI görüntüleri.

(a) Köpük kesitinin 150 büyütme görüntüsü, (b) Ağırlıkça

(b) % 60 AHK içeren en gözenekli bölgenin 250 büyütme görüntüsü, (c) Ağırlıkça % 30 AHK içeren ve hiç yer tutucu

malzeme içermeyen bölgelerin 250 büyütme görüntüsü..... 89

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Metal köpük üretim yöntemleri.....	8
2.2. Titanyumun bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri.....	18
2.3. Titanyumun iki farklı fazındaki tetrahedral ve oktahedral boşlukların yarıçaplarının Ti atom yarıçapına oranları.....	20
2.4. Atmosfer gazlarının Ti atom yarıçapına oranları.....	20
2.5. Literatürde katı yer tutucu ilave ile üretilmiş Ti ve Ti alaşım köpüklerin bazı özellikleri.....	26
5.1. Numune kodlamaları.....	35
5.2. Ti köpük numunelerin parlatma süreci.....	36
6.1. Yer tutucu olarak AHK kullanılan Ti köpüklerinin dış yüzeyinden alınan EDX sonuçları.....	44
6.2. Ti ve yer tutucu malzemelerin ergime, buharlaşma ve bozunma sıcaklıkları.....	53
6.3. İnce ve kaba tozlardan üretilen Ti malzemesinin yağ yoğunlukları.....	59
6.4. İnce ve kaba Ti tozlarının tane boyut dağılımları ve yüzey alanları....	60
6.5. İnce ve kaba tozlardan üretilen numunelerin yoğunlukları ve elastik modülleri.....	76

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- ρ^* :Gözenekli malzemenin yoğunluğu (gr/cm^3)
- ρ_s :Gözenekli malzemenin hücre duvarını oluşturan yoğunluğu (gr/cm^3)
- E^* :Gözenekli malzemenin elastik modülü (GPa)
- E_s :Gözenekli malzemenin hücre duvarını oluşturan malzemenin elastik modülü (GPa)
- σ_{pl} :Plato gerilimi (MPa)
- σ_{pl} :Gözenekli malzemenin hücre duvarını oluşturan malzemenin akma mukavemeti (MPa)
- Φ :Kapalı gözenekli malzemelerde gözenek duvarındaki katı oranı
- P_0 :Atmosferik basınç (atmosfer)
- ρ_w :Yoğunluk ölçüm sıcaklığında suyun yoğunluğu (gr/cm^3)
- EDX** :Enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi
- W** :Ağırlık (gr)
- L/D** :Basma numunelerinin uzunluk/çap oranı
- m** :Kütle (gr)
- SEM** :Taramalı elektron mikroskobu
- T** :Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
- t** :Zaman
- λ :Dalga boyu (Å)
- ψ :Sinterleme veriminin kantitatif indeksi.
- D_c** :Malzemenin sinterleme sıcaklığındaki kimyasal difüzyon hızı.

1. GİRİŞ

Titanyum köpükler yüksek ağırlık/mukavemet oranı, mükemmel korozyon direnci, yüksek enerji emilim kapasitesi ve canlı vücuduyla uyumu gibi özellikleri sebebiyle kara, hava, deniz ve uzay araçları, biyomedikal uygulamalar başta olmak üzere birçok stratejik uygulamada kullanılmaktadır [1,2,3,4].

Yüksek ergime sıcaklığı (1670 °C) ve atmosfer gazları (H₂, N₂, O₂) ile kolay reaksiyona girme eğilimi sebebiyle titanyum köpüklerin üretimi için en uygun yöntem toz metalürjisidir [5,6,7]. Titanyum köpüklerin toz metalürjisi ile üretimi gözenek oluşturma yöntemi ve gözenek oluşturu malzemenin cinsi gibi süreç değişkenlerine göre farklılık arz eder. Bu değişkenler de son ürünün göreceli yoğunluğu ve mekanik özelliklerini belirler. Bu yöntemler içerisinde yer tutucu ilave ile sinterleme yöntemi en kontrollü yöntemlerden birisidir. Literatürde bu yöntemle yapılmış çalışmalarda hacimce % 25 ile % 80 arasında değişen oranlarda gözeneklilik, 0.3 ile 16 GPa arasında değişen değerlerde elastik modülü elde edilmiştir [6,7,8].

2. GÖZENEKLİ MALZEMELER

Gözenekli yapıların yalıtım, paketleme ve filtreleme gibi uygulamalar için çok uygun olduğu bilinmektedir. Ancak bu tür malzemelerin yapısal amaçlarla kullanılabilmesine inanmak oldukça güçtür. Binlerce bilimsel çalışma dökümlere üretilen malzemeleri, toz metalürji ürünlerini, kaynak dikişlerini ve kaplamaları tamamı ile gözeneksiz yapabilmek için yürütülmektedir [1]. Oysa köpükler ve diğer yüksek gözenekliliğe sahip hücreli malzemeler yüksek mekanik enerji emebilme kapasitesi, yüksek rijitlik ve çok düşük özgül ağırlık gibi fiziksel ve mekanik özelliklerin birleşimine sahip oldukları için doğa tarafından da yapısal ve işlevsel amaçlarla sıkça kullanılmaktadır (ör. kemik ve ağaç yapıları) [2]. İnsanoğlu da yüzyıllardır doğal gözenekli malzemeleri yapısal amaçlarla kullanmaktadır. Mısır piramitleri en az 5000 yıllık ahşap malzeme içermektedir. Doğal mantarlar Roma devrinden beri (M.Ö. 27) şarap şişelerinde tıpa olarak kullanılmaktadır [3].

Daha sonraları insanoğlu doğadan ilham alarak kendi gözenekli malzemelerini yapmaya başlamıştır. Günlük hayatta en sık karşılaştığımız gözenekli malzemeler, tek kullanımlık sıcak içecek bardaklarından hava araçlarındaki çarpma yastıklarına kadar çeşitli uygulamalarda kullanılan polimerik köpüklerdir [3]. Seramik köpük malzemeler ise katalitik reaktörler, güneş enerjisi jeneratörleri, dizel egzoz ve döküm filtreleri gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. Ancak yük taşıma amacı ile üretilen köpüğün malzemesi dikkatli seçilmelidir. Yapısal işlev için polimerler yetersiz mukavemette iken seramik malzemeler fazla kırılğan yapıdadır. Dolayısıyla metalik malzemeler yük taşıyıcı köpükler için en uygun özelliklere sahiptirler [1].

Gözenekli malzemelerin özelliklerini belirleyen en önemli parametre *göreceli yoğunluktur*. Göreceli yoğunluk (ρ^*/ρ_s) köpük malzemenin yoğunluğunun (ρ^*) hücre duvarını oluşturan malzemenin yoğunluğuna (ρ_s) oranı ile ifade edilir. Genel olarak gözenekli malzemeler 0.3'ten az göreceli yoğunluğa sahiptirler. *Gözenek boyutu* da önemli bir parametre olmakla birlikte birçok mekanik ve ısı özelliği nispeten az miktarda etkiler. *Gözenek şekli* ise malzeme özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Eşeksizli gözenek yapısına sahip malzeme

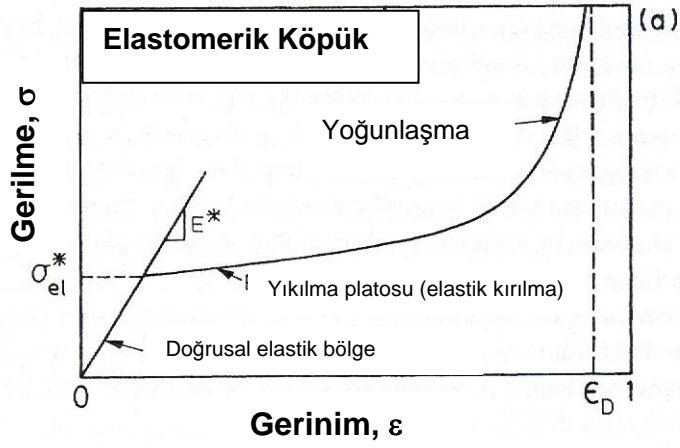
izotropik özellik gösterirken az miktarda uzamış veya düzleşmiş gözeneğe sahip malzemede dahi yöne bağlı özellik değişimi gözlemlenir [1].

Gözeneklerin iki veya üç boyutlu olması da malzeme özelliklerinde olduğu gibi bu özelliklerin modellenmesinde de oldukça etkindir. İki boyutlu gözenek yapısına (bal peteği yapısı) sahip malzemelerin modellenmesi nispeten kolayken düzensiz yapıda gözeneğe sahip malzemeler (köpükler) için modelleme oldukça güçtür. [3]

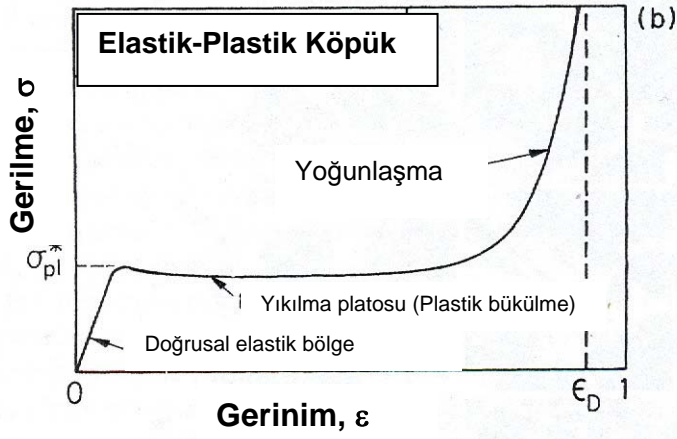
Üç boyutlu gözenek yapısına sahip malzemelerin, diğer bir deyişle köpüklerin, mekanik özellikleri açık veya kapalı gözenek yapısına sahip olmalarına bağlıdır. Gözenekler birbirlerinden izole halde, bir başka deyişle, her bir gözenek hücre duvarı ile birbirinden ayrılmış ise bu tip köpükler *kapalı hücreli köpükler* olarak adlandırılır. *Açık hücreli köpük* ise gözenekleri arasında bağlantı olan köpüklere denir. Elbette ki her köpük tamamen açık ya da tamamen kapalı gözenek yapısına sahip değildir. Birçok gözenekli malzeme her iki türden de gözeneği barındırır [1,3].

2.1. Gözenekli Malzemelerin Mekanik Özellikleri

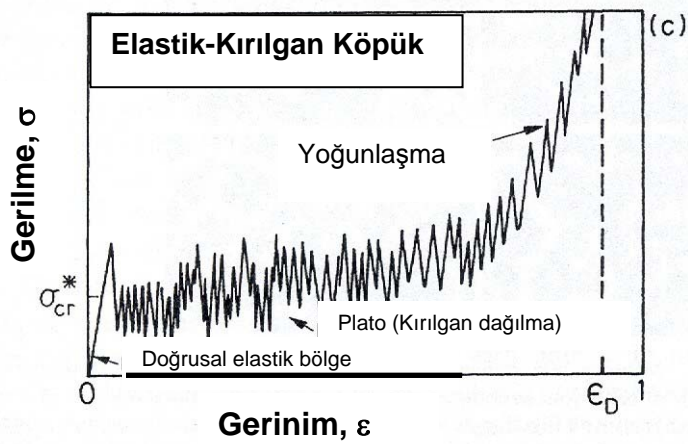
Şekil 2.1, 2.2 ve 2.3 sırasıyla elastomerik, elastik-plastik ve elastik-kırılgan köpüklerin tipik deformasyon grafiklerini göstermektedir. Bütün köpükler düşük gerinim değerlerinde doğrusal elastik davranış gösterirler. Bu bölgedeki eğim elastik modülünü (E^*) verir. Artan gerinimle gerilme-gerinim grafiğinde uzun bir “yıkılma platosu” gözlenir ve bu bölgeyi sabit gerinimde gerilmenin oldukça dik şekilde arttığı “yoğunlaşma” bölgesi izler [3].



Şekil 2.1. Elastomerik köpüklerin tipik basma gerilme-gerinim grafiği.



Şekil 2.2. Elastik-plastik köpüklerin tipik basma gerilme-gerinim grafiği.



Şekil 2.3. Elastik-kırılgan köpüklerin tipik basma gerilme-gerinim grafiği.

Doğrusal elastisite “hücre duvarı eğilmesi”, hücreler kapalı ise “hücre duvarı gerilmesi” tarafından kontrol edilir. Köpüklerin elastisite modülü (E^*) gerilme-gerinim grafiğinin ilk bölgesinde yer alan doğrusal bölgenin eğimidir. Basma kuvvetine maruz kalan köpüğün plato bölgesi gözeneklerin yıkılması ile ilişkilidir. Gözenek yıkılması elastomerik köpüklerde (lastik vs.) elastik bükülme, elastik-plastik köpüklerde (metal vs.) oluşan ve akmaya sebep olan plastik menteşe bölgeleri ve kırılğan köpüklerde (seramik vs.) gözenek duvarlarının birbirine çarparak dağılması ile meydana gelir. Gözenekler neredeyse tamamen yıkıldığında gözenek duvarları birbirine değeri ve uygulanan gerinim katı malzemenin kendisini sıkıştırmaya başlar. Bu durum gerilme-gerinim grafiğinin son bölgesinde gerilmenin hızla artmasını sağlar [3].

Köpüklerin göreceli yoğunluklarının artırılması elastisite modülünü ve plato gerilmesini artırarak yoğunlaşmanın başladığı gerinimi azaltır [5].

Bir köpüğün doğrusal elastik özellikleri hücrelerinin açık ya da kapalı oluşuna bağlıdır [3]. Literatürdeki deneysel çalışmalar açık ve kapalı hücreli köpüklerin birbirinden oldukça farklı özellikler gösterdiğini ortaya çıkarmıştır [6].

Açık gözenekli köpükler temel olarak hücre duvarı eğilmesi ile şekil değişimine uğrarken kapalı gözenekli köpüklerde şekil değişimi sırasında gözenek duvarları hem eğilir hem de genişler veya büzülür. Gibson ve Ashby'nin [1,3] geliştirdiği kübik hücre modeline göre gözenekli malzemelerin elastik modülleri ve plato gerilmeleri ile göreceli yoğunlukları aşağıdaki denklemlerle ilişkilendirilmiştir.

(2.1) ve (2.2) numaralı eşitlikler açık hücreli köpükler, (2.3) ve (2.4) numaralı eşitlikler kapalı hücreli köpükler için geçerlidir [1,3].

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \quad (2.1)$$

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_{ys}} \approx 0.3 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} \quad (2.2)$$

$$\frac{E^*}{E_s} = \phi \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 + (1 + \phi) \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 + \frac{P_0(1 - 2\nu^*)}{E_s(1 - \rho^*/\rho_s)} \quad (2.3)$$

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_{ys}} \approx 0.3 \left(\phi \frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{3/2} + 0.4(1-\phi) \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (2.4)$$

E^* = Gözenekli malzemenin elastik modülü

E_s = Gözenekli malzemenin hücre duvarlarını oluşturan malzemenin elastik modülü

ρ^* = Gözenekli malzemenin yoğunluğu

ρ_s = Gözenekli malzemenin hücre duvarlarını oluşturan malzemenin yoğunluğu

σ_{pl} = Plato gerilmesi

σ_{ys} = Gözenekli malzemenin hücre duvarlarını oluşturan malzemenin akma gerilmesi

Φ = Kapalı gözenekli malzemelerde gözenek duvarlarındaki katı oranı

P_0 = Atmosferik basınç

Burada C_1 sabiti ise bütün geometrik orantı sabitlerini kapsar ve literatürde yapılan çalışmalar bu sabitin yaklaşık 1 olarak alınması gerektiğini göstermektedir [3].

Kapalı hücreli köpükler açık hücreli olanlara nispetle daha yüksek mukavemet, rijitlik ve darbe dayanımına sahiptir [5]. Açık gözenekli köpüklerden farklı olarak basma kuvveti karşısında deformasyon mekanizmasında hücre duvarı esnemesi ve büzülmesi de önemli bir rol oynadığından bu tip gözenek yapısına sahip köpüklerde hücre duvarları yapıyı rijitleştirir [1]. Hücre duvarları tarafından izole edilmiş gözeneklerin içini kaplayan gaz basma esnasında hücre duvarlarının hareketi sebebiyle sıkıştığından basıncı artırır. Bu basınç artışı elastik modülü hesaplamalarında oldukça önemli rol oynar [5].

Açık gözenek yapısı ise köpük rijitliğini düşürmesine karşın yüksek ısı taşınımını mümkün kılan özelliği sebebi ile yüksek güç üreten cihazlarda etkili bir soğutucu mekanizma olarak kullanım alanı bulmaktadır. [6]

3. METAL KÖPÜKLER

Son yıllarda farklı gözenekli malzemeler için farklı uygulama alanları bulunmuştur. Polimer ve cam köpükler düşük ısı iletkenlikleri sebebi ile ısı yalıtkanlık gerektiren uygulamalarda, iyi enerji emme kapasitesi gösterdiklerinden dolayı da ambalajlamada kullanılırken seramik köpükler yüksek sıcaklık dayanımları sebebiyle metal döküm sektöründe filtreleme gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu malzemelere nispetle yeni bir grup malzeme olan metal köpükler hafiflik ve rijitlikleriyle iyi ısı ve ses izolasyonu ve iyi alev kaparı özelliği sağlamalarının yanısıra otomotiv ve havacılık uygulamalarında da kullanım alanı bulmaktadır. Metalik hücreli malzemelerin yapısal kullanım alanları arasında otomotiv, demiryolu ve inşaat endüstrileri, uzay araçları, gemi ve spor malzemeleri yapımı ve biyomedikal uygulamalar; işlevsel kullanım alanları arasında ise filtreleme ve ayırma, ısı dönüştürücü, soğutma sistemleri, elektrokimyasal uygulamalar, su arıtma, sıvı muhafaza ve iletimi gibi uygulamalar sayılabilir [2].

Gözeneklendirilerek yukarıda sözü geçen kullanım alanlarında değerlendirilen metaller ve alaşımlar arasında alüminyum, titanyum, çelik, nikel bazlı süperalaşımlar, kurşun, çinko ve kalay sayılabilir [7]. Bunların arasında düşük maliyeti sebebi ile alüminyum ve alaşımları birçok bilimsel çalışmaya konu olmuş ve geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Metalik köpükleri konu alan araştırma projelerinin büyük çoğunluğu alüminyum ve alaşımlarının eriyik halde köpükledirilmesine odaklanmıştır. [8]

3.1. Metalik Köpüklerin Üretim Yöntemleri

Metalik köpük üretiminde, polimerik köpük üretiminde kullanılan teknikler kullanılabildiği gibi kullanılan metalin sinterleme davranışı, elektriksel olarak çöktürülüp çöktürülemeyeceği gibi özellikleri göz önünde bulundurularak yeni üretim teknikleri de geliştirilmiştir. Çizelge 2.1'de bu yöntemler kullanılan metalin süreç başlangıcındaki fiziksel durumuna göre gruplandırılmıştır [2].

Çizelge 2.1. Metal köpük üretim yöntemleri [2]

Sıvı Metal	Toz Metal	Metal Gazı	Metal İyonu
Gaz kullanılarak doğrudan köpüklendirme	Boş kürelerin sinterlenmesi	Buhar Çökmesi	Elektrokimyasal çökelti oluşturma
Köpüren malzeme kullanarak köpüklendirme	Gaz hapsetme		
Katı-gaz ötektik katılaşma	Çamur köpüklendirme		
Toz paketinin eritilmesi	Boşluk doldurucular eklenerek sinterleme		
Döküm	Toz ve fiber metallerin sinterlenmesi		
Püskürtmeyle köpüklendirme	Polimer-metal karışımlarının sıcak haddelenmesi		
	Tepkime sinterlemesi		

3.1.1. Sıvı Hal Köpüklendirmesi

Hücreli yapının sıvı metalden elde edildiği ilk yöntem grubunda eriyik metali doğrudan köpüklendirmek, süreç bitiminde sistemden uzaklaştırarak yerinde boşluk bırakacak olan katı yer tutucuların (space holder) etrafına dökmek veya polimer köpük kullanarak köpüklendirmek gibi dolaylı yollar izlenir. Bir diğer yol ise gaz çıkarıcı malzemeler içeren metal toz paketini eritmektir [2].

3.1.2. Katı Hal Köpüklendirmesi

Metal köpükler eriyik metal yerine toz metalürjisi ile de üretilebilirler. Toz metalürji ile köpük üretiminde metal tozu tüm süreç boyunca katı halde kalır ve sinterleme yolu ile rijit bir yapıya kavuşur. Bu durum son morfoloji için oldukça önemlidir çünkü sadece sıvı hal durumunda yüzey gerilmesi kapalı gözenek oluşumuna sebep olur. Bu durumun tersine katı hal sinterlemesi ile üretilen gözenekli metaller tozlar arasında oluşan boyunlarla birbirine bağlanan açık morfolojide az çok küresel gözeneklerden oluşur. [2]

Günümüzde metal tozları veya fiberlerinin sinterlenmesi katı hal köpüklenmesi için kullanılan en yaygın ve en kolay yöntemdir. Paslanmaz çelik ve bronz pazar uygulamalarında ilk sıralarda yer almalarına rağmen titanyum ve süperalaşım da sinterleme yöntemi ile üretilmektedir. Gözenekli yapı üretimi toz ayırma ve hazırlama, paketleme, kalıplama ve sinterleme basamaklarından oluşur. Gevşek yapıdaki metal toz paketlerinin normal şartlarda sinterlenmesi genelde bronz alaşımları (Cu89Sn11) için kullanılır. Sinterleme 820 °C civarlarında yapılır ve % 20 ile 50 arasında gözeneklilik elde edilir. Ancak son ürün mukavemeti nispeten düşüktür. Sinterleme öncesi uygulanan tek eksenli presleme, eşbasıncılı presleme veya rulo paketleme yaş bünyenin mukavemetini ve yoğunluğunu artırır. Metal toz çamurlarının gözenekli bir altlık üzerine püskürtüldükten sonra kurutularak vakum ve hidrojen atmosferinde difüzyon bağlama yöntemi ile 1 µm küçüklüğüne kadar gözenek elde edilebilir. Alüminyum tozlarının veya granüllerinin sinterlenerek gözenekli yapı haline getirilmesi daha önce bahsedilen metallere göre çok daha zordur çünkü alüminyumun yüzeyi genellikle sinterlenmeyi önleyen oksit tabakası ile kaplıdır. Bundan kaçınmak için alüminyum toz paketi deforme edilerek yüzeyindeki oksit tabakası kırılır ve böylece metal tozları arasında metalik bağ oluşturulabilir. Buna alternatif olarak bakır, magnezyum veya silisyum gibi düşük ergime sıcaklığına sahip ötektik oluşturucu metaller eklenerek 595 – 625 °C arasında sinterleme sağlanabilir [9].

Metal toz yerine metal fiber kullanımı da gözenekli yapı oluşturulmasında yeni ufuklar açmaktadır [9].

3.1.2.1.Gaz Hapsetme

Hücreli metal yapılar gaz oluşturucu malzeme eklenmeden ve metal eritilmeden de oluşturulabilir. Bunun için tozlar yoğun bir paket oluşturacak şekilde preslenir. Presleme sırasında tozların aralarına gaz girmesine izin verilir. Toz paketi ısıtıldığında içinde sıkışmış olan gaz genişler ve katı hal sürünmesi sonucu hücreli yapı oluşur. Bu yöntem hava taşıtları üreticisi Boeing (ABD) firması tarafından titanyum parça üretiminde kullanılmaktadır. Titanyum tozu daha önceden vakuma alınmış ve gazı giderilmiş bir kaba yüklendikten sonra bu

kaba argon gazı ile 3 – 5 atm arasında bir basınç uygulanır. Mühürlenmiş kap izostatik olarak sıcak preslenerek yoğunlaştırılır. Bunun sonucunda sıkışan argon gazı paket içine homojen olarak dağılır. Çok yüksek iç basınç taşınmasına rağmen toplam bünyenin % 2'lik kısmını kaplar. Bu basıncın düşürülmesi için şekillendirilmiş hücreli yapıdaki titanyumun ergime sıcaklığının 0.6 katı sıcaklıkta 6 ila 24 saat bekletilerek tavlınır. Süreç sonucunda boyutları 10 – 100 µm arasında değişen % 20 – 40 oranlarında izole gözenekliliğe sahip bir bünye oluşur. Boeing firmasının ürettiği gözenekli titanyumun yoğunluğu yığımsal titanyumun % 66'sı kadardır. Ancak, teorik hesaplamalar gazı hapsetme tekniği ile % 50'den daha yüksek oranda gözeneklilik sağlanamayacağını göstermektedir [10].

3.1.2.2.Çamur Köpüklendirme

Metalik köpükler metal tozları, gaz oluşturu ve reaktif ilavelerin karışımından oluşmuş bir çamurun bir kalıba dökülüp yüksek sıcaklıklarda bekletilmesi yöntemi ile de üretilebilir. İlavelerin etkisi ile çamur viskoz bir sıvı haline gelir ve genişlemeye başlar. Kalıptan çıkarılan metal köpük sinterlenerek son halini alır. Örneğin; alüminyum köpükler alüminyum tozu, ortofosforik asit ile alüminyum hidroksit veya hidroklorik asitten oluşan çamurdan da üretilebilirler. Bu şekilde göreceli yoğunluk % 7'ye kadar düşürülebilir. Ancak yetersiz mukavemet ve olası çatlaklar bu yöntemin olumsuz yanlarıdır [2].

3.1.2.3.Yer Tutucu İlave Kullanarak Köpüklendirme

Açık gözenekli köpük yapımı alternatif bir yöntem ile de üretilebilir. Açık gözenekli bir polimer sünger gümüş ile gümüş oksit tozlarından oluşan bir çamurun içine daldırılır. Metalik çamurla kaplanan sünger daha sonra kurutulur ve polimerin yanarak sistemi terk etmesi ile birlikte metal tozlarının da sinterleneceği bir sıcaklığa kadar çıkarılır. Sonuçta rijit hücreli bir metal yapı elde edilir [7].

Bir başka üretim yöntemi de metal tozlarını yer tutucu malzemelerin (space holder) etrafına dökme yöntemidir. Yer tutucu malzemeler 'kuru' yığımsal yer doldurucular, uygun çözücü malzeme veya organik bağlayıcılar olabilir. Seramik parçacıklar veya boş küreler, polimer taneleri veya boş polimer küreleri,

tuzlar hatta metaller yer tutucu olarak kullanılabilir. Metal tozu ile yer tutucu karışımı oda sıcaklığında preslenerek paketlenir veya yer tutucu malzeme yeterli sıcaklık dayanımına sahipse yüksek sıcaklıkta preslenip sinterlenebilir. Sonuçta bir metal matris kompozit elde edilir. Titanyum köpükler bu yöntemin esas alındığı üç yolla üretilmektedir;

1. Polimer kürelerin içine titreşim yardımıyla titanyum tozu doldurulur. Bu karışımın soğuk preslenmesini izleyen ısı işlemi ile polimer küreler bozunarak sistemden atılır. Arkasından yaş bünye sinterlenir [7].
2. Bir başka yöntemde magnezyum granülleri yer tutucu olarak kullanılır. Magnezyumun düşük sıcaklıkta buharlaşması ve titanyumla karışmaması avantajdır. Titanyum tozu ile boşlukları doldurulmuş granüller magnezyumun ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta sıcak preslenir. Preslenen metal paketi 1400 °C'ye ısıtıldığında magnezyumun buharlaşması ve titanyum tozlarının sinterlenmesi aynı anda gerçekleşir [2].
3. Boyutları 0.4 ile 2.5 mm arasında değişen karbamid taneleri petroleter ile nemlendirildikten sonra 45 µm' den küçük boyuttaki titanyum tozları ile karıştırılıp 166 MPa basınçla preslenir. Bu karışım önce 170 °C' de daha sonra 1400 °C' de ısı işlemine tabi tutulur. Sonuçta % 70' e kadar varan oranlarda gözeneklilik sağlanır. Paslanmaz çelik (316 L) ve bazı nikel esaslı alaşımlarda bu yöntemle % 60 – 80 arasında gözeneklilik sağlanabilir [7].

3.1.2.4. Metalik Boş Küre Kullanarak Köpüklendirme

Bakır, nikel, çelik ve titanyum boş küreler arasında sinterleme esnasında bağ oluşturularak hücreli yapıda metal elde edilebilir. Metalik boş küreler polimer küreler üzerine kimyasal veya elektriksel çöktürme, polimer küreleri metalik süspansiyonla kaplama gibi birçok yolla üretilir. Genelde, kürelerin boyutları 0.8 ile 8 mm, et kalınlıkları ise 10 ile 100 µm arasında değişebilir. Metalik boş küre kullanılarak açık veya kapalı, düzenli veya düzensiz gözenekliliğe sahip hafif metaller üretilir. Bu yolla elde edilmiş tipik bir hücreli Ti-6Al-4V yapısı % 36 küreler arası gözenekliliğe, % 44 küre içi gözenekliliğe, % 20' lik bir katı hacmine

ve bunun sonucunda 0.9 g/cm^3 'lük toplam yoğunluğa sahiptir. Yöntemin avantajı gözenek boyutu ve dağılımının kolaylıkla kontrol edilebilir olmasıdır. Dolayısıyla, elde edilen köpük metalin mekanik ve fiziksel özellikleri 'gerçek köpük'lerin özelliklerinden daha kolay tahmin edilebilir ve isteğe göre düzenlenebilir. Bir diğer avantajı ise toz metalürjisi ile üretilebilen her metalin kullanılabilmesidir. Süperalaşmalar, titanyum alaşımları ve intermetalikler boş küre kullanılarak üretilen malzemeler arasındadır [11].

3.1.2.4.Metal Toz/Bağlayıcı Sistemi İle Köpüklendirme

Metal tozları ve polimer bağlayıcılardan oluşan karışım preslendikten veya ekstrüzyona tabi tutulduktan sonra ısıtılarak gözenekli metal parçalar elde edilebilir. Yer tutucu ilaveler kullanılmamasına rağmen bu yöntemle % 50'ye varan oranlarda gözeneklilik elde edilebilmiştir [2].

Benzer bir yolla çeşitli metaller içinde kanal kalınlıkları birkaç mikrometreden birkaç milimetreye kadar değişebilen yönlenmiş gözenekler oluşturulabilir. Plastik bağlayıcı ile uçucu yer tutucu karışımından oluşan bir çekirdek ve metal tozu ile bağlayıcı karışımından oluşan kabuk sahibi çubuklar aksel pres veya ekstrüzyon ile preslenerek yaş bünye oluşturulur. Daha sonra yer tutucu ve bağlayıcı ısı ile sistemden uzaklaştırılarak sinterleme uygulanır. Bu yöntemle mikro-petekli (yönlenmiş gözenekli) demir esaslı malzemeler üretilebilmektedir [2].

3.1.2.4.Tepkime Sinterlemesi

Ti + Al, Fe + Al veya Ti + Si gibi toz karışımlarının tepkime sinterlenmesi sonucu gözenekli metal yapı elde edilebilir. Sinterleme sonucu oluşan yapının gözenekli olması toz karışımındaki metallerin difüzyon hızları farkından ileri gelmektedir [2].

3.2. Metal Köpüklerin Mekanik Özellikleri

Metalik köpükler çekme gerilmesi altında kırılma eğilimindedir bu malzemelerden mekanik olarak yararlanma alanları basma kuvvetlerinin baskın

olduğu alanlardır. Basma kuvvetlerine maruz kaldığında hücre duvarlarının plastik bükülmeye uğraması nedeniyle metalik köpüklerin enerji emebilme özelliği yüksektir. Uygulanan kuvvetin iletim miktarı gözenek özellikleri ile kontrol edilebildiğinden geniş plastik gerinim potansiyeli metalik köpükleri enerji emilimi gerektiren uygulamalar için ideal malzeme haline getirmektedir. [12]

Darbe enerji emiliminin belirlenmesi için öncelikle köpük malzemesinin gerinim hızına karşı duyarlılığının belirlenmesi gerekmektedir. Bu alanda literatürde oldukça sınırlı veri bulunmakla birlikte çeşitli Al köpükleri üzerinde yapılan çalışmalar bu köpüklerin dinamik gerinim altındaki davranışlarının yarı-durağan gerinim (10^{-2} s^{-1} 'in altındaki gerinim hızları) altındaki davranışlarına benzer olduğu görülmüştür. [13]

Metal köpükler deformasyon bantlarının sağladığı özel deformasyon mekanizmaları sayesinde mükemmel enerji emebilme kapasitesine sahiptir ve bu nedenle kara taşıtlarında tampon olarak kullanılır [14,15].

Metal köpükler üç bölgeye ayrılacak karakteristik bir basma gerilme-gerinim davranışı gösterirler. Düşük gerinimlerde (< % 1-2) elastik deformasyon gösteren köpükler % 60-80 gerinime kadar gerilmenin sabit olduğu bir *platoya* sahiptirler. Basma gerilme-gerinim grafiğinin üçüncü bölgesinde ise *yoğunlaşma* gerinimine ulaşırlar ve hücre duvarlarının yıkılıp birleşmesi ile yoğunlukları artar. Gerilmenin sabit olduğu uzun plato sayesinde metalik gözenekli malzemeler belirli bir gerilme sınırını aşmadan enerji emebilme yeteneğine sahiptirler. [14]

Metalik köpüklerin enerji emilim özelliklerinin karakterizasyonu için plato gerilmesi ve yoğunlaşma gerinimi gibi basma özelliklerinin köpük özellikleri ile değişiminin belirlenmesi gerekir. [13,14]

Metalik köpükler darbe emme özellikleri sayesinde son yıllarda zırh sistemlerinde de kullanılmaktadır. Yu ve arkadaşları [16] geliştirdikleri zırh sisteminde en önde darbeyi karşılayacak seramik veya kompozit malzemeden yapılmış çarpma plakası, arkasında darbe ile gelen şok dalgalarını hücre duvarları sayesinde farklı yönlere dağıtma özelliğindeki metalik köpük, en arkada ise

deforme olarak darbe enerjisini emen ve genellikle polimerden yapılan destek plakası kullanarak zırhın performansını iyileştirmişlerdir.

3.3. Metalik Köpüklerin Karakterizasyon Yöntemleri

Metalik köpük malzemelerin yapısal ve işlevsel özelliklerini belirleyen önemli parametre gözenek özellikleridir. Bu nedenle gözenek dağılımı, miktarı ve yapısının belirlenmesi metalik köpük malzemelerin karakterizasyonunun ilk adımını oluşturur [1].

Metalik köpüklerin karakterizasyon yöntemleri tahribatlı ve tahribatsız olmak üzere iki grupta toplanabilir. Tahribatsız muayene yöntemleri, sıvı penetrant yöntemi ile hücre duvarı kılcal çatlaklarını tespit etme, X-ışını radyografi ve radyoskopisi ile makroyapısının haritalanması, X-ışını tomografisi ile 3 boyutta gözenek dağılımının belirlenmesi, girdap akımları kullanılarak manyetik akım değişiminden göreceli yoğunluk ve gözenek özelliklerinin ölçülmesi, akustik ölçümlerle ses yalıtım özelliklerinin belirlenmesi ve elektrik ve ısı iletkenlik ölçümleri olarak sıralanabilir [1].

Tahribatlı muayene yöntemleri ise basma, çekme, eğme gibi mekanik testler, gözenek özelliklerinin belirlenmesi, elektron ve optik mikroskop analizleri ve korozyon testlerini kapsar. [2]

En yaygın kullanım alanları olan kemik implantları, yük taşıyıcı yapılar ve darbe dayanımı gerektiren uygulamalar göz önüne alındığında en önemli karakterizasyon yöntemleri olan gözenek özelliklerinin belirlenmesi ve basma testi bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.3.1. Gözenek Miktarının (Göreceli Yoğunluğun) Hesaplanması

Gözenekli malzemelerin en önemli özellikleri yapısal ve işlevsel özelliklerini belirleyen gözenek miktarı (göreceli yoğunluk), şekli ve dağılımıdır. Gibson ve Ashby'nin [3] modeline göre göreceli yoğunlukla basma mukavemeti ve elastik modülü arasında açık bir ilişki bulunmaktadır.

Göreceli yoğunluk geometrik hesaplama [17], kantitatif görüntü analizi [18,19] ile ölçülebileceği gibi Archimedes'in suya daldırma prensibi ile ölçülebilmektedir. Gözenekler analiz sırasında suyun giremeyeceği şekilde

kapatıldığı takdirde Archimedes suya daldırma yöntemi gözenekli malzemelerde toplam gözenek miktarının hesaplanması için uygun bir yöntemdir.

Archimedes prensibi sıvı içine daldırılmış bir katının sıvı içinde askıdaki kuvvetinin daldırma sırasında yer değiştirmesine sebep olduğu sıvı ağırlığına eşit olduğunu kabul eder. Buna göre havadaki (kuru) ağırlığı bilinen bir katı, saf su gibi yoğunluğu bilinen (sıcaklığın fonksiyonu olarak) bir sıvıya daldırıldığında yoğunluğu, bir başka deyişle gözenekliliği belirlenebilir [20].

Gözeneklerin kapatılması için vakum yağı veya silikon yağı kullanılabilir. Kuru olarak tartılan numune (W_1) gözenekleri yağ ile tamamen kapatıldıktan sonra tekrar tartılır (W_2). Son olarak yağ ile mühürlenmiş şekilde su içinde askıda tartıldıktan sonra yoğunluk aşağıdaki formüle göre hesaplanır [21]:

$$\rho^* = W_1 \rho_w / [W_2 - W_3] \quad (3.1)$$

ρ_w ölçüm sıcaklığında suyun yoğunluğu (gr/cm^3) olup aşağıdaki eşitlikle hesaplanır. Burada T suyun sıcaklığını ifade etmektedir.

$$\rho_w = 1.0017 - 0.0002315T \quad (3.2)$$

Gözenek boyut dağılımı ise makro boyuttaki (10-100 μm) gözenekler için cıvalı porozimetre, daha küçük boyutlardaki gözenekler için helyum piknometre kullanılarak ölçülebilmektedir [20].

3.3.2. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Yapısal malzemelerin en önemli özelliklerinden biri doğrusal elastik davranışlarıdır. Metalik köpükler birçok yapısal işlev gerektiren uygulamalarda kullanıldığından performanslarını belirleyen en önemli parametreleri elastik modülü ve basma mukavemetidir [14].

Basma yükleri birçok uygulama alanında malzemelerin maruz kaldığı yük türüdür. Dolayısıyla yük taşıyıcı uygulamalarda kullanılan malzemelerin basma yükü altındaki davranışlarını belirleyecek testler uygulamak gerekir. Belirli durumlarda basma testleri diğer mekanik test yöntemleri ile karşılaştırıldığında

avantaj sağlar. Malzemelerin deformasyon (elastik, akma, plastik), kırılma mukavemeti gibi birçok mekanik özelliğinin belirlenmesinde en yaygın kullanılan yöntem çekme testidir. Ancak deformasyon miktarı çekme sırasında malzemelerin boyun vermesi ile sınırlıdır [23]. Malzemelerin geniş plastik gerinimler altındaki davranışının belirlenmesi için ölçüm boyun verme noktasından sonra yapılmalıdır. Bu tür ölçümlere imkan sağladığından basma testi çekme testine alternatif bir test yöntemidir. Ayrıca basma testi numuneleri çekme numunelerine kıyasla oldukça basit şekilli, kolay hazırlanabilen ve az miktarda malzeme gerektiren numunelerdir [22].

Bunun yanında anizotropik (farklı yönlerde farklı özellik gösteren) malzemelerin mekanik karakterizasyonu genellikle basma testi ile belirlenir. Çok kristalli izotropik malzemelerin basma ve çekme davranışları oldukça benzer özellikler gösterir. Ancak dislokasyon kaymasına zıt şekilde ikizlenme ile deforme olan yüksek derecede yönlendirilmiş yapılarda (örn. tek yönlü desteklenmiş kompozit malzemeler) basma ve çekme davranışları birbirinden çok farklıdır [22].

Basma testlerinde deformasyon modunu belirleyen en önemli değişken numunelerin yükseklik/çap (L/D) oranıdır. L/D oranının 5.0'ten büyük olduğu durumlarda numunelerde bükülme meydana gelir. Bu tip numuneler elastik ve plastik bükülme analizi için uygun numunelerdir. L/D oranı 5.0'ten küçük numuneler bükülme göstermez ve hem kırılğan hem sünek malzemelerin, basma testleri için uygun boyutta numunelerdir. Bununla birlikte pratik uygulamalar 2.5'tan yüksek L/D oranına sahip sünek malzemelerin uygulanan yüke gösterdikleri tepkinin tatminkar olmadığını ortaya çıkarmıştır. Bu geometrilere taban ve tavan yüzeylerinde veya test cihazının çenelerindeki paralellikten en küçük bir sapma kaymaya sebep olur ve bu da ölçümü etkiler. Sonuç olarak 2.0'nin altındaki L/D oranlarında bükülme etkisinden bağımsız ve sağlıklı ölçümler yapılabilir [22].

Metalik malzemelerin oda sıcaklığındaki basma mukavemetinin belirlenmesi ASTM E9 - 81, "Metalik Malzemelerin Oda Sıcaklığında Basma Testi için Standart" [23] standardında konu edilmiştir. Bu standartta silindirik test numuneleri L/D oranlarında göre küçük, orta ve büyük olmak üzere üç farklı

kategoride belirtilmiş, yüksek mukavemetteki metallerin basma testi için en uygun olan oranın küçük numuneler kategorisine giren 1.5-2.0 arasında olduğu ifade edilmiştir. Optimum test hızı ise 0.003-0.005 m/m .dk ($\cong 0.8 \times 10^{-3} - 1.4 \times 10^{-3}$ m/m .s) olarak belirtilmiştir [23].

Basma gerinim-gerilme grafiğinde akma mukavemeti % 0.2 gerinim noktasından grafiğe çizilen paralelin (ofset) gerinim-gerilme eğrisini kestiği nokta olarak alınır. Test sırasında kırılan numunelerde en yüksek basma gerilmesi basma mukavemeti olarak alınır. Test boyunca kırılmayan sünek metaller için ise basma mukavemeti önceden belirlenen bir gerinimdeki gerilme değeri olarak alınır [23].

Ticari metalik köpüklerin basma kuvveti altındaki davranışları göreceli yoğunlukları ve hücre duvarı özellikleri kullanılarak oluşturulan modellerle öngörülemezdir. Bu uyumsuzluğun sebebi literatürde gözenek dağılımındaki homojensizlik ve köpüklerdeki hataları içeren birçok varsayımla açıklanmaya çalışılmıştır [13].

4. TİTANYUM KÖPÜKLER

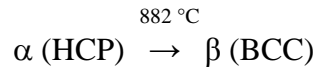
Titanyum 1791'de İngiliz bir papaz tarafından keşfedilmiş olmasına karşın ilk yüksek saflıkta titanyum üretimi 1910 yılında gerçekleştirilmiştir. Yeryüzünde en çok bulunan 9. element, alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra 4. metaldir. Buna rağmen oksijen, hidrojen, azot ve silikona karşı çok reaktif olduğundan saf titanyumun elde edilmesi oldukça maliyetli bir süreçtir [24].

1950'lerin başlarında titanyum ve alaşımlarının endüstriye girmesini izleyen kısa bir süre içinde bu malzemeler uzay araçları, kimya ve enerji endüstrisinde popüler hale gelmişlerdir. Yüksek korozyon direnci, mukavemet/ağırlık oranı ve mükemmel mekanik özellikleri sebebiyle titanyum ve alaşımları askeri ve sivil hava araçları, statik ve döner gaz türbün motorları gibi birçok kritik uygulamada kullanım alanı bulmaktadır. Son yıllarda kullanım alanları genişleyerek nükleer güç üniteleri, gıda üretim süreçleri, ısı dönüştürücüler, deniz araçlarının parçaları ve biyolojik protezler gibi uygulamalarda da kullanılmaya başlanmıştır [25]

Titanyum oldukça reaktif bir metaldir. Yüzeyindeki ince titanyum oksit (TiO₂) tabakası doğal sular, oksitleyici asidik deniz suyu gibi birçok korozif ortamlara karşı mükemmel koruma sağlar. Titanyum ve alaşımları genellikle asetik, formik, sitrik, tartarik, stearik ve tannik asitin de içinde bulunduğu organik kimyasallara karşı kararlıdır. Ayrıca deniz suyu korozyonuna uğraması kolay değildir ve organik, inorganik asitler, tuzlar ve organik çözeltilerin muhafazasında kullanılan ekipmanlara yarar sağlar. Birçok durumda pH'ı 12'ye kadar olan alkali ortamlarda problem çıkarmaz. [24]

Üstün korozyon direncinin yanında titanyum düşük ısı iletkenlik, düşük ısı genleşme, düşük yoğunluk ve yüksek mukavemete sahip olup insan vücudu ile reaksiyona girmez ve saf azotta yanan tek elementtir. [24]

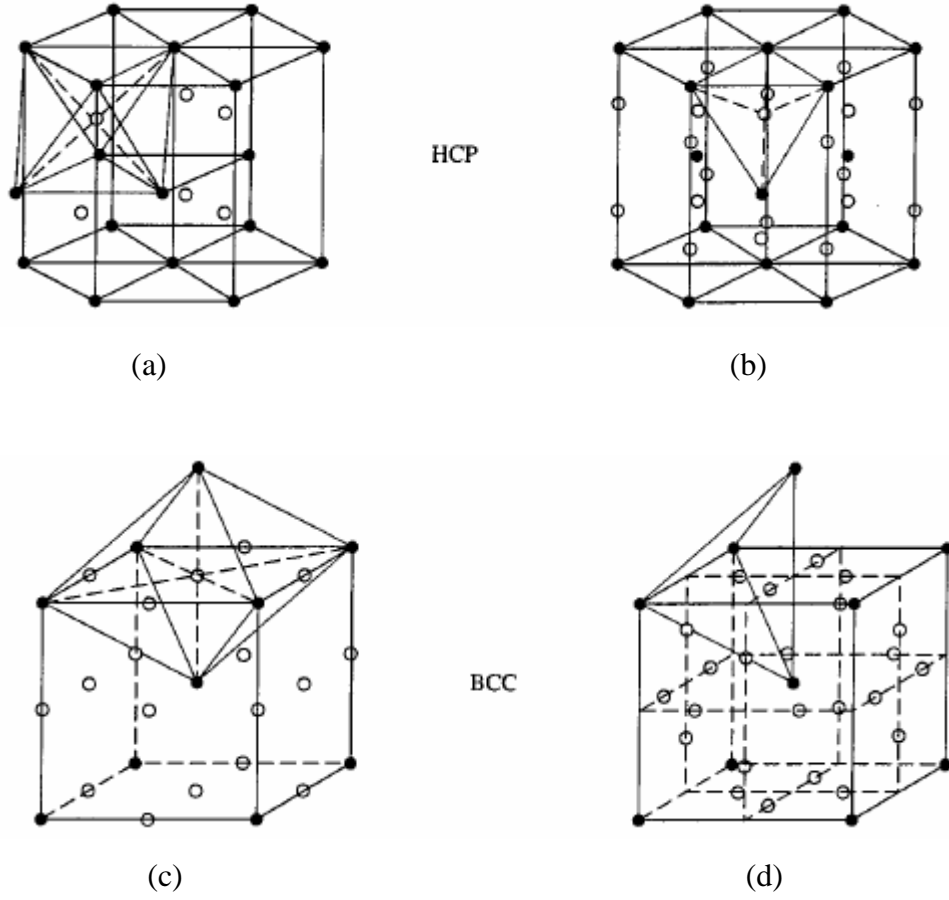
Titanyum nispeten yüksek ergime noktasına (1668 °C) sahiptir. 882 °C'de allotropik bir faz dönüşümü meydana gelmektedir. sıcaklıkta bir faz dönüşümüne sahip hafif bir metaldir. Oda sıcaklığından 882 °C'ye kadar hegzagonal sıkı paket (HCP) birim hücre yapısına sahip olan α -titanyum, bu sıcaklıkta yüzey merkezli kübik (BCC) yapıdaki β -titanyum fazına dönüşür [26].



Çizelge 2.2'de çeşitli fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri sıralanmış olan titanyum yüksek miktarda safsızlığın çözünmesine müsaittir. Bu safsızlıklar faz dönüşüm sıcaklığını ve difüzyon davranışını, dolayısıyla sinterleme davranışını etkiler [26].

Çizelge 2.2. Titanyumun bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri [27,28].

Atom numarası	22
Yoğunluk	4.54 gr/cm ³
Erime sıcaklığı	1660 ± 10 °C
Kaynama sıcaklığı	3287 °C
Çekme Mukavemeti	240-690 MPa
Basma Mukavemeti	130-400 MPa
Elastik Modülü	100-120 GPa
Isıl İletkenlik	16.3-22.1 W/m.K
Isıl Genleşme Katsayısı	8.5-9.3 μ strain/°C



Şekil 2.4. α -Ti fazının birim hücresindeki (a) tetrahedral (b) oktahedral boşluklar, β -Ti fazının birim hücresindeki (c) tetrahedral, (d) oktahedral boşluklar. [29]

Titanyumun yüksek ve düşük sıcaklık fazlarının birim hücrelerinin şematik gösterimi Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Titanyumun iki farklı fazındaki tetrahedral ve oktahedral boşlukların Ti atom çapına oranlarına bakıldığında (Çizelge 2.3) yüksek sıcaklık fazının (β -Ti) safsızlık atomlarını yapısına katmaya daha eğilimli olduğu görülmektedir [29].

Çizelge 2.3. Titanyumun iki farklı fazındaki tetrahedral ve oktahedral boşlukların Ti atom çapına oranları [29].

	Tetrahedral boşluk çap oranı ($r_{\text{boşluk}}/r_{\text{Ti}}$)	Oktahedral boşluk çap oranı ($r_{\text{boşluk}}/r_{\text{Ti}}$)
α -Ti (HCP)	0.225	0.155
β -Ti (BCC)	0.291	0.414

Titanyumun atmosfer gazları (N_2 , O_2 , H_2) ile reaksiyona girme eğiliminin yüksek olduğu [30] göz önüne alındığında bu gazların atomlarının titanyum yapısı içinde arayer atomu olarak girebilecekleri boşluklar Çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. Atmosfer gazlarının Ti atom yarıçapına oranları [50].

Atom	Yarıçapı (nm)	Ti yarıçapına oranı
O	0.140	$r_{\text{O}}/r_{\beta\text{-Ti}} = 0.95$
H	0.154	$r_{\text{H}}/r_{\beta\text{-Ti}} = 1.05$
N	0.01-0.02	$r_{\text{N}}/r_{\beta\text{-Ti}} = 0.10$

Buna göre O ve H, Ti yapısına yer alan atom şeklinde girerken, N hem oktahedral hem tetrahedral boşluklara girebilmektedir.

4.1. Titanyumun Toz Metalürji ile Üretimi

Toz metalürjisinde sinterleme toz boyutu, süre, sıcaklık ve yaş yoğunluk gibi bir grup süreç faktörüne bağlıdır. Katı hal sinterlemesinde verim, artan sıcaklık ve basınç, azalan toz boyutu ile artar. Yüzde yüz yoğunluğa yaklaşmak için gereken difüzyon hızı küçük taneli toz kullanarak ve toz paketini ergime noktasına yakın sıcaklığa ısıtarak artırılabilir. Yüksek yoğunluğa sinterleme basit bir kantitatif indeksle (ψ) modellenmiştir. [21]

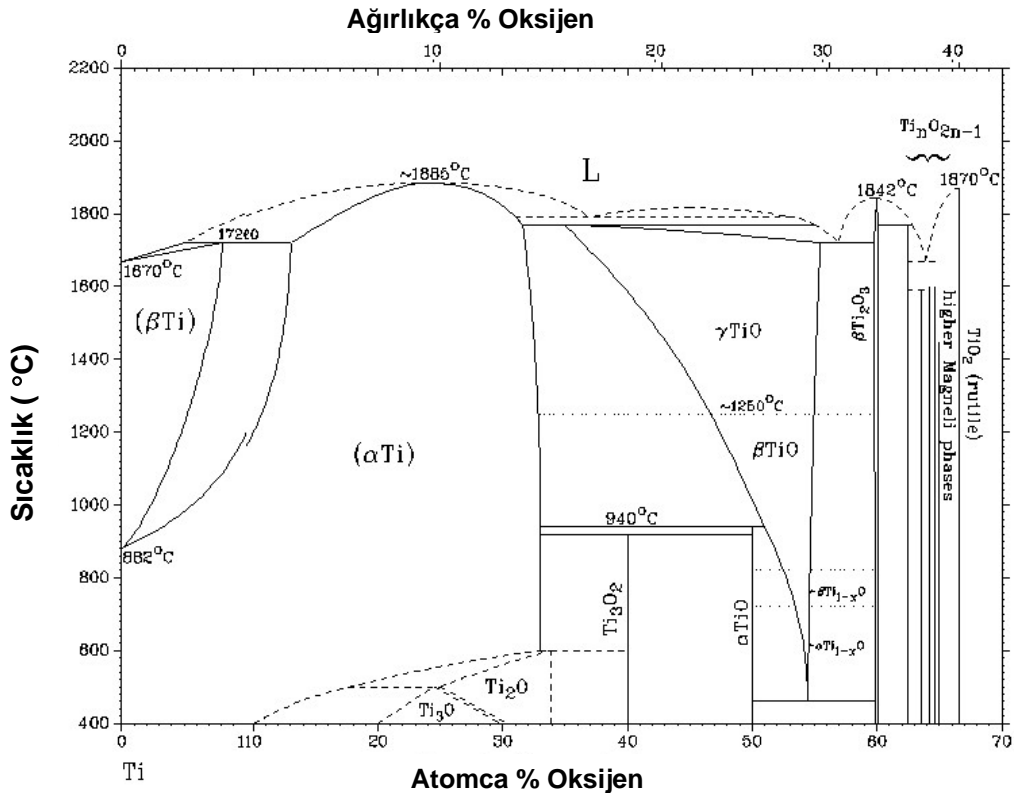
$$\psi = D_c t / D^2 \quad (2.5)$$

Burada D_c malzemenin sinterleme sıcaklığındaki kimyasal difüzyon hızı, t eşsıcaklıkta sinterleme süresi ve D tozların tane boyutudur.

ψ sıcaklıkla eksponansiyel olarak değişir ve azalan tane boyutuyla artar. Yüzde yüz yoğunluğa ulaşmak için kantitatif indexin 20 – 1000 arasında olması gerekir [21].

Titanyum, oksijen (O_2), azot (N_2) ve hidrojen (H_2) gibi normal atmosfer gazlarına karşı oldukça reaktif olduğundan toz metalürji ile üretimi nispeten kaba tane boyutu ve sıcak presleme gerektirir. Titanyum tozunun sinterlenme kinetiği ile ilgili çok az çalışma vardır ve sinterlenme esnasındaki kütle taşınım mekanizması açık bir şekilde anlaşılamamıştır [30].

Titanyum 300 °C üzerinde bir sıcakluğa maruz kaldığında yüzeyindeki oksit tabakasının kalınlaşmaya başlaması ile birlikte oksijen de metalin içine difüze etmeye başlar. Metalin içine difüze eden oksijen titanyumun birim hücreleri içine yer alan veya arayer atomu olarak girebilir. Dış yüzeyde yüksek olan oksijen konsantrasyonu dış tabakayı sertleştirirken içeriye doğru azalan oksijen konsantrasyonu metalin iç bölgelerini nispeten yumuşak bırakır [30].



Şekil 2.4. Titanyum-oksijen faz diyagramı.

4.2. Titanyum Köpükler

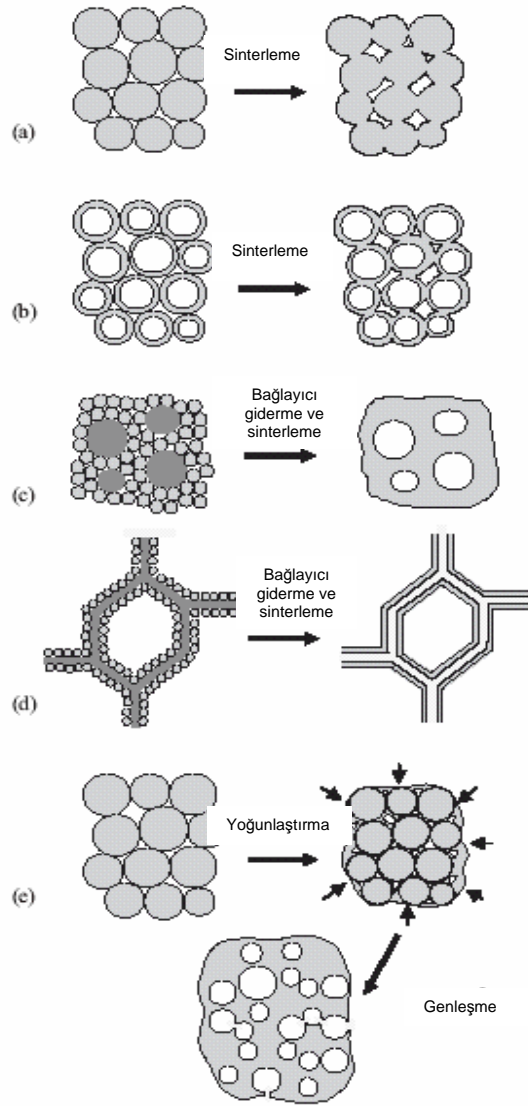
Mükemmel korozyon dirençleri, ve yüksek mukavemet-ağırlık oranlarının yanı sıra titanyum ve alaşımları osteoindüktif, bir başka deyişle kemik gelişimine uygun olma, özelliği sebebi ile yapay kalça eklemi, diş implantı gibi biyolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [31, 32, 33]. Fakat titanyumun kemiğe ($E_{\text{süngerimsi kemik}} = 10-40 \text{ GPa}$) nispetle yüksek rijitliği gerilme dağılımında sorunlara ve buna bağlı implant gevşemelerine sebep olmaktadır [8, 32]. Ayrıca titanyum yüzeyindeki oksit tabakasının implantı çevreleyen doku ile güçlü bir arayüz oluşturamaması çözülmesi gereken bir başka sorundur. Arayüz sorunu implant titanyumu hidroksiapatit gibi kemik ve dişin başlıca minerali olan bir malzeme ile kaplayarak giderilebileceği gibi titanyumu gözenekli olarak üreterek de giderilebilmektedir. Titanyum köpükler implantın rijitliğini doğal kemik seviyesine kadar düşürebilmekle birlikte kemik hücrelerinin implant malzemeye daha yüksek derecede sızmasına izin vererek daha güçlü bir arayüz oluşmasını sağlar [32]. Belirli kimyasal ve ısıl işlemler sonucunda gözenekli titanyumun ilave osteojenik (kemik oluşturucu) hücreler veya osteoindüktif etmenler kullanılmaksızın kemik oluşumunu meydana getirdiği tespit edilmiştir [34].

Biyomalzeme olarak kullanılmasının yanında yüksek mukavemet/ağırlık oranı nedeniyle titanyum köpükler deniz, hava, kara ve uzay taşıtlarında yük taşıyıcı işlev gerektiren uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadır [20, 31].

4.3. Titanyum Köpüklerin Üretim Yöntemleri

Alüminyum, magnezyum veya çinko gibi düşük sıcaklıkta eriyen metallerin aksine titanyum kirlilik ve kırılabilirliğe yol açan yüksek ergime sıcaklığı ve aşırı kimyasal reaktivitesi nedeniyle sıvı hal köpüklenmesi ile köpüklenilemez. Bu sebeple titanyum köpükleri üretmenin en uygun yolu katı hal köpüklenmesidir [35]. Diğer yandan toz metalürji yöntemleri nispeten düşük sıcaklıklarda yığınsal Ti üretimine olanak sağladığı gibi Ti'un kirliliğe olan duyarlılığının getirdiği kısıtlamaları en aza indirir [8].

Şekil 2.5 titanyum köpüklerin katı hal sinterlemesi yöntemlerinin şematik olarak göstermektedir [8].



Şekil 2.5. Katı hal yöntemleri ile Ti üretiminin şematik gösterimi. (a) Kısmi sinterleme, (b) İçi boş Ti kürelerin sinterlenmesi, (c) Yer tutucu ilave ile sinterleme, (d) Ti tozlarının uçucu malzemeden yapılmış bir iskelete çöktürülmesi, (e) Toz paketine hapsedilmiş inert gazın genişlemesi ile köpüklendirme [8].

4.3.1. Toz Sinterlemeye Dayanan Yöntemler

Sinterleme işleminin doğasından gelen kolaylığı nispeten hızlı, bir ve birden fazla aşamada tamamlanabilen köpüklendirme işlemine olanak sağlamaktadır. Toz sinterlemesine dayanan köpüklendirme yöntemleri eşboyutlu tozların sinterlenmesi, farklı boyutlardaki tozların gaz ilaveler kullanılarak sinterlenmesi, katı yer tutucu ilave kullanılarak sinterleme, düşük sıcaklıklarda

uçucu özelliğe sahip malzemeden yapılan iskeletler kullanılarak köpüklendirme olarak sıralanabilir [8].

4.3.1.1.Eşboyutlu Tozların Sinterlenmesi (Kısmi sinterleme)

Titanyum köpük üretiminin en basit yolu eşboyutlu tozlardan oluşan toz paketinin kısmi sinterlemesidir. Cirincione ve arkadaşları [36] gevşek Ti-6Al-4V alaşım toz paketini 1000 °C’de 0.5 ile 24 saat arasında değişen sürelerde sinterleyerek % 41 - % 55 arasında değişen gözeneklilik elde etmişlerdir. Alaşımın sinterlenmemiş titanyumun sinterleme kinetiği tek yönlü presle hızlandırılabilir. Oh ve arkadaşları [31] Ti tozlarını basınçlı ve basınçsız olarak sinterlemiş % 5 ile % 35 arasında değişen gözeneklilik elde etmişlerdir. Elastik modülü ve basma mukavemetinin artan gözeneklilikle doğrusal olarak azaldığı ve % 30 gözenekliliğe sahip Ti köpüğün insan kemiğinin elastik modülüne (20 GPa) yakın bir rijitliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Aynı çalışma daha da geliştirilerek farklı boyutta Ti tozlarının farklı katmanlar olarak sinterlenmesi ile aşamalı bir yapı elde edilmiştir.

Thieme ve arkadaşları [37] Ti tozlarını sinterleyerek % 35 ile % 60 arasında gözeneklilik ve 5-80 GPa arasında değişen elastik modülü elde etmiş ve en yüksek gözenekliliğin aglomere tozlarla sağlandığını rapor etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada kaba Ti tozlarının sinterlenme kinetiğinin ağırlıkça % 1.5 silikon ilavesi ile sıvı faz oluşturarak artırılabilceği de belirtilmiştir. Silikon ilavesinin ölçülebilen bir mukavemet düşüşü olmadan sinterlemeye katkıda bulunduğu bu çalışmadaki bulgular arasındadır. Ayrıca aşamalı Ti köpük üretimi katmanlar arasındaki ilave silikon miktarı farkı ile sağlanmıştır.

Toz sinterleme yönteminin dezavantajı gözenek özelliklerinin başlangıç toz özellikleri ile sınırlı olmasıdır. Küresel morfolojideki tozların kullanımında elde edilebilen en yüksek gözeneklilik % 50 civarında olmakla birlikte gözenek yapıları da küresel olmaktan çok uzaktır. Gözenekler taneler arasında sinterleme sırasında oluşan boyun bölgesinde köşeli şekilde birikirler ve böyle bölgeler servis sırasında yorulma çatlaklarının başlamasına neden olan en önemli bölgelerdir. Örneğin, statik basma mukavemeti 182 MPa olan % 42 gözenekliliğe sahip bir Ti

köpüğün 10^6 çevirimlik bir yorulma-basma testinde mukavemeti 40 MPa olarak bulunmuştur.

Kısmi sinterleme yöntemi ile üretilen köpüklerde düşük gözenek miktarı sorununa getirilebilecek bir çözüm titanyum tellerini yüksek sıcaklıkta sinterlemektir. Murray ve arkadaşları [38] 130 μm çapındaki Ti telleri 1600 °C'de sinterleyerek % 45-50 arasında değişen gözenekliliğe sahip köpükler üretmişlerdir.

Bir diğer yaklaşım ise boş Ti küreleri sinterlemektir. Bu yöntemle taneler arasında olduğu gibi tanelerin içinde de boşluk kaldığından daha düşük göreceli yoğunluklu malzemeler elde edilebilmektedir. Sypeck ve arkadaşları [38] gaz atomizasyon yöntemi ile ürettikleri 0.5-1.4 mm çapındaki Ti alaşım boş kürelerin 1000 °C'de sinterlenmesi ile % 73'e varan gözeneklilik ve 6.2 MPa gibi düşük bir basma mukavemeti elde etmişlerdir.

4.3.1.2.Farklı Boyutlardaki Tozların Gaz İlaveler Kullanılarak Sinterlenmesi

Bu yaklaşım Ti tozlarından oluşmuş bir preform içindeki gaz tarafından ikincil gözeneklerin oluşturulmasına dayanır. Sinterleme sırasında birincil (yaş bünyede bulunan) gözenekler hızlıca yok olurken nispeten büyük olan ikincil gözenekler değişmeden kalır. Bu yöntemin avantajı ikincil gözeneklerin şekli ve hacimsel kesrinin başlangıç tozu özelliklerinden bağımsız olarak kontrol edilebilmesidir. Dezavantajları ise başlangıç titanyum tozu ile karşılaştırıldığında oldukça büyük olan ikincil gözenekler, başlangıç tozlarının paketlenmesi için eklenen bağlayıcıdan kaynaklanan kirlilik ve yetersiz sinterlenmeden doğan kalıntı birincil gözeneklerdir. Ayrıca tek yönlü pres ikincil gözeneklerin çöküşüne sebep olduğundan sinterlemeyi kolaylaştırmak için kullanılamaz.

Jee ve arkadaşları [40] CO₂ bazlı gaz ilave kullanarak bu yöntemle % 90-95 gözenekliliğe ulaşabilmiştir.

4.3.1.3.Katı Yer Tutucu İçeren Ti Toz Paketlerinin Sinterlenmesi

Titanyum köpük üretiminde bir başka yaklaşım ise ikincil gözenekleri nispeten düşük sıcaklıklarda sistemi terk edebilen ve fazla kirliliğe sebep olmayan katı yer tutucu kullanmaktır. Metal toz ile yer tutucu malzemenin karışımı

preslenerek yer tutucu ilavenin sistemi terk ettiği sıcaklıktan sinterleme sıcaklığına kadar ayakta durması sağlanabilir. Literatürde bu yöntemle üretilen köpüklerin özellikleri Çizelge 2.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. Literatürde katı yer tutucu ilave ile üretilmiş Ti ve Ti alaşım köpüklerin bazı özellikleri.

	Yer tutucu cinsi	Köpüklendirme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Gözenek miktarı (%)	Basma Mukavemeti (MPa)	E (GPa)
Wheeler ve arkadaşları [8]	Mg toz ve tel	1000	1400	25-82	105-607	3-9
Kostornov ve arkadaşları [41]	Ağırlıkça % 7 Cu ve % 5-30 stearin	-	-	25-70	-	-
Bram ve arkadaşları [7]	Üre	<200	1400	60-77	10-100	-
Wen ve arkadaşları [42]	AHK	<200	1200	78	35	5.3
Rausch ve Banhart [2]	Polimer granül	130	1100-1250	55-80	-	0.3-16

4.3.2. Basıncı Gaz Genleşmesine Dayanan Yöntemler

Toz sinterleme yöntemine dayanan üretim yöntemlerinde son ürünün gözenek boyutu şekli ve hacimsel kesrini yaş bünyedeki gözenek özellikleri belirler. Sinterleme süreçleri gözeneklerin bağlantı derecesini kontrol etmek için uygun yöntemler değildir. Diğer yandan sürünme ve sürünme genleşmesini esas alan süreçler gözenek boyutu, miktarı ve dağılımını başlangıç toz paketi özelliklerinden bağımsız olarak kontrol edebilmeye olanak sağlamaktadır [8].

4.3.2.1. Sürünme Genleşmesi Yöntemi

Bu yöntemin ilk basamağında titanyum tozları çelik bir kap içine paketlenildikten sonra vakuma alınır ve çelik kap argon gazı ile doldurulur. İkinci aşama gözeneklerine argon gazı dolmuş toz paketinin sıcak esbasıncılı presle

yoğunlaştırılmasıdır. Argon gazı titanyumla reaksiyona girmeyen ve titanyum içinde çözünmeyen bir gaz olduğundan sürekli titanyum matrisi içindeki gözeneklere mikron boyutunda, genellikle hacimce % 1 gibi düşük bir oranda, izole edilmiş halde sıkışır. Sıcak esbasıncılı presle yoğunlaştırılan toz paketi oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çelik kaptan çıkarılır. Son aşama gözeneklerine argon gazı sıkışmış toz paketinin yüksek sıcaklığa tabi tutulmasıdır. Titanyum matrisin yüksek sıcaklıkta azalan mukavemeti argon gazının genişmesine olanak sağlar. Dunand ve arkadaşları [8] bu yöntemi ticari saflıkta titanyuma uygulamış, ticari saflıkta titanyumun alaşımlarına kıyasla düşük sürünme mukavemeti ve uygulanan nispeten yüksek argon basıncı (3.3 atm) sayesinde 903-960 °C sıcaklıklarda 30 dakika gibi kısa sürelerde % 26 gözeneklilik elde etmişlerdir. Bu yöntemle ürettikleri % 22 gözenekliliğe sahip titanyum köpükler 200 MPa büyüklüğünde akma mukavemetine ve 60 GPa büyüklüğünde elastik modülüne sahiptir.

4.3.2.2.Süperplastik Genleşme Yöntemi

Sinterleme genleşmesi yöntemi sürünme şartlarında titanyumun gösterdiği düşük deformasyon hızları sebebiyle düşük sinterleme kinetiğine sahiptir. Ayrıca sürünme şartlarında köpüklendirme komşu gözeneklerin düşük gerinmelerde kırılması ve birleşen komşu gözeneklerin içeriye sıkışmış gazın kaçmasına sebebiyet vermesi nedeniyle düşük gözeneklilik sağlar.

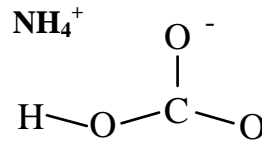
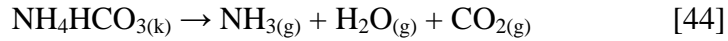
Bu sınırlamaya getirilebilecek bir çözüm titanyum matrisine süperplastisite aşılaktır. Süperplastisite sürünme genleşmesine kıyasla daha hızlı deformasyon, bir başka deyişle daha yüksek köpüklendirme hızı sağlar. Dunand ve Teisen [8] ticari saflıkta ve Ti alaşımlarına titanyumun allotropik değişim sıcaklığı yakınlarında ısıl çevrim uygulayarak dönüşüm süperplastisitesi yaratmışlardır. Daha sonra Davis [20] bu yöntemle % 41 gözenekliliğe, 120 MPa akma mukavemetine ve 39 GPa elastisite modülüne sahip süperplastik köpükler üretmiştir.

4.4. Titanyum Köpük Üretiminde Kullanılan Yer Tutucular

Yer tutucu ile köpükendirme için yer tutucu malzeme seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli iki husus bu malzemenin düşük sıcaklıkta gaz haline geçerek sistemi terk etmesi ve tüm süreç boyunca köpüklenidirecek metal ile reaksiyona girmemesidir. Yüksek ısıda eriyen organik yer tutucular ve alkali tuzlar titanyumla reaksiyona girme eğilimleri sebebi ile bu uygulama için uygun değildir. İdeal yer tutucu 200 °C'nin altında sistemi terk etmelidir. Bu sıcaklıkta reaktivite ihmal edilebilir derecede düşüktür. Üre (karbamid) ve amonyum hidrojen karbonat (AHK) titanyum, paslanmaz çelik (316L) ve nikel bazlı alaşımların köpükendirilmesinde başarılı olarak kullanılmıştır. [7]

4.4.1. Amonyum Hidrojen Karbonat

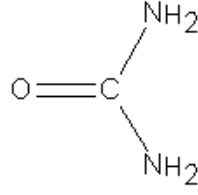
Amonyum bikarbonat olarak da adlandırılan Amonyum hidrojen karbonat (AHK) suda bir miktar (20 °C'de 100 ml suda 17.4 gr) çözünen ancak alkol ve asetonda çözünmeyen beyaz, kristalin bir maddedir. AHK'nın molekül yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Literatürde 35-60 °C'ye ısıtıldığında aşağıdaki denkleme göre ayrıştığı belirtilmektedir. [43]



Şekil 2.6. Amonyum hidrojen karbonat'ın moleküler yapısı.

4.4.2. Üre (Karbamid)

Titanyumun köpükendirilmesinde yaygın olarak kullanılan üre 133 °C'de aşağıdaki reaksiyona göre bozulan organik bir malzemedir. 100 ml suda 108 gr çözünebilir ürenin moleküler yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir [45].



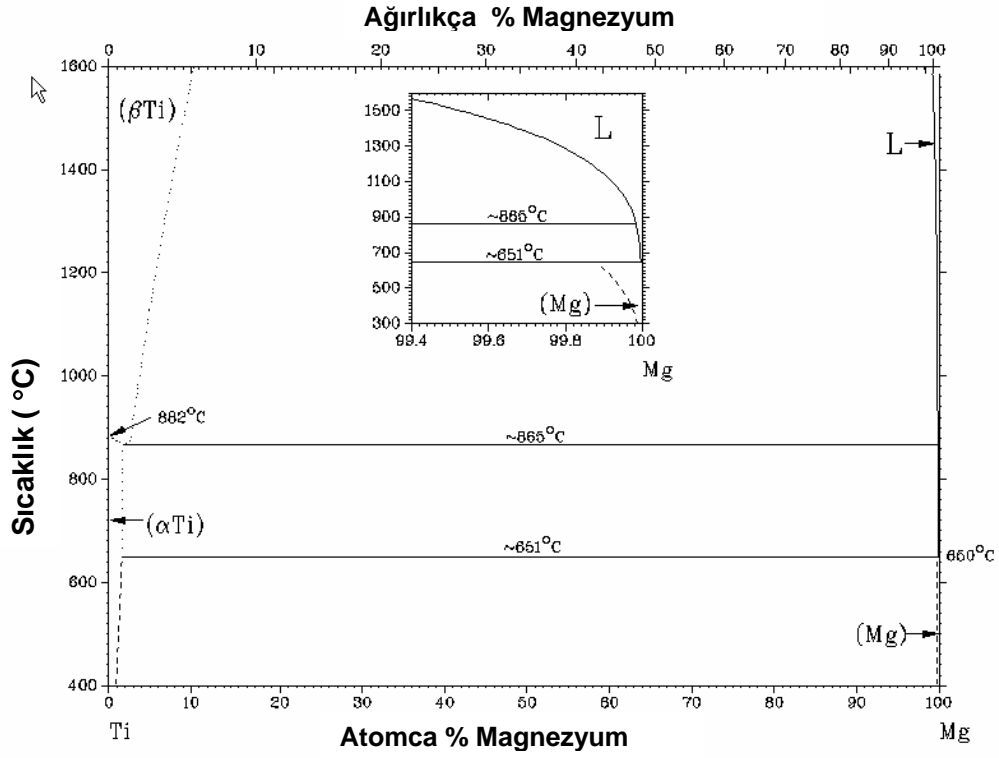
Şekil 2.7. Ürenin moleküler yapısının şematik gösterimi

Isı uygulandığında aşağıdaki eşitliğe göre ayrışan üre oldukça kararsız bir ısıl davranış gösterir. Isıl ayrışması birkaç aşamadan meydana gelir. Her bir aşamada basit ayrışma reaksiyonları esnasında farklı polimerik reaksiyonlar da eş zamanlı olarak meydana geldiğinden karışık bir ayrışma süreci bulunmaktadır [46].



4.4.3. Magnezyum

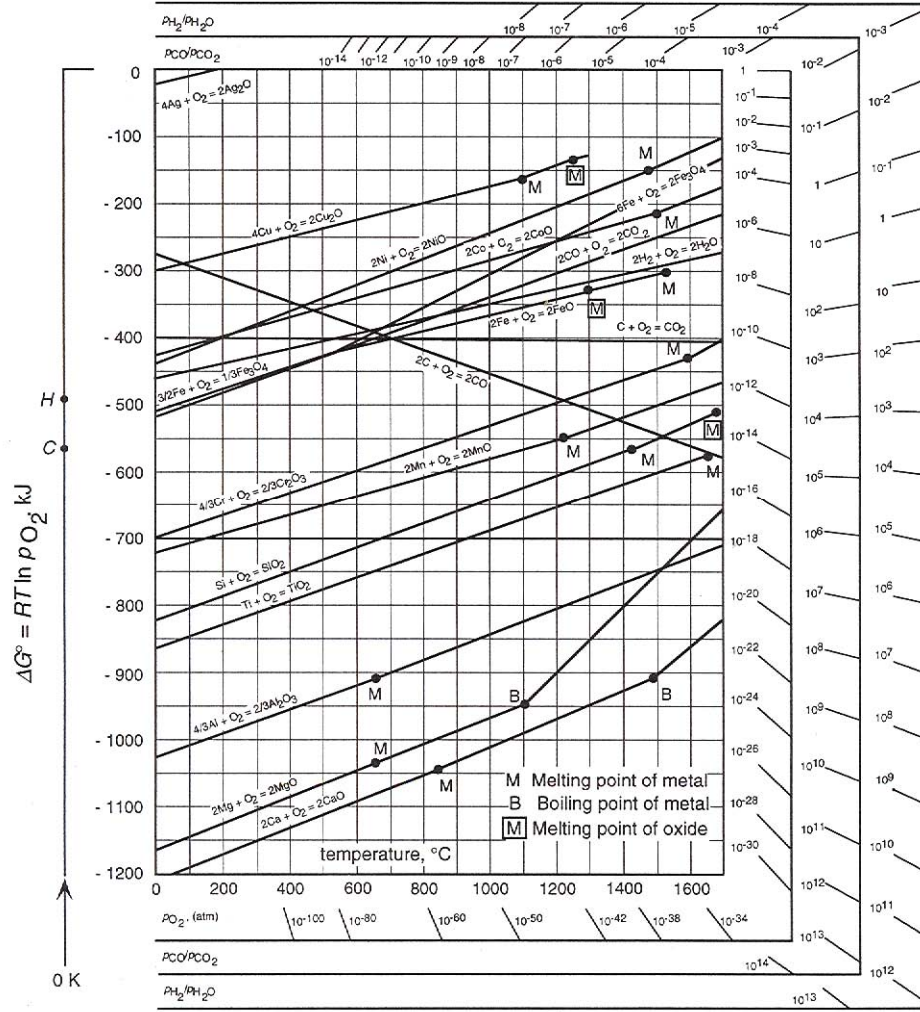
Titanyum, magnezyumun (Mg) yer tutucu olarak kullanılması ile de köpüklendirilebilmektedir. Mg'un Ti içerisinde çok düşük miktarda çözünürlüğü vardır ve Ti-Mg sisteminde hiçbir intermetalik oluşumu bulunmamaktadır. Literatürde yapılmış kimyasal analiz ve metalografik çalışmalar sonucunda Mg'un β -Ti içerisinde 1400 °C'de atomca % 2.6, 1200 °C'de atomca % 1.2 ve Ti'un allotropik dönüşüm sıcaklığı olan 882 °C'de α -Ti ve β -Ti içerisinde atomca % 2.9 oranında çözüldüğünü göstermektedir [25]. Titanyumun köpüklendirmesinde magnezyum kullanımının avantajı magnezyumun düşük kaynama noktasına sahip olması (1107 °C) ve titanyumla reaksiyona girmemesidir (Şekil 2.8) [2].



Şekil 2.8. Ti-Mg denge faz diagramı [25].

Magnezyum tozu ile karıştırılıp preslenen titanyum tozu 1400 °C'ye kadar uygun bir sıcaklıkta sinterlenir. Bu durumda magnezyumun buharlaşım sistemi terk etmesi (köpüklendirme) ile titanyum iskeletinin sinterlenmesi aynı anda gerçekleşir [2].

Ayrıca magnezyum titanyumdan daha kararlı bir oksit oluşturmaktadır (Şekil 2.9). Bu özelliği sayesinde oksijen tutucu görev üstlenebilir ve Ti'un oksitlenmesini önleyebilir.



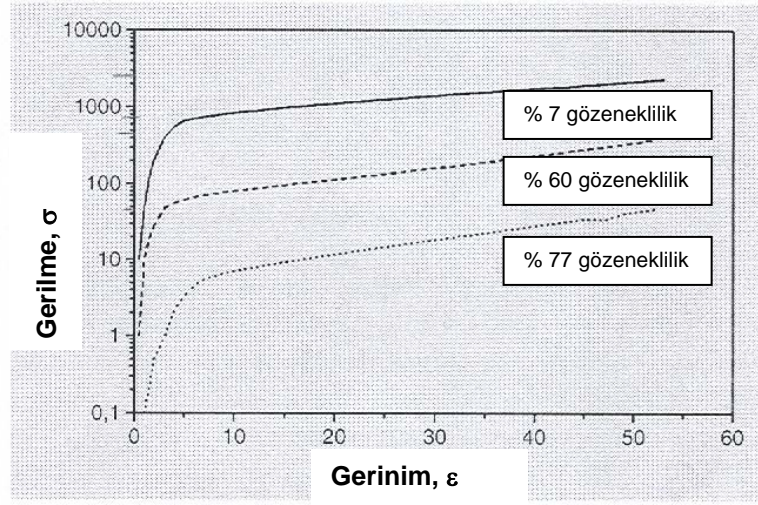
Şekil 2.9. Bazı oksitler için Elingam Diagramı [47].

4.5. Titanyum Köpüklerin Mekanik Özellikleri

Wen ve arkadaşları [42] yer tutucu malzeme kullanarak toz metalürji ile ürettikleri Ti ve Mg köpüklerine oda sıcaklığında uyguladıkları basma testlerini 15 mm çapında ve 18 mm yüksekliğinde ($L/D = 1.2$) silindirik numunelerle yapmış gerinim hızını 10^{-3} s^{-1} olarak almışlardır. Göreceli yoğunlukları % 21 olan Ti köpüklerin yoğunlaşma gerinimleri ortalama % 60, elastik modülleri ortalama 5.3 MPa ve plato gerilmeleri ortalama 35 MPa olarak kaydedilmiştir.

M. Bram ve C. Stiller [7] aynı yöntemle 1400 °C'de 1 saat sinterleyerek ürettikleri Ti köpükleri basma testi için torna ile 10 mm çapında ve 10 mm yüksekliğinde silindirik numuneler haline getirmişlerdir. Gözenek oranları % 7 ,

% 60 ve % 77 olan Ti köpüklerin basma gerinim gerilme grafikleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Yer tutucu kullanılarak üretilen Ti köpüklerin gerilme-gerinim grafikleri [7].

Gauthier ve arkadaşlarının [48] polimer bağlayıcı ve Ti tozlarını karıştırdıktan sonra polimeri bozundurarak uzaklaştırmış, daha sonra kalan Ti iskeleti sinterleyerek Ti köpük üretmişlerdir. Göreceli yoğunluğun % 30, gözenek boyutunun 450-750 μm olduğu bu çalışmada üretilen köpüklerin elastik modülü 0.6-2.1 GPa, basma mukavemeti ise 10-25 MPa arasında tespit edilmiştir.

Oh ve arkadaşlarının [31] atomize edilmiş Ti tozlarını kısmi sinterleyerek ürettikleri köpükler $9 \times 9 \times 25 \text{ mm}^3$ boyutlarında kare kesitli basma numunelerine dönüştürülerek sadece elastik deformasyon bölgesinde basma mukavemetleri ölçülmüştür. Testler sonucunda başlangıç Ti tozu tane boyutu ve sinterleme şartları değiştirilerek 9-90 GPa arasında değişen elastik modülüne sahip Ti köpükleri üretilebilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan malzemeler

Ti köpük üretiminde <45 µm (ince) ve 150-250 µm aralığında (kaba) olan iki farklı boyutta titanyum tozu kullanılmıştır. Bu çalışmada yer tutucu malzeme olarak

- (i) Amonyum hidrojen karbonat (AHK),
- (ii) Üre (karbamid),
- (iii) <45 µm (ince) ve 150-840 µm aralığında (kaba) olan üzere iki farklı boyutta magnezyum (Mg),

Organik yer tutucu tozları karıştırma öncesi nemlendirmek için ise petrol eter kullanılmıştır. Tüm kimyasallar Alfa Aesar firmasından sağlanmıştır.

5.2. Başlangıç tozlarının karakterizasyonu

Kullanılan titanyum, AHK, üre ve ince Mg tozlarının morfolojisi enerji saçınımlı x-ışınları spektrometre (EDX) sistemine sahip CamScan S4 marka bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla belirlenmiştir. Aglomere haline gelmiş olan tozlar SEM analizi öncesi alkol içerisinde damlalık yardımıyla 10 dakika boyunca dağıtılmış 70 °C'deki etüvde kurutulduktan sonra karbon bandına yapıştırılmıştır. Ayrıca kaba Mg tozlarının morfolojisi Imegi marka stereomikroskopta incelenmiştir.

Titanyum tozlarının tane boyut dağılımı ve ortalama tane boyutları Mastersizer 2000 model tane boyutu ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanları ise Quantachrome/Autosorb-1 marka BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı ile 5 noktalı analiz yapılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon ölçümleri öncesi tozlar 150 °C sıcaklıkta vakum altında 2 saat boyunca gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur.

5.3. Titanyum Köpüklerin Üretimi

Göreceli yoğunluk ölçümü ve mikroyapısal özelliklerin incelenmesi için 2.5 gramlık Ti tozları kullanılarak küçük numuneler üretilmiştir. Organik yer tutucular nem kapan özellikte olduğundan karıştırma öncesi 20'er dakika

70 °C'lik etüvde bekletilerek nemleri alınmıştır. Ti tozları değişik oranlarda yer tutucu ile agat havanda 15 dakika süreyle karıştırılmış, tozların yer tutucu malzeme ile daha iyi çevrenmesi için nemlendirici olarak petrol eter kullanılmıştır. Bu karışım daha sonra el presinde 17.5 mm çapında sertleştirilmiş çelik kalıp kullanılarak tek yönlü el presinde paketlenmiştir. Tek yönlü el presinde uygulanan basınç miktarının etkisi 80 kg/cm² (330 MPa) ve 40 kg/cm² (160 MPa) olmak üzere iki farklı basınç uygulanarak araştırılmıştır.

Köpüklendirme sıcaklığı kullanılan yer tutucunun cinsine göre değişmiştir. Metalik yer tutucu olarak Mg'un kullanıldığı durumlarda köpüklendirme sıcaklığı Mg'un buharlaşma sıcaklığının (1090 °C) üzerinde (1100-1200 °C) olacak şekilde seçilmiştir. Organik yer tutucuların (AHK ve üre) ayrışma sıcaklığı Netzch marka STA 409 PG model eşzamanlı termogravimetrik analiz (TG-DTA) cihazı ile belirlenmiş, köpüklendirme sıcaklığı bu analizin sonucuna göre belirlenmiştir.

Tüm toz metalürji çalışmalarında olduğu gibi bu çalışmada da sinterleme sıcaklığı son ürünün özelliklerinde en etkin parametrelerden biri olduğundan numuneler atmosfer kontrollü yatay Al₂O₃ tüp fırınında Argon atmosferi altında 900-1400 °C arasındaki değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş ve sinterleme sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Isıtma hızı köpüklendirme sıcaklığına kadar 2°C/dak. iken köpüklendirme sonrasında sinterleme sıcaklığına kadar 5 °C/dak. olarak seçilmiştir.

Kullanılan yer tutucunun miktarı son ürünün gözenekliliğini birinci derecede etkileyen bir parametre olduğundan temel yer tutucu olarak kullanılan AHK'nın miktarı titanyum tozunun ağırlığına oranla % 0 ile % 150 arasında değiştirilmiştir. Diğer yer tutucuların miktarı da AHK kadar geniş bir aralıkta olmamakla beraber çeşitli aralıklarda değiştirilerek son ürünün mikroyapısal özellikleri ve gözenekliliği üzerindeki etkisi karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada standart toz karıştırma yöntemi olarak agat havanında elle karıştırma benimsenmiş ancak toz karıştırma yönteminin homojenlik üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacı ile bazı kompozisyonlar gezegensel bilyalı değirmende 300 devir/dakika hızla döndürülerek karıştırılmıştır.

5.4. Numunelerin Kodlanması

Numuneler sınıflandırma kolaylığı sağlamak amacıyla Çizelge 5.1’de belirtilen düzende kodlanmıştır.

Örnek: T1A60-12 : Ti tozunun ağırlığına oranla % 60 AHK ilavesi içeren ince başlangıç tozu ile üretilen ve 1200 °C’de sinterlenen numune.

Çizelge 5.1. Numune kodlamaları

T1	İnce Ti tozundan üretilen numune
T2	Kaba Ti tozundan üretilen numune
A	Yer tutucu olarak AHK kullanılan numune
C	Yer tutucu olarak üre kullanılan numune
Mi	Yer tutucu olarak ince Mg kullanılan numune
Mk	Yer tutucu olarak kaba Mg kullanılan numune
-10	1000 °C’de sinterlenen numune
-11	1100 °C’de sinterlenen numune
-12	1200 °C’de sinterlenen numune
-13	1300 °C’de sinterlenen numune
-14	1400 °C’de sinterlenen numune

5.5. İy yapı incelemeleri ve gözeneklilik ölçümleri için üretilen titanyum köpük numunelerinin hazırlanması

Üretilen numuneler 0.6 mm kalınlığında elmas diski ile Presi marka kesme cihazında kesilerek Struers LaboPress-3 marka sıcak kalıplama cihazında bakalit kalıba alınmıştır. Kalıba alınan numune kesitleri 6, 3 ve 1 µm’luk elmas çözeltilerden sonra 0.05 µm’luk Al₂O₃ çözeltisi ile parlatılmıştır. Ti köpük numunelerin parlatma süreci Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Ti köpük numunelerin parlatma süreci.

Aşama	Çuha	Parçacık boyutu (µm) ve türü	Diskün dönme hızı (devir/dakika)	Zaman (dakika)
Kaba Parlatma	Ultrapad*	6 su esaslı elmas çözültisi	300	6
	RAM*	3 su esaslı elmas çözültisi	300	6
		1 su esaslı elmas çözültisi	300	6
İnce Parlatma	Chemomet F*	0,05 su esaslı Al ₂ O ₃ çözültisi	300	10

Bu prosedürle parlatılan numuneler taramalı SEM’de yapılacak inceleme öncesi temizleme amacıyla ultrasonik banyoda birer saat bekletilmiştir.

5.6. Basma numunelerinin üretimi ve hazırlanması

Basma mukavemetinin ölçülmesi için içyapı karakterizasyonu ve gözeneklilik ölçümleri için üretilen numunelerden farklı olarak 15 mm çapında ve 18 mm yüksekliğinde ($L/D = 1.2$) numuneler yukarıda belirtilen yöntemlerle üretilmiştir.

Bu numuneler köpüklendirme ve sinterleme sonrası şekil bozukluğuna uğradığından torna tezgahında 15 mm çapında ve 18 mm yüksekliğinde olacak şekilde işlenmiştir.

5.7. Titanyum köpüklerin karakterizasyonu

Üretilen köpüklerin relatif yoğunlukları geometrik yöntem ve Archimedes suya daldırma yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle belirlenmiştir.

Görünür hacmin geometri yöntemi ile belirlenmesinde sinterlenen numuneler torna tezgahında silindirik olacak şekilde düzeltildikten sonra çapları ve yükseklikleri dijital kumpas ile hassas şekilde ölçülmüş ve hacmi hesaplanmıştır. Ohaus marka dijital terazi ile ölçülen numunenin ağırlığı görünür hacmine bölüldüğünde yoğunluğu bulunmuştur.

Diğer yoğunluk ölçme yöntemi için aynı numunelerin dış yüzeyleri gözeneklerine suyun giremeyeceği şekilde ince bir katman halinde sürülen vakum

yağı ile kapatıldıktan sonra kuru ve suda askıda halde tartılmış ve Archimedes formülü yardımıyla toplam hacim hesaplanmıştır. Her bir kompozisyonun yoğunluğu 3 numunenin ortalaması alınarak değerlendirilmiştir.

Üretilen Ti köpüklerin içyapıları ve gözenek boyutu ve dağılımı EDX ve dalgaboyu saçınımlı x-ışınları spektrometre (WDX) sisteminlerine sahip Zeiss marka Supra VP 50 model SEM ile incelenmiştir.

Metalik köpük malzemede meydana gelen kirlilik ve oluşan fazların analizleri için $Cu_{K\alpha}$ ışınımı ($\lambda=1.54046 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Tarama hızı yığmsal numunelerde 2°/dakika, toz numunelerde 1°/dakika olarak seçilmiştir. Çekimler, Cu tüpüne 40 kV Voltaj ve 30 mA akım uygulanarak yapılmıştır. Giriş yarık genişliği 0.3 mm, iraksama yarık ve saçma yarık genişliği ise 1° olarak seçilmiştir. Bütün çekimler grafit monokromatörü kullanılarak yapılmıştır.

Üretilen köpüklerin tane boyut dağılımları Quantachrome PoreMaster 60 marka civa porozimetresinde belirlenmiştir. 1 μm altındaki gözenekler yüksek, 1 μm üzerindeki gözenekler düşük basınç uygulanarak ölçölmüştür.

5.8. Titanyum Köpüklerin Basma Testleri

Köpüklerin basma testi Instron marka mekanik test cihazında gerçekteştirilmiştir. Gerinim hızı 10^{-3} s^{-1} olarak seçilmiştir. Gerinim-gerilme grafiği üzerinde mukavemet belirleme ASTM E9-81 kodlu Metalik Malzemelerin Oda Sıcaklığındaki Basma Testi Standart Yöntemi esas alınarak yapılmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çeşitli malzeme ve süreç parametreleri kullanılarak üretilen titanyum köpüklerinin özelliklerinin kontrolünün sağlanmasını amaçlayan bu çalışmada elde edilen bulgular 6 anabölüm altında sunulmaktadır. Bölüm 6.1’de bu çalışmada kullanılan farklı yer tutucu malzemelerin özellikleri ve Ti köpüklerin bazı özelliklerine etkileri özetlenirken Bölüm 6.2’de başlangıç Ti tozlarının karakterizasyonu, paketlenme davranışı ve Ti köpüklerin özellikleri üzerindeki etkisi ele alınmaktadır. Bölüm 6.3’te sinterleme sıcaklığı, 6.4’te yer tutucu ilave miktarı, 6.5’te Ti tozu ve ilave karışımının presleme basıncının Ti köpüklerin içyapı ve gözenek özellikleri üzerindeki etkisinin irdelenmesinin ardından Bölüm 6.6’da üretilen köpüklerde yoğunluk-elastik modül ilişkisi özetlenmektedir. Sonuçlar ve tartışma bölümü Bölüm 6.7’de konuyla ilgili yapılmış diğer çalışmaların özetlenmesi ile sona ermektedir.

6.1. Yer Tutucu Malzeme Cinsi

Titanyum köpüklerin yer tutucu ilavesi ile üretiminde en yaygın kullanılan yer tutucular amonyum hidrojen karbonat (AHK) ve üredir [2,7,8]. Ancak literatürde bu yöntemle titanyum köpük üretiminde magnezyum, polimer granül ve ticari adı Styrofoam olan küreler kullanan çalışmalar da mevcuttur.

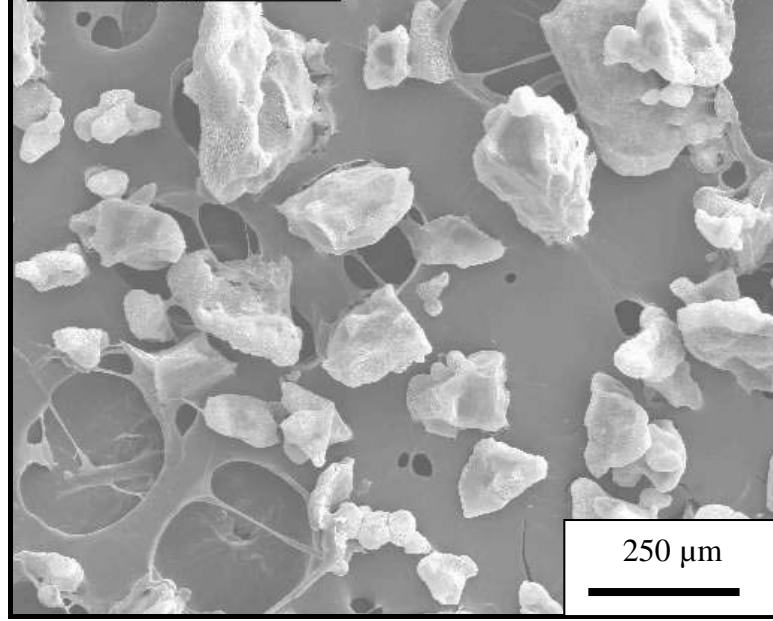
Bu çalışmada AHK temel yer tutucu olarak kullanılmış olup yer tutucu cinsinin mikroyapısal özellikler üzerindeki etkisinin karşılaştırılması amacıyla üre ve magnezyum ile de çeşitli denemeler yapılmıştır.

6.1.1 Organik Yer Tutucular

Bölüm 1.6.3’te bildirildiği gibi yer tutucu ilave yöntemi ile köpüklendirmede ideal yer tutucu sistemi 200 °C’nin altında terk etmelidir. Bu derece düşük bir sıcaklıkta gaz haline dönüşebilen en uygun malzemeler organik malzemelerdir. Bu çalışmada, literatürde de Ti köpük üretiminde yaygın olarak kullanılan iki farklı organik malzeme, amonyum hidrojen karbonat ve üre, yer tutucu olarak kullanılmıştır.

6.1.1.1. Amonyum Hidrojen Karbonat (AHK)

Bu çalışmada standart yer tutucu olarak kullanılan AHK tozlarının tane boyutu ve morfolojisinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopunda ikincil elektron görüntüleri (SEM-SEI) çekilmiştir (Şekil 6.1).

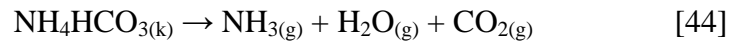


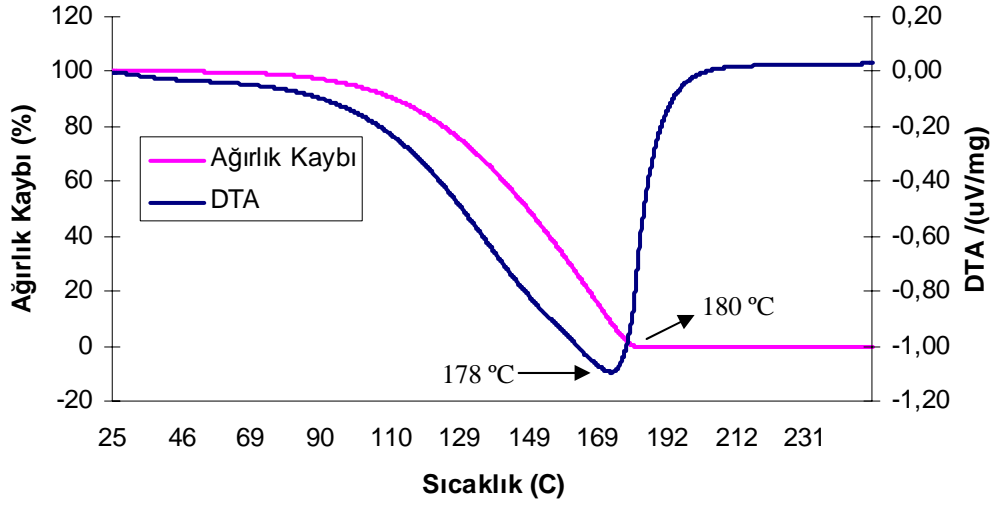
Şekil 6.1. Bu çalışmada kullanılan AHK tozlarının SEM-SEI görüntüsü.

Kullanılan AHK tozlarının 50 - 250 µm arasında değişen tane boyutu ile köşeli ve düzensiz morfolojiye sahip olduğu SEM fotoğrafından görülmektedir.

AHK'nın artan sıcaklıkla ağırlığında meydana gelen değişimi belirlemek amacıyla uygulanan TGA sonucu Şekil 6.2'de görülmektedir. Ti'un köpüklendirilmesi argon atmosferi altında yapıldığından aynı şartları sağlamak amacıyla AHK'nın TGA'sı da aynı atmosferde gerçekleştirilmiştir.

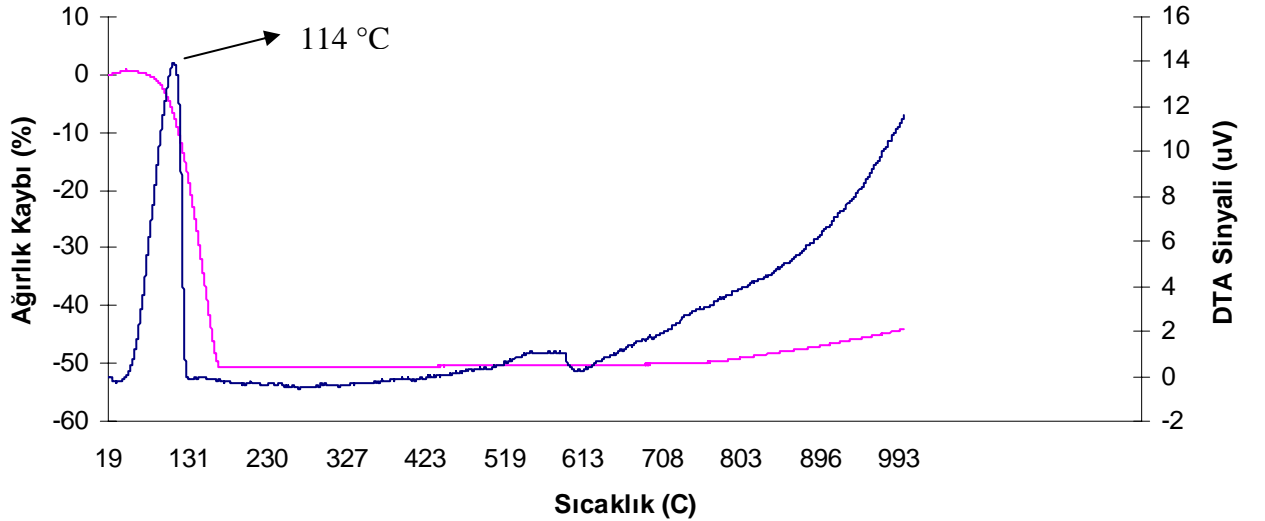
Analize göre, sıcaklığın yükselmesi ile oluşan tek reaksiyon AHK'nın gaz haline dönüşmesidir. AHK 180 °C civarında ağırlığının tümünü kaybederek amonyak (NH₃), karbon dioksit (CO₂) ve su buharı (H₂O) gazlarını oluşturmaktadır.





Şekil 6.2. AHK'ın argon atmosferinde yapılan TG-DTA grafiği.

Metal tozunun yer tutucu malzemenin buharlaşma sıcaklığına katalizör etkisinin olup olmadığının belirlenmesi için ağırlıkça % 50 Ti içeren AHK-Ti karışımı da Ar ortamında TG analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.3'de görülen grafikte AHK'ın tamamının 114 °C'de tüm ağırlığını kaybettiği, yaklaşık 600 °C'de ise toplam ağırlık sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmakta bu da Ti tozunun oksitlenme hızının arttığını göstermektedir.



Şekil 6.3. % 50 Ti tozu ve % 50 AHK tozlarının karışımının TG-DTA grafiği.

Yer tutucu olarak AHK'nin kullanıldığı numunelerde sinterleme sonrası fırından çıkarılan dış yüzeyde kirlilik olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.4 bu numunelerdeki reaksiyon ürünü kirliliği göstermektedir. Ancak XRD analizinde yeni bir faz tespit edilememiştir.



Şekil 6.4. Yer tutucu olarak AHK'nin kullanıldığı 1200 °C'de sinterlenmiş Ti numunesi.

Basma testi için üretilen yüksek L/D oranına sahip numunelerde sinterleme sonrası yüzeyde oluşan kirliliğin sinterleme çekmesini de etkilediği görülmüştür. Şekil 6.5 aynı şartlarda ince ve kaba Ti tozundan üretilmiş numunelerin sinterleme sonrası fotoğraflarını göstermektedir. İnce başlangıç tozundan üretilen numune kirlilik sebebi ile kararmış ve şekil bozukluğuna uğramıştır. Yüzeyde oluşan kirliliğin sinterleme mekanizmasını etkileyerek heterojen çekmeye sebep olduğu açıkça görülmektedir. Diğer yandan kaba tozdan üretilen numuneler düşük yüzey alanı sebebiyle nispeten az kirliliğe uğramıştır ve şekil bozukluğu neredeyse görülmemektedir.

İnce ve kaba tozdan üretilen Ti köpükler köpüklendirme ve sinterleme için aynı anda fırına konduğunda işlem sonrası ince tozdan üretilen köpüklerin kabalara oranla çok daha fazla kirliliğe uğradığı görülmüştür. Bunun sebebinin fırın atmosferinden ve yer tutucu malzemeden kaynaklanan kirliliğin büyük bölümünün büyük yüzey alanı sebebiyle ince tozdan yapılan numune tarafından kapılması olduğu kanaatine varılmıştır.



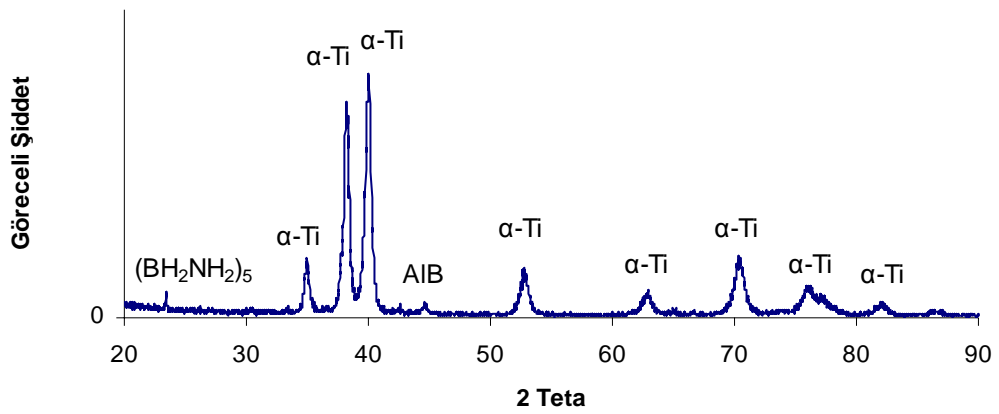
(a)



(b)

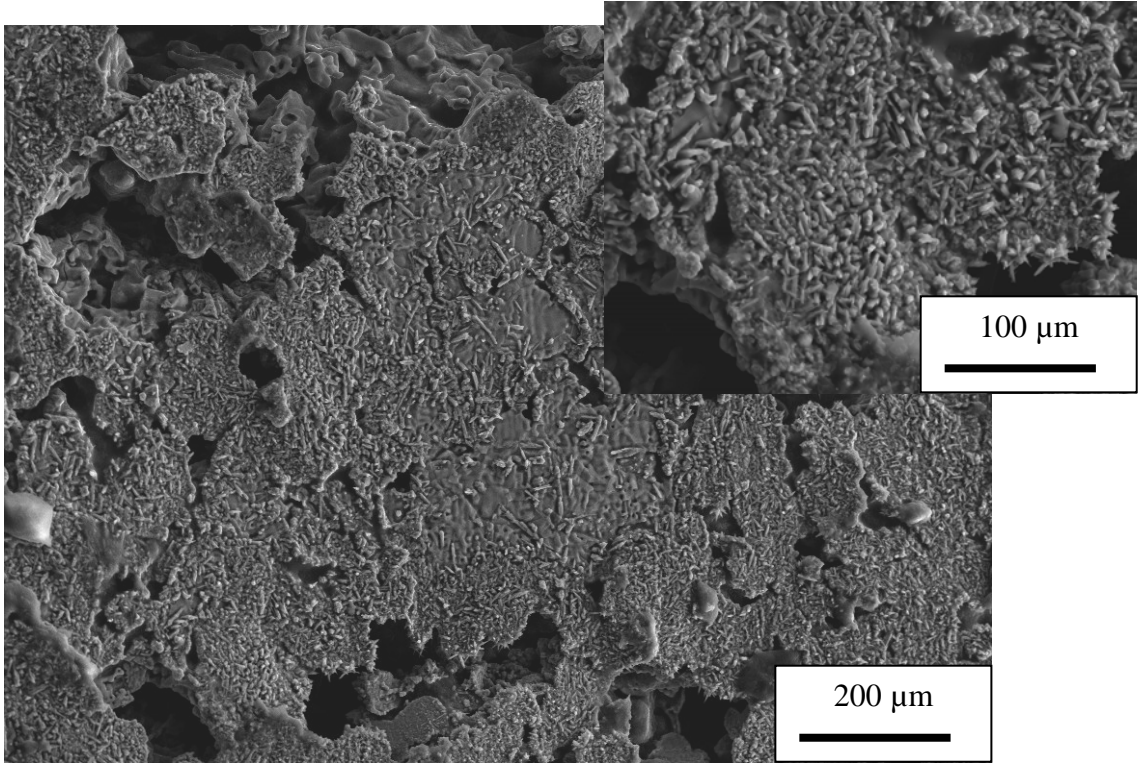
Şekil 6.5. (a) İnce Ti tozundan, (b) kaba Ti tozundan üretilen % 40 oranında AHK içeren ve 1300 °C’de sinterlenen basma numunelerinin sinterleme sonrası fotoğrafları.

Sinterleme sonrası yüzeyde oluşan kirlilik oldukça ince bir tabaka olduğundan kirli numunelerin toz haline getirildikten sonra yapılan XRD analizlerinde α -Ti dışında belirgin bir faza rastlanmamıştır (Şekil 6.6). Bor ve alüminyum içeren bileşikler ise kullanılan tüp fırında daha önceden yapılmış çalışmalardan kalan kirlilikten kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.6. Dış yüzeyinde kirlilik bulunan Ti köpüğün toz haline getirildikten sonraki XRD spektrumu.

Bu durum, fırın atmosferinden ve yer tutucu malzemeden gelerek kirlilik yaratan safsızlık atomlarının α -Ti içinde çözülmüş (birim hücre içine yer alan veya arayer atomu olarak girmiş) olması ihtimalini akla getirmektedir. Bunun anlaşılabilmesi için dış yüzeyinde kirlilik bulunan bir numunenin EDX analizi yapılmıştır. Dış yüzeyin SEM-SEI görüntüsü Şekil 6.7’de görülmektedir. Bu görüntüler Ti köpüklerin yüzeyinde iğnemsî tanelerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 6.7. AHK’ın yer tutucu olarak kullanımı ile üretilmiş Ti köpüğün yüzeyinden alınmış SEM-SEI görüntüsü.

İğnemsî tanelerin bulunduğu alandan alınan EDX analizinin sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir. Buna göre yüzeydeki iğnemsî taneler Ti’un yanı sıra yüksek oranda N, C ve O içermektedir. Hesaplamalara C’un dahil edilmesi EDX analizlerinde atom numarası düşük elementlerin miktarının sağlıklı olarak ölçülememesine sebep olmasından dolayı bu analizde de miktarların % olarak hesaplanmasında güvenilirliği azaltmaktadır. Ancak kullanılan yer tutucuda da C bulunması sebebiyle C’un dahil edilmesi gerekmektedir.

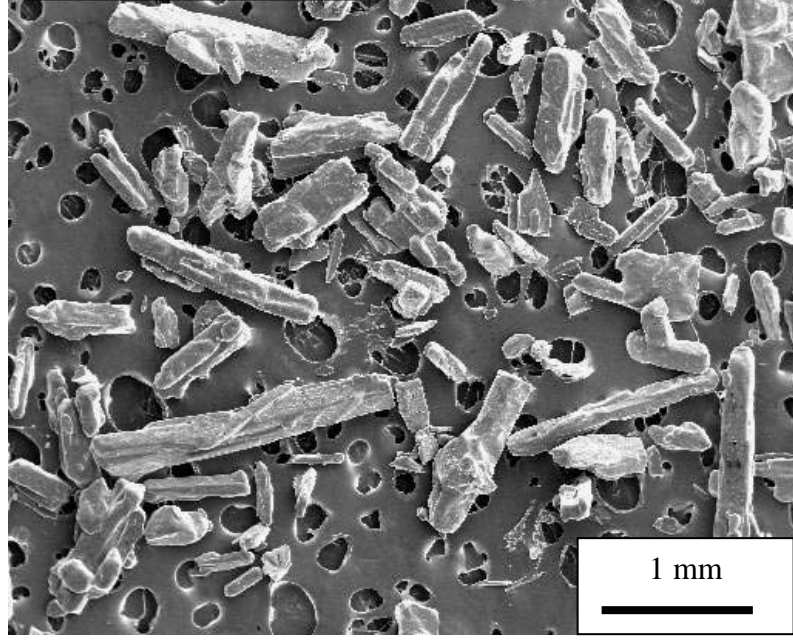
Çizelge 6.1. Yer tutucu olarak AHK kullanılan Ti köpüklerinin dış yüzeyinden alınan EDX sonuçları.

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	13.09	26.43
N	3.46	5.99
O	25.12	38.07
Ti	58.32	29.52
Toplam	100	100

EDX analizlerinde yüksek miktarda safsızlık bulunmuş olmasına rağmen bu safsızlıkların XRD analizinde bileşik olarak görülememesi ise yüzeydeki bu tabakanın oldukça ince olduğunu göstermektedir. Yüzeyden alınarak toz haline getirilip XRD analizine tabi tutulan numuneye yüzey altından Ti tozu karışmış (dolayısıyla yüksek şiddette pik vermiş) olduğundan yüzeyde ince tabaka halinde oluşan bileşiklerin XRD analizinde görülmesi güçleşmiştir.

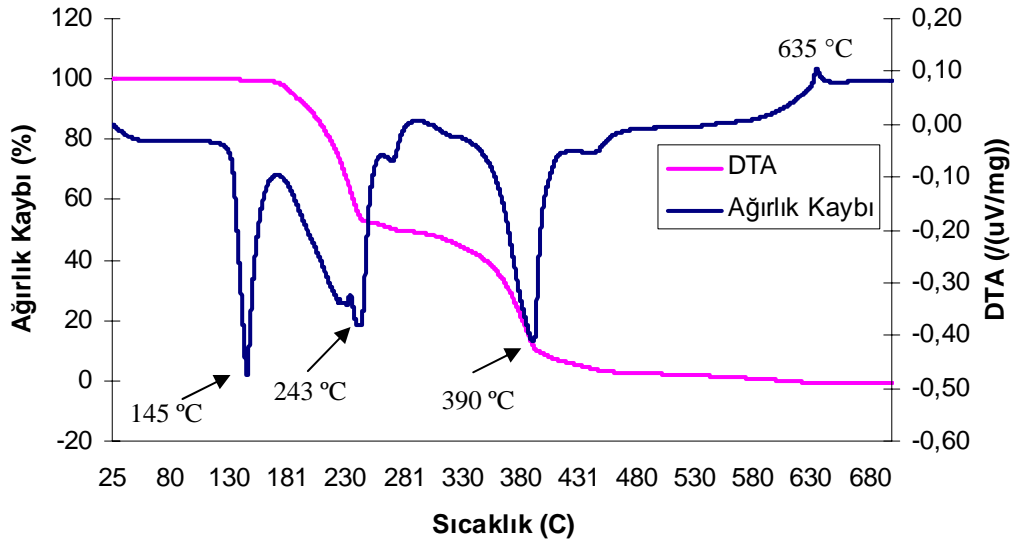
6.1.1.2. Üre (Karbamid)

Yer tutucu yöntemi ile Ti köpük üretiminde yaygın olarak kullanılan bir diğer malzeme üredir. Şekil 6.8 bu çalışmada kullanılan üre tozlarının SEM-SEI görüntüsünü göstermektedir. AHK tozuna göre daha kaba olan ürenin tane boyutu 0.1 ile 2 mm arasında değişmektedir ve morfolojisi de iğnemsidir.



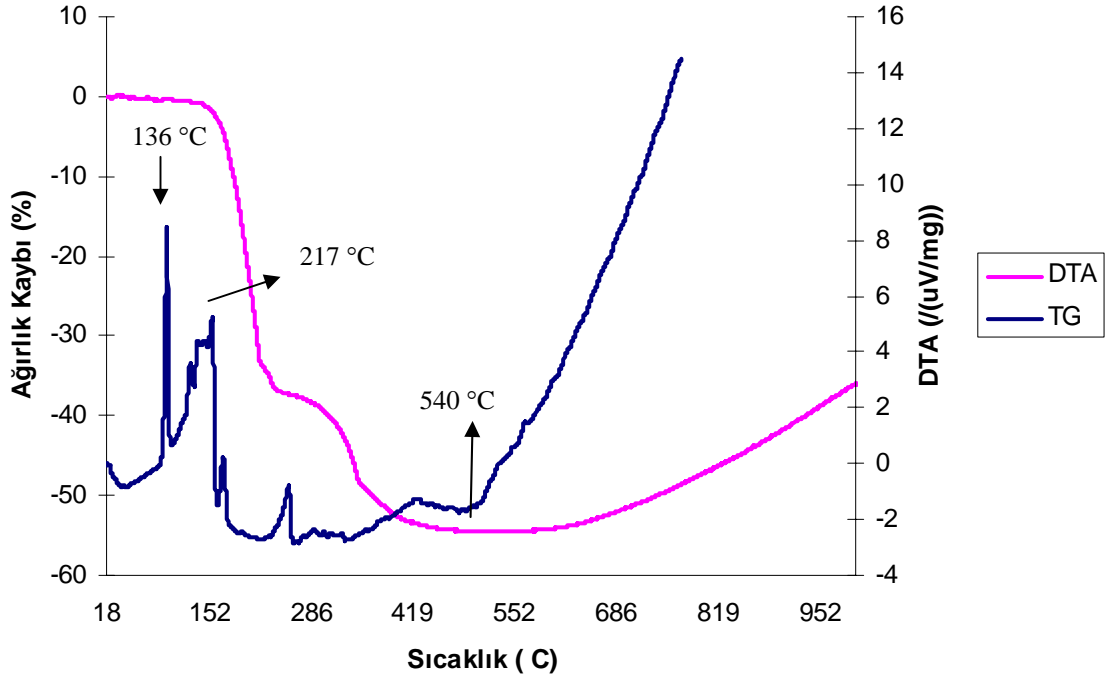
Şekil 6.8. Üre tozlarının SEM-SEI görüntüsü.

Üre Ti köpük üretiminde AHK ile birlikte en yaygın kullanılan malzemedir. Birçok literatür çalışması ürenin AHK gibi 200 °C'nin altında ayrıştığını belirtmekle birlikte bilginiz dahilindeki hiçbir Ti köpük çalışmasında bu yer tutucuların artan sıcaklık ile ağırlık değişimini belirlemek amacıyla TGA yapılmamıştır. [2,7,8,42]. Bu çalışmada ürenin argon atmosferi altında yapılan TG analizi yer tutucu malzemenin tüm ağırlığını yaklaşık 635 °C sıcaklıkta kaybettiğini ortaya koymuştur (Şekil 6.9). Gaz halinde ayrılan üre analiz cihazının iç aksamı üzerinde yoğunlaşarak reaksiyona girerek cihazın metal aksamında korozyona sebebiyet vermiştir. Aynı cihazda AHK ile gerçekleştirilen analizde böyle bir etkiye rastlanmaması metaller için ürenin AHK'a kıyasla daha korozif yapıda olduğu sonucuna götürmüştür.



Şekil 6.9. Ürenin argon atmosferinde yapılan TG-DTA grafiği.

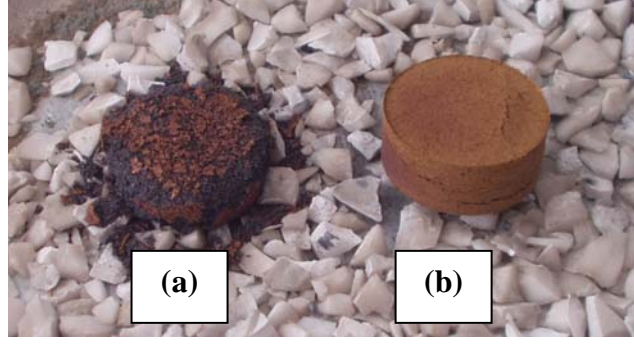
Ürenin köpüklendirme ve sinterleme esnasında Ti'la reaksiyona girip girmediği ve ortamda Ti'un bulunmasının ürenin bozunma sıcaklığına etkisinin olup olmadığının belirlenmesi amacıyla AHK için yapılan analize benzer biçimde ince Ti tozu ile aynı ağırlıkta üre agat havanında karıştırılmış ve ortaya çıkan karışımın Ar ortamında TG-DTA analizi yapılmıştır (Şekil 6.10).



Şekil 6.10. % 50 Ti tozu ve % 50 üre tozlarının karışımının TG-DTA grafiği.

Görüldüğü gibi 200 °C’de toz karışımının toplam ağırlığının sadece % 33.62’si kaybedilmiştir. Bu da toplam ağırlığın % 50’sini oluşturan ürenin literatürde bahsedildiği gibi bu sıcaklıkta sistemi terk etmediğini göstermektedir. Yapılan TG-DTA’ya göre üre tüm ağırlığını (toplam ağırlığın % 50’sini) ancak 540 °C’de kaybetmektedir. Bu sıcaklıktan sonra saptanan % 18.47’lik ağırlık artışı ürenin bozunmasıyla açığa çıkan gazların Ti metali ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.

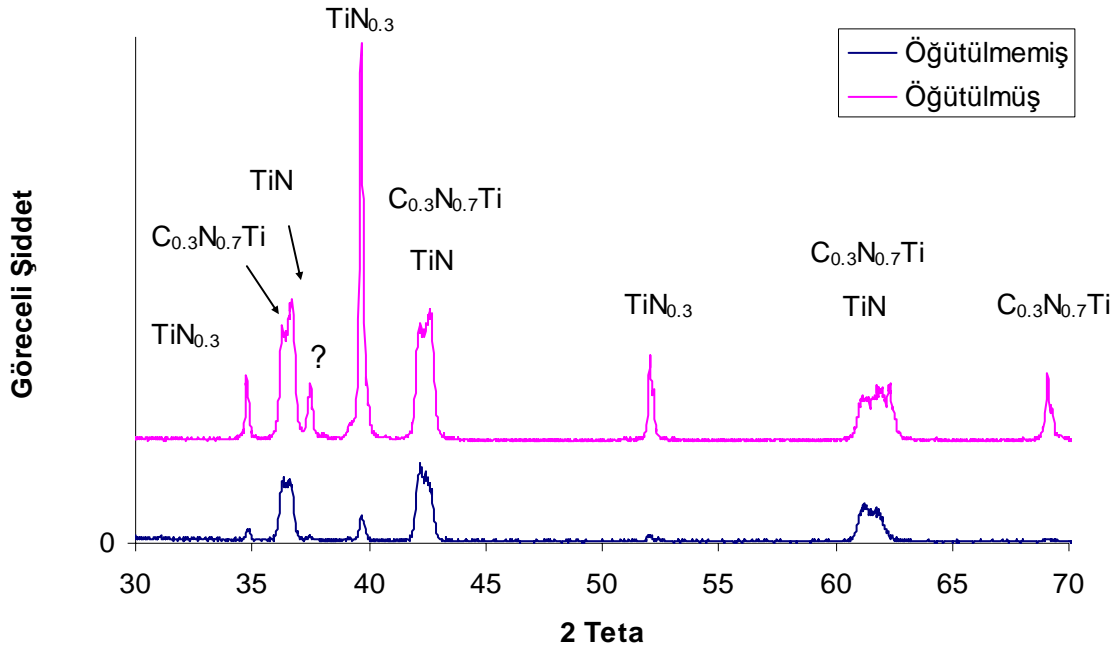
AHK ve ürenin Ti tozuyla karışımlarının termogravimetrik sonuçları karşılaştırıldığında Ti’un her iki durumda da yaklaşık sıcaklıklarda (~600 °C) oksitlenmeye başladığı ve 1000 °C’deki ağırlık artışının neredeyse aynı (ağ. % 18.47) miktarda olduğu görülmektedir. Oysa ürenin, AHK’ın aksine, TGA cihazının metalik aksamında kirlilik yaratması ve yer tutucu olarak ürenin kullanıldığı numunelerde sinterleme sonrası yüzeyinde belirgin bir reaksiyon tabakası (Şekil 6.11) bulunması iki yer tutucunun Ti metali üzerinde farklı etkiler yarattığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6.11. Ti tozunun ağırlığına oranla % 60 üre içeren ve 1300 °C’de sinterlenen ve (a) kaba tozdan (b) ince tozdan üretilen numuneler.

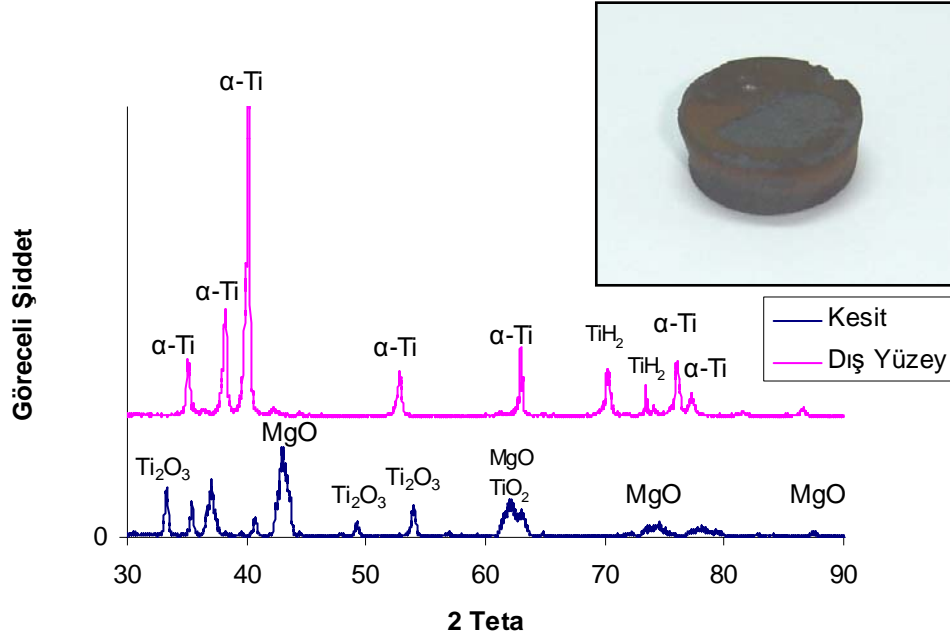
Şekil 6.11’de Al_2O_3 altlık ve Al_2O_3 yatağında bulunan numuneler görülmektedir. Bu numunelerde köpüklendirme sıcaklığına kadar ısıtma hızı, yer tutucu olarak AHK’ın kullanıldığı numunelerde olduğu gibi, 3 °C/dak. olarak seçilmiştir. Görüldüğü gibi kaba tozdan üretilen numune dağılmışken diğer numune bütün halde kalmıştır. Ancak o numune de hafif bir basınç uygulandığında ufalanmıştır.

Şekil 6.12 dağılan numunelerden alınan XRD analizini göstermektedir. Dağılan tozlardan öncelikle fırından çıktıktan sonra hiçbir işleme tabi tutulmadan XRD analizi alınmıştır. Analiz sonucu Ti’un üre içerisindeki azot ve karbonla reaksiyona girerek $TiN_{0.3}$, $C_{0.3}N_{0.7}Ti$ ve TiN gibi bileşikler oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin Ti tozunun sadece dış yüzeyinde oluşarak Ti’un sinterlenmesine engel olduğu ve böylece Ti peletinin dağılmasına sebep olduğu varsayımının doğruluğunu kanıtlamak için aynı tozlar dış tabakanın kırılması amacıyla agat havanda 15 dk süreyle öğütüldükten sonra tekrar XRD çekilmiştir. Ancak öğütülmüş tozların analizinde de Ti fazına rastlanmamıştır. Öğütülme sonrası azalan tane boyutu sebebiyle aynı fazların piklerinde yükselme olmuştur.



Şekil 6.12. Ürenin yer tutucu olarak kullanıldığı numunenin XRD analizi.

Üre kullanılan numunelerin dağılmasında ısıtma hızının etkisinin olup olmadığının anlaşılması amacıyla aynı deney 0.5 °C/dak. ısıtma hızıyla tekrarlanmıştır. Şekil 6.13 düşük ısıtma hızıyla üretilmiş Ti köpüklerin fotoğrafı ve XRD spektrumunu göstermektedir. Görüldüğü gibi ısıtma hızı düşürüldüğünde numuneler dağılmamıştır. Numunenin dış yüzeyinde iç bölgelerinden farklı renkte bir tabaka oluşmuş, tabakalar arasındaki fark yüzeyden ve kesitten olmak üzere yapılan iki XRD analizi ile belirlenmiştir. Buna göre dış yüzeyde Ti ve oksijenin iki farklı stokiyometride bileşikleri (TiO₂, Ti₂O₃) ve magnezyum oksit (MgO) oluşurken iç yüzey α-Ti'dan oluşmaktadır. MgO, fırın tüpünde önceki sinterleme çalışması sırasında buharlaşarak çökelen Mg'dan gelmektedir (Bkz. Bölüm 6.1.2).

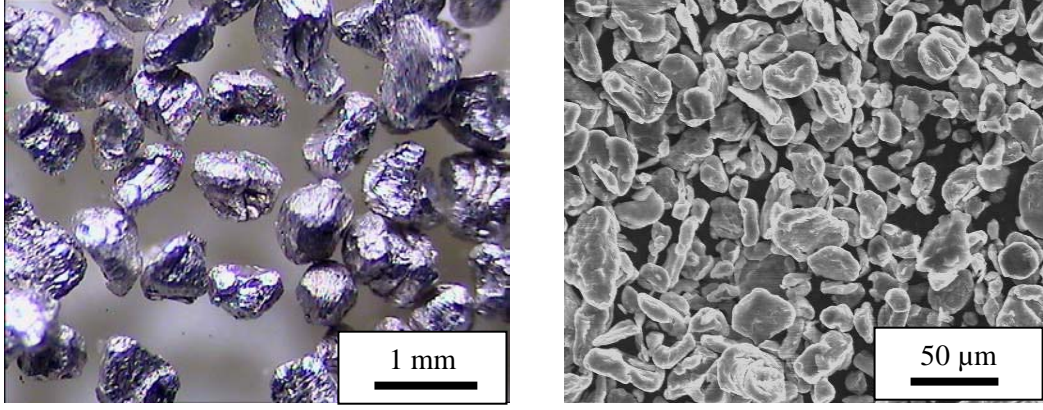


Şekil 6.13. Üre kullanılarak düşük ısıtma hızıyla köpüklendirilmiş numunenin fotoğrafı ve XRD spektrumları.

Numunenin kesiti incelendiğinde orta bölgede büyük bir boşluk olduğu görülmüştür. Bu boşluğun yer tutucunun bozunması sonucu oluşan gazların çıkışı esnasında oluştuğu düşünülmektedir. Bu sebeple deney daha da yavaş ısıtma hızlarında tekrarlanacaktır.

6.1.2. Metalik Yer Tutucular

Metalik yer tutucu olarak $<45 \mu\text{m}$ (ince) ve $150-840 \mu\text{m}$ (kaba) olmak üzere iki farklı tane boyutunda Mg kullanılmıştır. Şekil 6.14 (a) kaba Mg tozlarının SEM stereomikroskopta çekilmiş olan görüntülerini Şekil 6.14 (b) ise ince Mg tozlarının SEM-SEI görüntülerini göstermektedir.

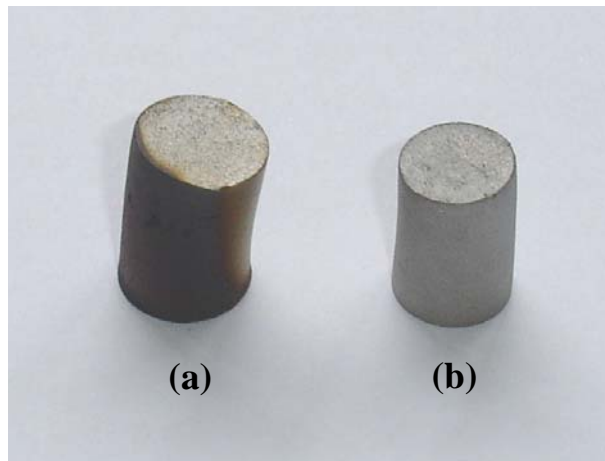


(a)

(b)

Şekil 6.14. (a) Kaba Mg tozunun stereomikroskopta çekilmiş görüntüsü, (b) ince Mg tozunun SEM-SEI görüntüsü.

Elingam diyagramında (Şekil 2.9) Mg-MgO'in çizgisinin Ti-TiO₂'nin çizgisinden daha aşağıda olması Mg'un oksitlenmeye Ti'a kıyasla daha eğilimli olduğunu göstermektedir. Mg'un, yer tutucu olarak kullanıldığı durumlarda organik yer tutucuların aksine fırın atmosferi içindeki oksijeni tutarak Ti köpüklerin oksitlenmesini önlediği gözlenmiştir. Şekil 6.15'te yer tutucu olarak AHK ve Mg'un kullanıldığı iki numunenin fotoğrafları görülmektedir. AHK kullanılan numunenin dış yüzeyinde kirlilik görülürken Mg kullanılan köpük sinterleme sonrası fırından temiz çıkmıştır.

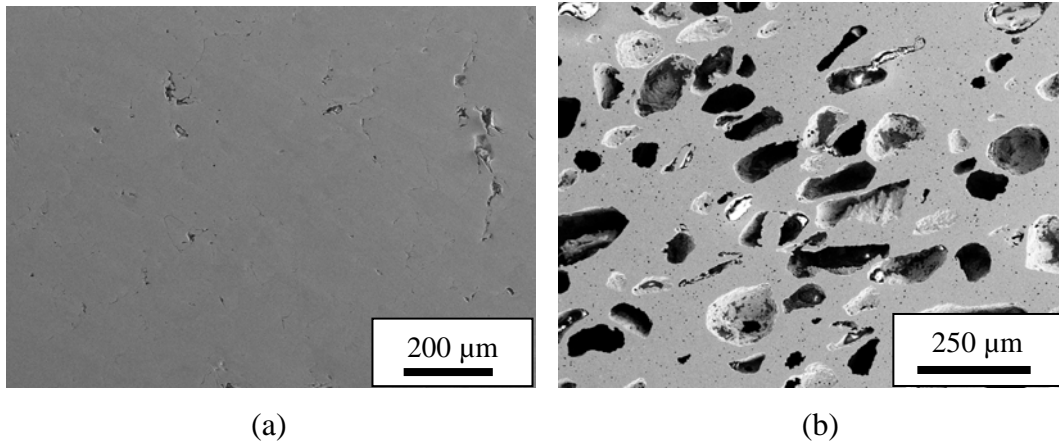


(a)

(b)

Şekil 6.15. Yer tutucu olarak (a) AHK, (b) Mg kullanılan numunelerin sinterleme sonrası görüntüleri.

Şekil 6.16 (a) ince Ti'un ağırlığına oranla % 60 oranında ince Mg tozunun yer tutucu olarak kullanıldığı Ti köpüğün SEM-SEI görüntüsünü göstermektedir. Görüldüğü gibi gözenekler oldukça inhomojen şekilde dağılmıştır ve boyutları yaklaşık 50 µm'yi geçmeyecek şekildedir. Şekil 6.16 (b) ise kaba magnezyumun yer tutucu olarak kullanıldığı bir numunenin SEM-SEI görüntüsünü göstermektedir. Kaba Mg tozu kullanımı 5 ile 250 µm gibi geniş bir boyut aralığında değişen boyutlarda gözenek oluşumuna sebep olmuştur.



Şekil 6.16. İnce Ti ile ağırlıkça % 60 oranında (a) ince, (b) kaba Mg kullanılarak 1200 °C'de sinterlenmiş numunelerin SEM-SEI görüntüsü.

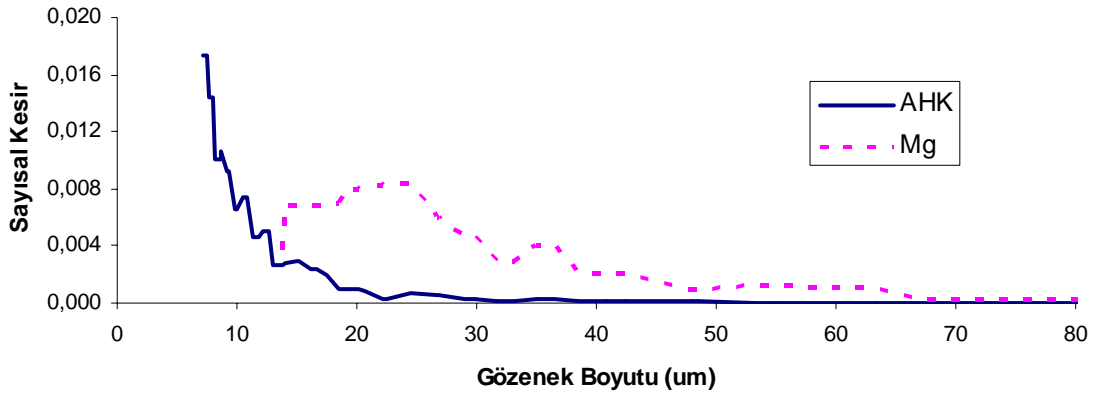
Ti ile bu çalışmada kullanılan yer tutucu malzemelerin ergime, buharlaşma ve bozunma sıcaklıklarına bakıldığında (Çizelge 6.2) sistemi en düşük sıcaklıkta terk eden yer tutucunun AHK, en yüksek sıcaklıkta terk eden ilavenin ise Mg olduğu görülmektedir. Aynı hacimsel oranda Mg ve AHK ilavesi ile üretilmiş ve aynı sıcaklıkta sinterlenmiş iki Ti köpüğün gözenek boyut ve dağılımları (Şekil 6.17) gözenek boyutunun, yer tutucunun artan buharlaşma/bozunma sıcaklığı ile arttığı görülmektedir. Mg kullanılan numunede 15-25 µm arasındaki gözenekler çoğunlukta iken AHK kullanılan numunenin neredeyse tüm gözenekleri 20 µm'nin altındadır. AHK'ın gaz halinde gözeneklerden uzaklaşma sıcaklığı (120 °C) Ti'un sinterlenmesinin başladığı sıcaklıktan oldukça düşük olduğundan sinterlenmenin başladığı sıcaklıkta gözeneklerin içinde yer tutucu malzeme bulunmamaktadır ve sinterleme çekmesi için yeterli alan vardır. Böylece

gözenekler sinterleme sırasında küçülür. Fakat Mg, yaklaşık 1100 °C sıcaklığa kadar katı (1090 °C'ye kadar) ya da sıvı olarak gözeneklerin içinde bulunduğundan sinterleme sırasında çekmeye izin vermez. Mg gaz haline gelerek sistemi terk ettiğinde ise gözeneklerin çekme sebebiyle küçülmesi için yeterli zaman kalmadığından Mg kullanılan numunelerde gözenek boyutunun daha büyük olması beklenen bir sonuçtur.

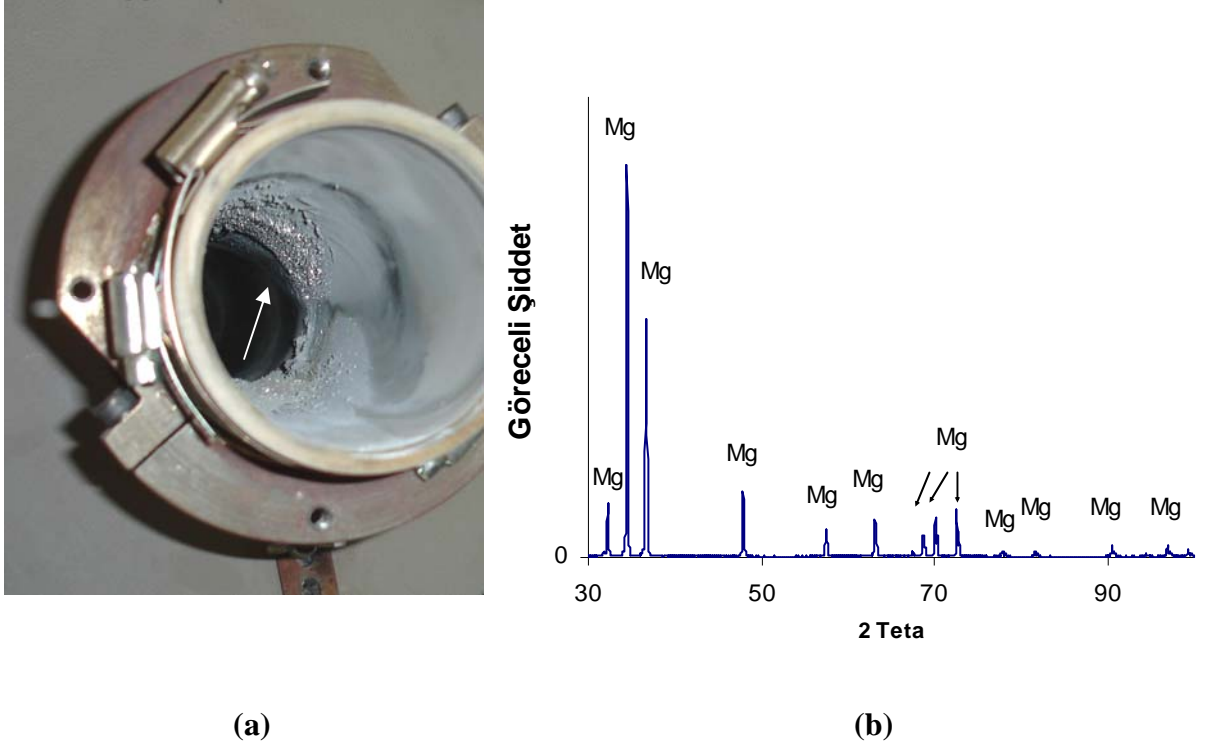
Çizelge 6.2. Ti ve yer tutucu malzemelerin ergime, buharlaşma ve bozunma sıcaklıkları.

	Ergime sıcaklığı (°C)	Buharlaşma sıcaklığı (°C)	Bozunma sıcaklığı (°C)
Ti [28]	1660 ± 10	3287	-
AHK	107.5	-	36-60 [49] 114 (Ar atmosferinde)*
Üre	132 -135 [50]	-	190 [46] 635 (Ar atmosferinde)*
Mg [28]	650 ± 10	1090 ± 10	-

*Bu çalışmada TG-DTA ile belirlenmiş sonuçlar.



Şekil 6.17. Aynı miktarda Mg ve AHK kullanılarak aynı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin civalı porozimetre ile belirlenmiş gözenek boyut dağılımı grafiği.



Şekil 6.18. Yer tutucu olarak Mg'un kullanıldığı numunelerin sinterlenmesi sonucunda fırın tüpünün iç çeperlerinin (a) görüntüsü ve (b) XRD analiz sonuçları.

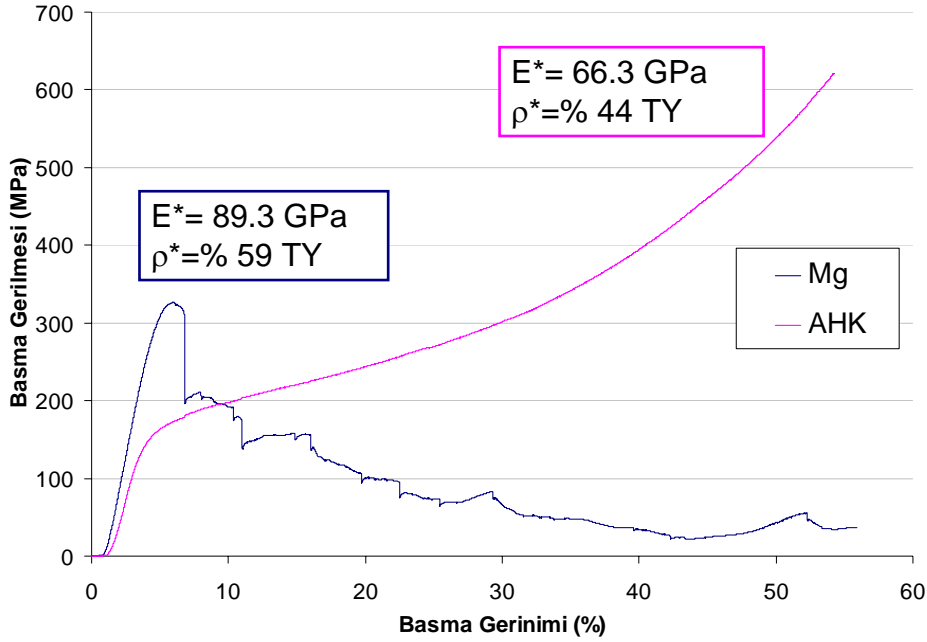
Oksijen tutarak Ti'un kirlenmesini önleme avantajı sağlamasına karşın Mg'nin yer tutucu olarak kullanımı fırın tüpünde Mg kirlenmesine yol açmaktadır. Şekil 6.18 (a) yer tutucu olarak Mg'un kullanıldığı Ti köpüklerin sinterlenmesinden sonra fırın tüpünün iç çeperini göstermektedir. Akışkan Ar ortamında 1100 °C civarında gaz haline geçen Mg tüpün sıcak bölgesinden çıkıp nispeten düşük sıcaklıktaki uç bölgelere taşınmakta ve o bölgenin iç çeperlerinde kristaller oluşturarak katılaştığı düşünülmektedir. Şekil 6.18 (a)'da okla gösterilen bu kristallerin XRD analizi sonuçları da bu varsayımı desteklemektedir. Şekil 6.18 (b)'de görülen XRD spektrumundaki bütün pikler Mg'a aittir.

6.1.3. Yer Tutucu Cinsinin Basma Davranışına Etkisi

Yer tutucu cinsi köpüğün yoğunluğu ve gözenek yapısını değiştirmesinin basma mukavemetinin de değişmesine sebep olduğu gözlenmiştir. Şekil 6.19'da aynı oranda AHK ve Mg ilavesi ile köpüklendirilmiş ve aynı sıcaklıkta

sinterlenmiş Ti köpüklerin basma gerilme-gerinim grafikleri görülmektedir. Mg ilavesi ile üretilmiş köpük daha yüksek yoğunluğa ve buna bağlı olarak daha yüksek elastik modüle sahiptir.

Mg ilavesi ile köpüklendirilmiş Ti köpük, metalik köpük malzemelerin tipik basma grafiğinden farklı bir grafik ortaya çıkarmıştır. Bu davranışın Mg'un yer tutucu olarak kullanımından kaynaklanıp kaynaklanmadığının deney sayısı artırılarak tespit edilmesi gerekmektedir ancak numunelerin üretildiği Al_2O_3 tüpünde meydana gelen Mg kirlilik (Bölüm 6.1.2) sebebi ile bu çalışma çerçevesinde yapılamamıştır.

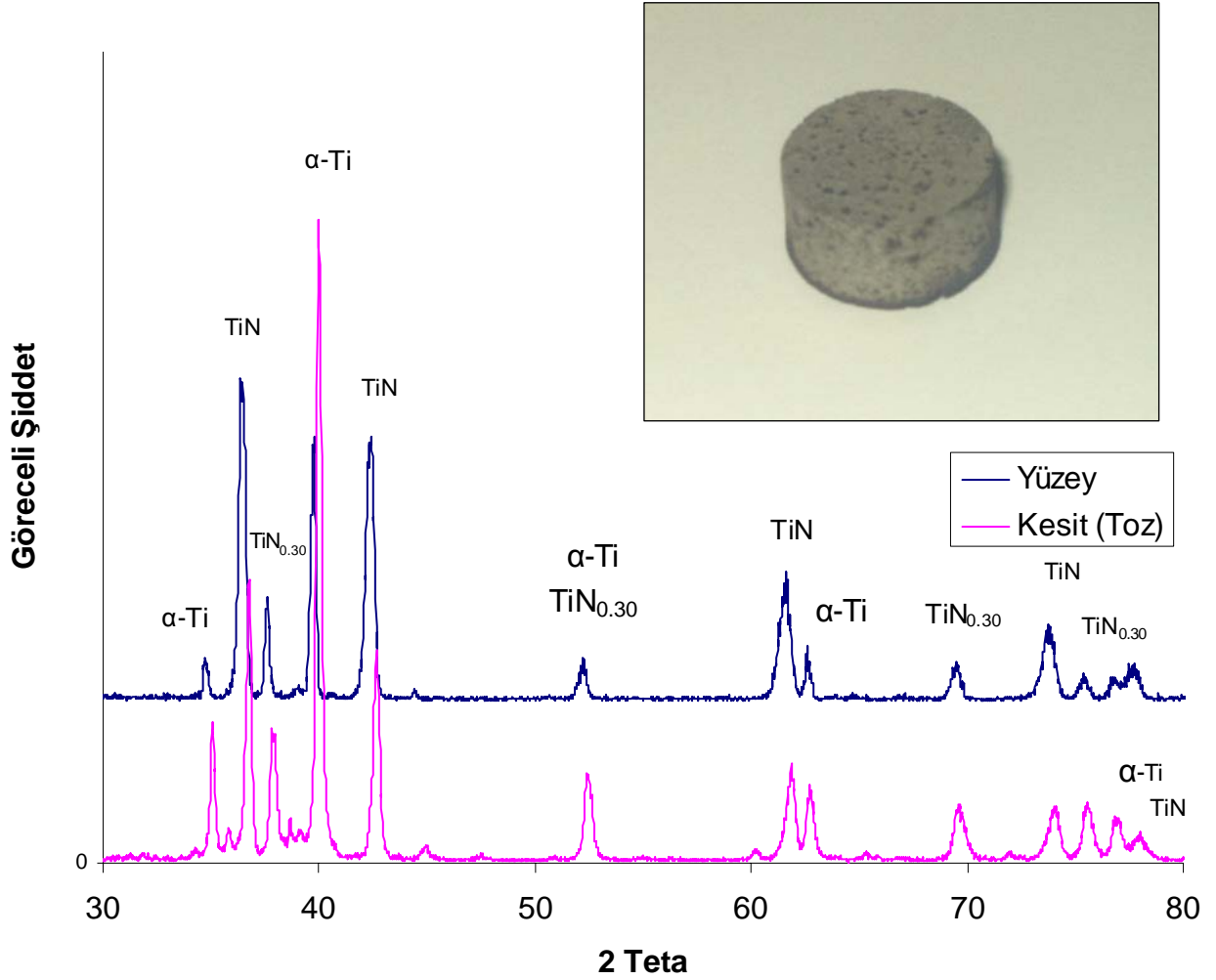


Şekil 6.19. Aynı oranda Mg ve AHK yer tutucu ilavesi ile hazırlanan Ti köpüklerin basma gerinim-gerilme grafikleri.

6.1.4. Farklı Yer Tutucuların Birlikte Kullanımı

Üre kullanımının bu çalışmada benimsenmiş standart köpüklendirme ve sinterleme rejiminde başarılı olmazken Mg kullanımının yüksek elastik modüle sahip, kirlilik içermeyen Ti köpük üretimine imkan vermesi bu iki yer tutucunun bir arda kullanılabilirliğinin araştırılmasını gündeme getirmiştir. Bu amaçla ince Ti tozuna ağırlıkça % 40 üre, % 20 kaba Mg ilave edilerek standart fırın rejiminde

köpüklendirme denemesi yapılmıştır. Tek başına üre kullanıldığında sinterlenmeyen ince Ti tozlarına Mg ilave edildiğinde % 64 gözenekliliğe sahip bir köpük elde edilmiştir. Şekil 6.20 üretilen köpük numunesinin fotoğrafını ve XRD analizini göstermektedir.



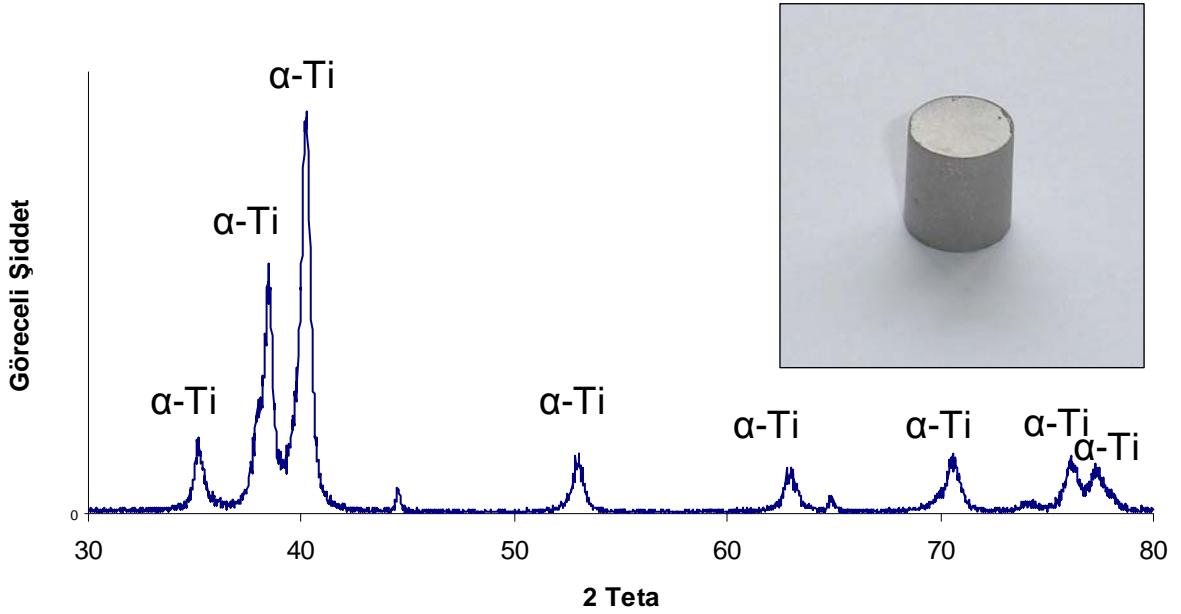
Şekil 6.20. Üre ve Mg'un bir arada kullanılmasıyla üretilen köpük numunesinin fotoğrafı ve XRD analizi.

Yüzeyde ve iç bölgelerdeki fazlar arasında fark olup olmadığının belirlenmesi amacıyla yüzeyden ve iç bölgelerden olmak üzere 2 farklı şekilde XRD analizi yapılmıştır. İç bölgelerden alınan analizin hassas yapılması amacıyla üretilen köpükten kesilen bir parça, sarsaklı değirmende toz haline getirilmiş, bu tozun analizi 1°/dak. hızında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları oluşan köpüğün

sadece Ti'dan oluşmadığını, üretim sırasında TiN ve TiN_{0.30} bileşiklerinin de oluştuğunu göstermektedir. Üre ve Mg'un birlikte kullanılması köpük üretimini mümkün hale getirmiş ancak Ti'un ürenin bozunmasıyla çıkardığı gazlarla reaksiyona girmesini engelleyememiştir.

Bu çalışmanın farklı köpüklendirme ve sinterleme sıcaklıklarında, farklı toz boyutlarıyla tekrarlanarak geliştirilmesi gerekmektedir.

AHK'nın Ti köpüklerin dış yüzeyinde oluşturduğu safsızlıkların giderilmesi amacıyla Mg ve AHK'ın yer tutucu olarak bir arada kullanımı da denenmiştir. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 Mg ve % 40 AHK eklenerek karıştırılmış 1200 °C'de sinterlenmiştir. Üretilen köpüğün fotoğrafı ve XRD spektrumu Şekil 6.21'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi köpük tamamen α -Ti'dan oluşmaktadır. İsimlendirilmemiş pikler fırın tüpünde daha önce yapılmış çalışmalardan kalan alüminyuma aittir.

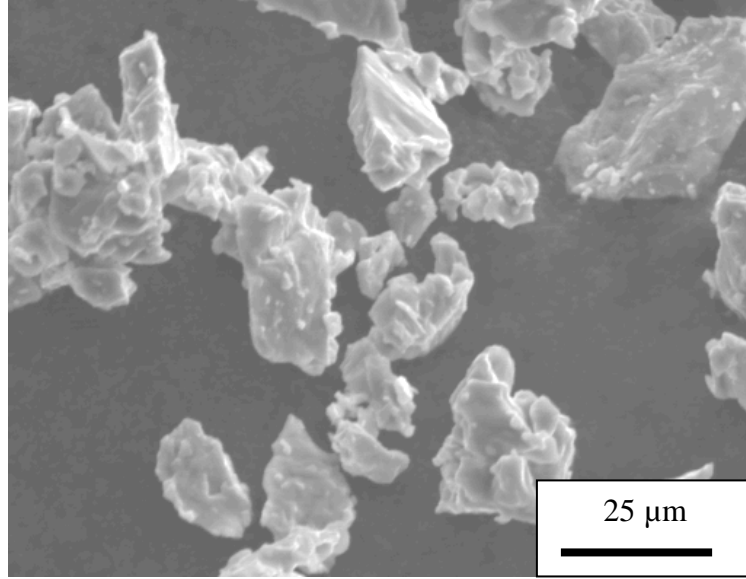


Şekil 6.21. Yer tutucu olarak Mg ve AHK'ın bir arada kullanılmasıyla üretilmiş Ti köpüğün fotoğrafı ve XRD spektrumu.

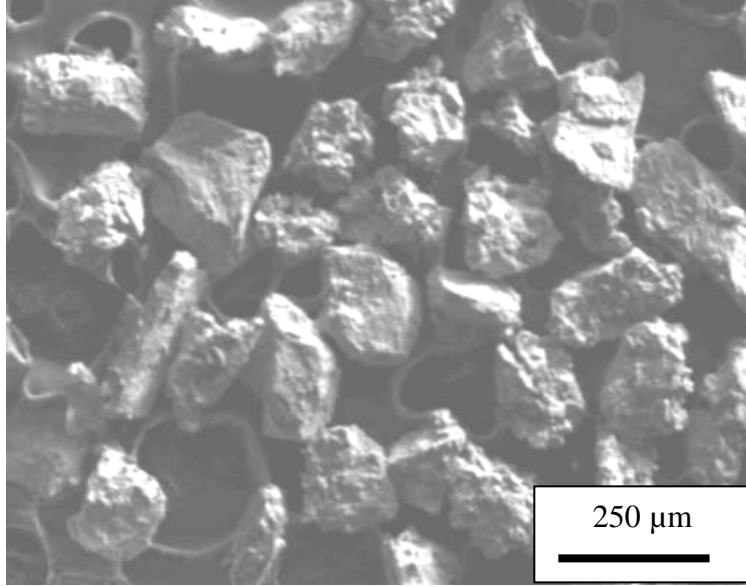
Görüldüğü gibi Mg'un varlığı kirlilik içermeyen numunelerin üretilmesini sağlamıştır. Bu çalışma da değişik miktarlarda ilavelerle ve değişik sinterleme sıcaklıklarında tekrarlanarak geliştirilmelidir.

6.2. Başlangıç Titanyum Tozlarının Karakterizasyonu

SEM görüntülerinde görüldüğü gibi ince başlangıç tozları düşük boy/en oranına (~ 0.5) sahip köşeli taneler iken kaba Ti tozları daha az köşeli olup küresel toz yapısına daha yakındır (şekil 6.22).



(a)



(b)

şekil 6.22. (a) İnce ($d_{50}=27,5 \mu\text{m}$) ve (b) kaba ($d_{50}=145 \mu\text{m}$) Ti tozlarının SEM-SEI görüntüsü.

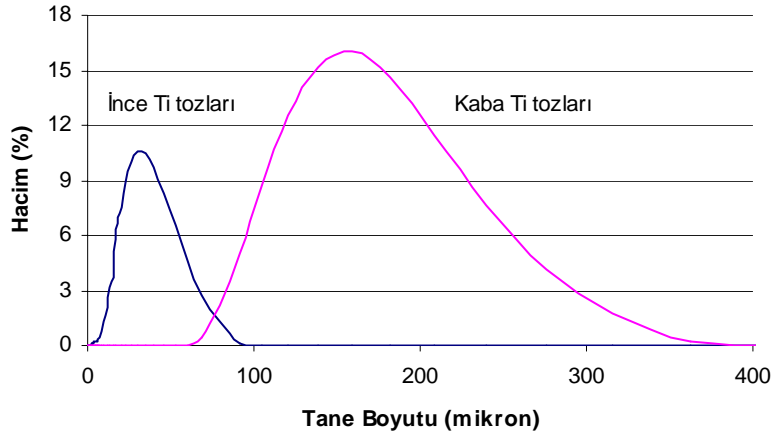
El presinde 330 MPa basınç ile paketlenen ince ve kaba Ti tozlarının paketlenme verimi ince ve kaba tozlardan yapılan 3'er numunenin ortalaması alınarak karşılaştırılmış olup elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3. İnce ve kaba tozlardan üretilen Ti malzemesinin yaş yoğunlukları

Numune	Paketleme Verimi	
	İnce	Kaba
1	0.71	0.72
2	0.71	0.71
3	0.71	0.71
Ortalama	0.71	0.71

Fakat ince ve kaba Ti tozlarının tane boyut dağılımına bakıldığında (Şekil 6.23) daha geniş tane boyut dağılımına sahip olan kaba tozların daha yüksek yoğunlukta paketlenmesi beklenir.

Beklenildiği üzere ince tozlar kaba olanlara kıyasla daha geniş yüzey alanına sahiptirler (Çizelge 6.4).



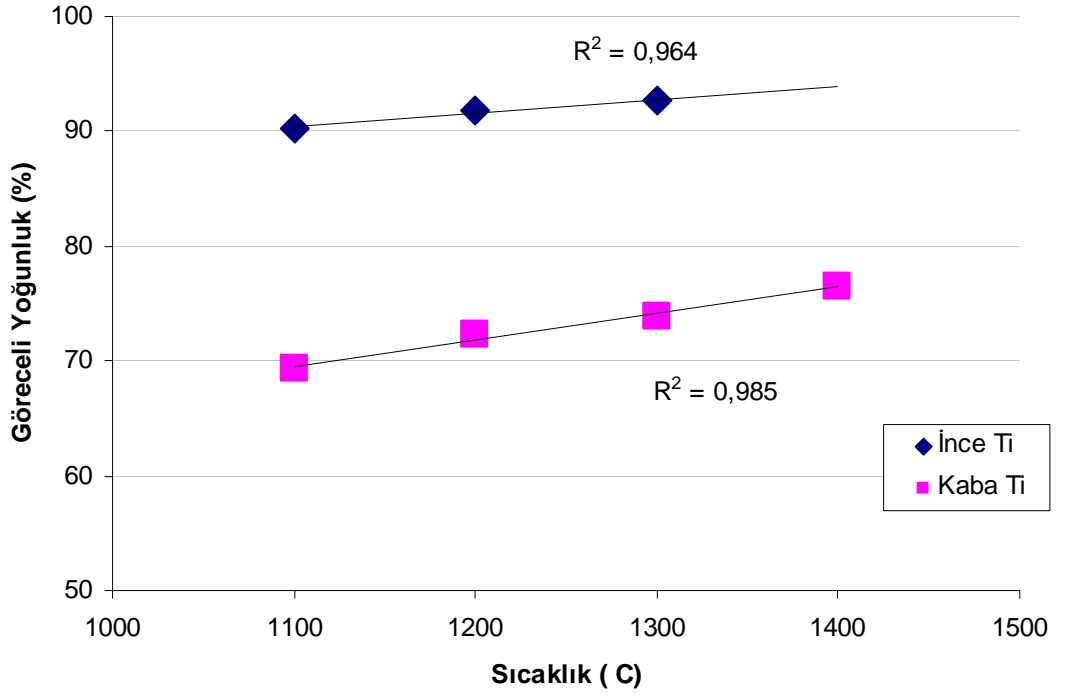
Şekil 6.23. İnce ve kaba titanyum tozlarının tane boyut dağılımını gösteren grafik.

Çizelge 6.4. İnce ve kaba Ti tozlarının tane boyut dağılımları ve yüzey alanları.

	İnce (T1)	Kaba (T2)
d₁₀ (µm)	13,477	95,212
d₅₀ (µm)	27,497	145,142
d₉₀ (µm)	50,392	221,662
Spesifik Yüzey Alanı (m²/g)	0,2747	0,1198

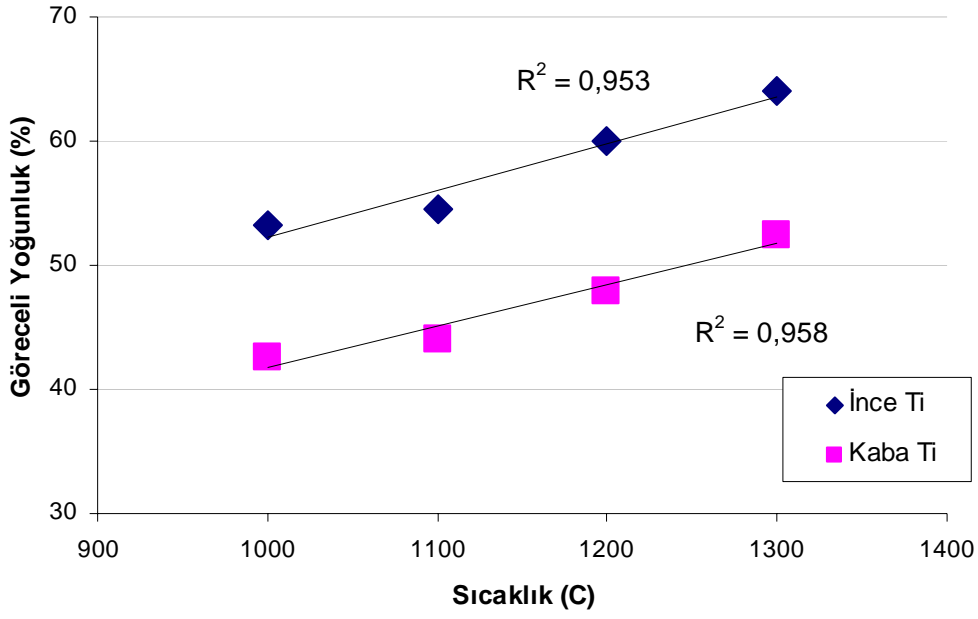
6.2.1. Başlangıç Ti Toz Boyutunun Göreceli Yoğunluk Ve Mikroyapı Üzerindeki Etkisi

Başlangıç Ti tozlarının tane boyutunun sinterleme sonrası yoğunluğu etkilediği tespit edilmiştir. Şekil 6.24 kaba ve ince başlangıç tozlarının 330 MPa basınçla el presinde paketlenmesinin ardından farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile üretilen Ti malzemelerinin göreceli yoğunluklarını (%) göstermektedir. İnce tozdan yapılan numuneler bütün sinterleme sıcaklıklarında kaba tozdan yapılanlara kıyasla ortalama % 20 oranında daha yüksek yoğunluktadır. Literatürdeki çalışmalarda da başlangıç tane boyutu ile gözenekliliğin arttığı tespit edilmiştir [31]. Her iki boyuttaki Ti tozunun da R² değerleri (veriler arasındaki uyum arttıkça R² parametresi bire yaklaşmaktadır) 0.95'in üzerinde olmakla birlikte kaba Ti tozundan üretilen köpüklerin yoğunluk verilerinin daha uyumlu olduğu (0.99) görülmektedir.



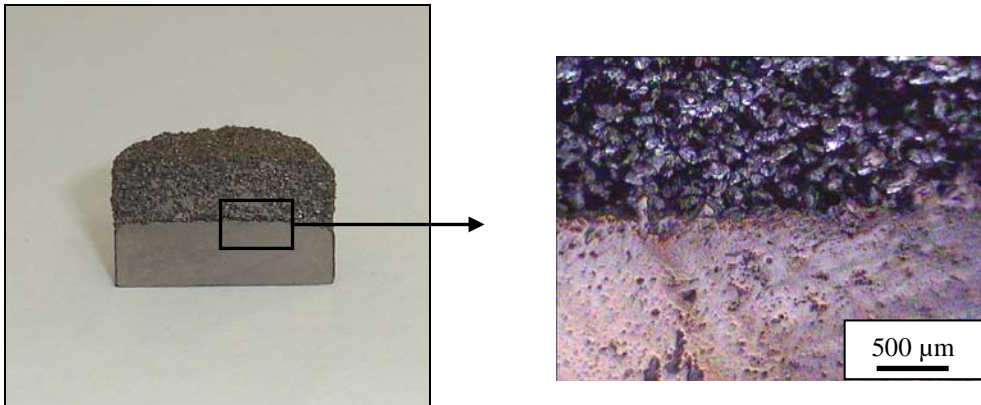
Şekil 6.24. Kaba ve ince başlangıç tozundan üretilen ve değişik sıcaklıklarda sinterlenen Ti malzemelerinin yoğunluk grafiği (veriler arasındaki uyum arttıkça R^2 parametresi bire yaklaşmaktadır).

Başlangıç Ti tozlarının tane boyutunun yer tutucu ilave ile köpüklendirilmiş numunelerin göreceli yoğunlukları üzerinde de etkili olduğu saptanmıştır. Şekil 6.25, Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 AHK içeren ince ve kaba tozların sinterleme sıcaklığına göre göreceli yoğunluk değişimini göstermektedir. Yer tutucu ilavesinin başlangıç toz boyutunun göreceli yoğunluğa olan etkisini % 11-12 seviyelerine indirdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.25. Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 AHK içeren ince ve kaba tozların sinterleme sıcaklığına göre göreceli yoğunluk değişimi.

Şekil 6.26 başlangıç Ti tozunun ağırlığına oranla % 60 oranında AHK içeren ince ve kaba Ti tozundan üretilen iki katmanlı köpüğün kesitini göstermektedir. Aynı cins ve miktarda yer tutucu içermesine ve aynı şartlarda sinterlenmesine karşın başlangıç tozunun kaba olması gözle görülür gözenek boyutu oluşumuna sebep olmuştur. İki tabaka arasında sadece gözenek boyutundan kaynaklanan bir açıklık vardır.



Şekil 6.26. İnce ve kaba Ti tozundan olmak üzere iki katmanlı üretilmiş Ti köpüğün kesiti.

Farklı miktarda yer tutucu ilavesi ile yapılan çalışmalar kaba Ti tozu kullanımının nispeten düşük sıcaklıklarda (<1300 °C) sinterlenmeye izin vermeden dağıldığını göstermiştir. Örneğin, Şekil 6.27, kaba Ti tozunun ağırlığına oranla % 80 AHK ilavesi ile 1300 °C'den düşük sıcaklıklarda sinterlenmek üzere pişirilmiş ancak yer tutucunun yapıyı terk etmesi ile şeklini koruyamayarak çökmüş olan bir numuneyi göstermektedir. Kaba Ti tozundan üretilen numunelerde ısıtma hızı düşürülerek daha fazla miktarda yer tutucu kullanım olanağının yaratılıp yaratılamayacağı denenmelidir.



Şekil 6.27. Dağılan T1A80-10 numunesinin sinterleme sonrası fotoğrafı.

Başlangıç tozlarının tane boyutu göreceli yoğunluğu etkilediği gibi gözenek büyüklüğünü de etkilemektedir. Şekil 6.28'de görüldüğü gibi kaba Ti tozu ve ağırlıkça % 40 AHK'dan üretilen numune ince Ti tozundan üretilene kıyasla daha gözenekli görünmektedir. Fotoğraflarda görülen numunelerden ince tozdan üretilen köpük % 53 göreceli yoğunluğa sahipken kaba tozdan üretilen % 38 yoğunluğa sahiptir.



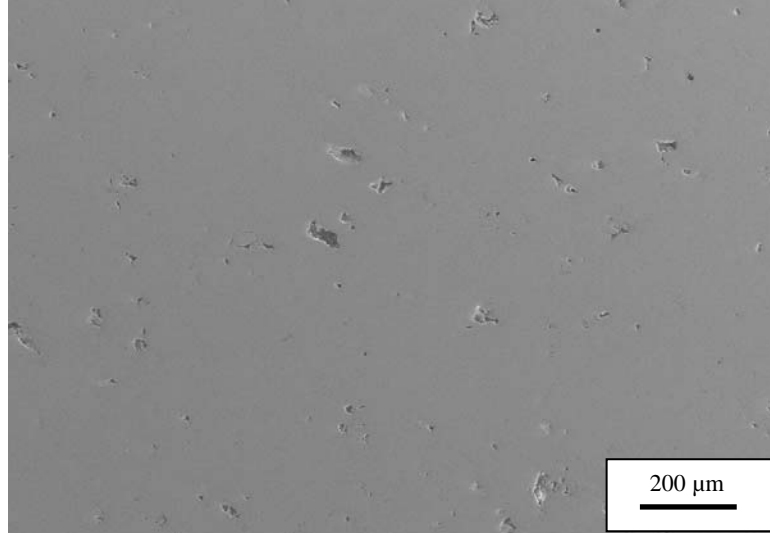
(a)



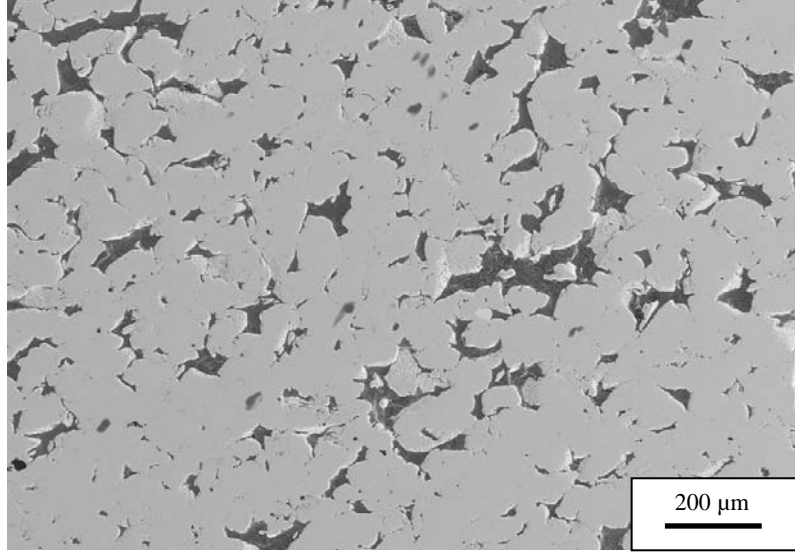
(b)

Şekil 6.28. Ağırlıkça % 60 AHK içeren ve 1200 °C'de sinterlenen (a) ince ve (b) kaba tozdan üretilen numunelerin fotoğrafları.

Şekil 6.29 ağırlıkça %40 AHK içeren 1100 °C'de sinterlenen ince ve kaba Ti tozu ile hazırlanmış Ti köpüklerin SEM-SEI görüntülerini göstermektedir. Kaba Ti tozu ile üretilen köpük % 43, ince tozdan üretilen köpük % 54 göreceli yoğunluğa sahiptir. SEM fotoğrafları yoğunluk değerlerinde olduğu gibi gözenek dağılımında da farklılık olduğunu ortaya çıkarmıştır. İnce tozdan üretilen numune kaba tozdan üretilene kıyasla daha homojen gözenek boyutu dağılımına (10-20 μm) sahipken kaba numune 100 μm 'a kadar değişen boyutlarda gözenekler içermektedir.



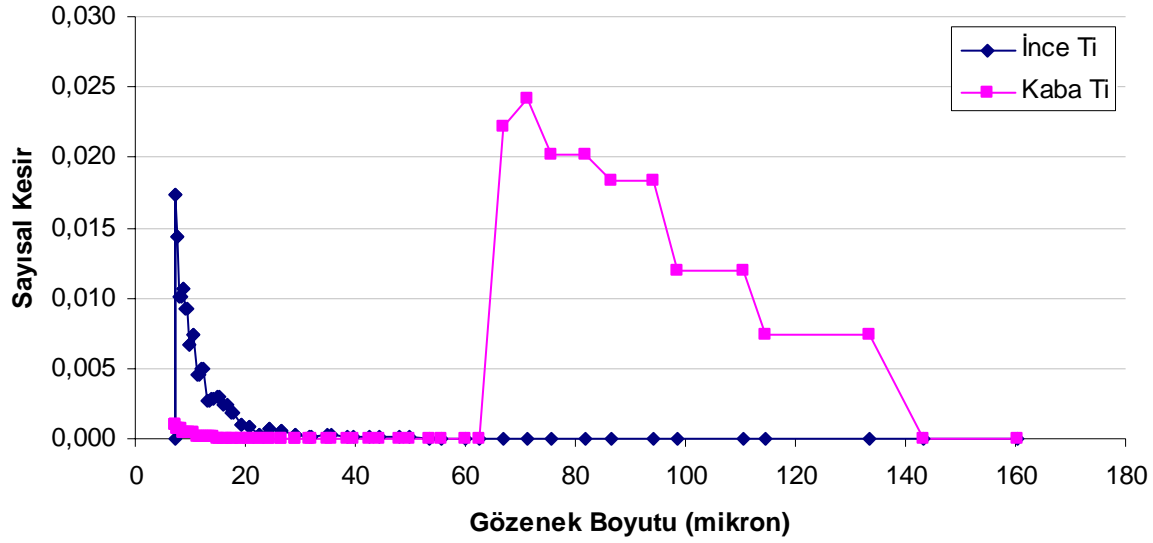
(a)



(b)

Şekil 6.29. Başlangıç tozu ağırlığına oranla %60 AHK içeren 1100 °C’de sinterlenen (a) ince (b) kaba Ti tozu ile hazırlanmış Ti köpüklerin SEM-SEI görüntüleri.

Şekil 6.30 ince ve kaba Ti tozlarından aynı şartlarda üretilmiş Ti köpüklerin gözenek boyut ve dağılımlarını göstermektedir. Kaba tozdan üretilen köpük 60-140 μm arasında değişen gözenek boyutuna sahipken ince Ti tozundan üretilen köpüğün gözenek boyutu yaklaşık 8-30 μm ’dir.

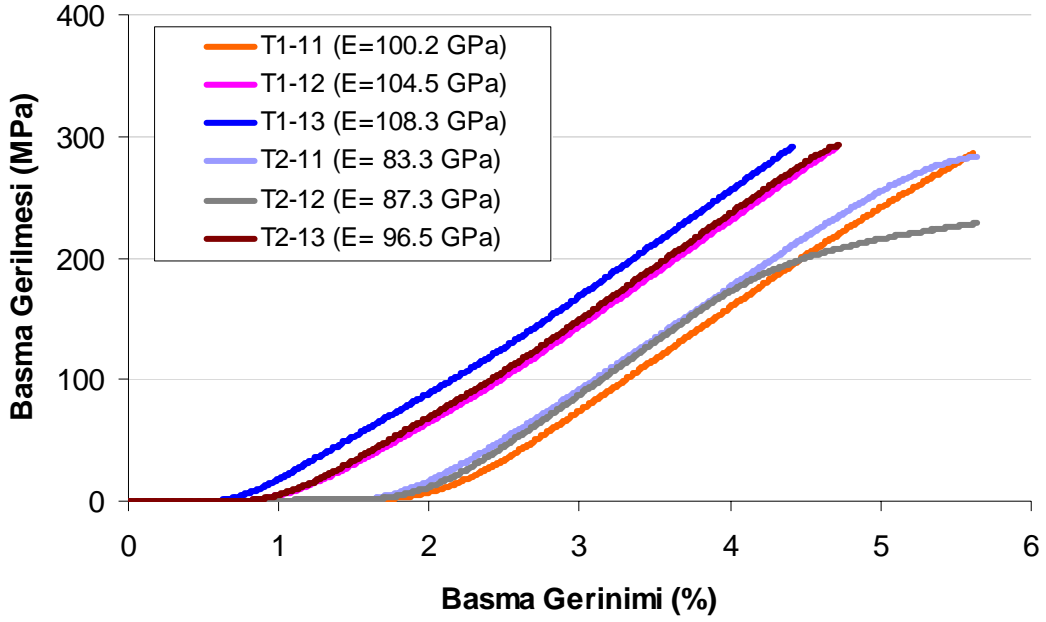


Şekil 6.30. İnce ve kaba Ti tozlarından aynı şartlarda üretilmiş Ti köpüklerin gözenek boyut ve dağılımları.

Bu sonuç Şekil 6.28’de gösterilen numunelerin fotoğrafları ve Şekil 6.29’daki SEM-SEI görüntüleri ile tutarlıdır. Kaba tozdan üretilen numune ince tozdan üretilene kıyasla daha büyük boyuta ve daha geniş boyut dağılımına sahip gözenekler içermektedir.

6.2.2. Başlangıç Ti Tozlarının Basma Davranışı Üzerindeki Etkisi

Başlangıç toz boyutu tozların yüzey alanını belirlediği için sinterleme kinetiği açısından önemli bir parametredir. İnce Ti tozları büyük yüzey alanı sağlamaları sebebi ile daha yüksek sinterleme verimi gösterirler. Üretilen köpüğün yoğunluğunu, dolayısıyla mekanik özelliklerini pozitif yönde etkiler [21]. Şekil 6.31 yer tutucu içermeyen ince ve kaba Ti toz paketlerinin 1100-1300 °C arasında sinterlenmesiyle üretilmiş Ti numunelerinin basma gerinim-gerilme grafiklerini göstermektedir.



Şekil 6.31. Yer tutucu içermeyen ince ve kaba Ti toz paketlerinin 1100, 1200 ve 1300 °C’de sinterlenmesiyle üretilen köpüklerin basma gerinim-gerilme grafikleri.

Görüldüğü gibi ince Ti tozundan üretilen numuneler kabalardan üretilenlere kıyasla daha yüksek elastik modüle sahiptir. Aynı grafikte sinterleme sonrası yoğunluğun her iki toz boyutunda da artan sinterleme sıcaklığıyla yavaşça arttığı gözlemlenmiştir.

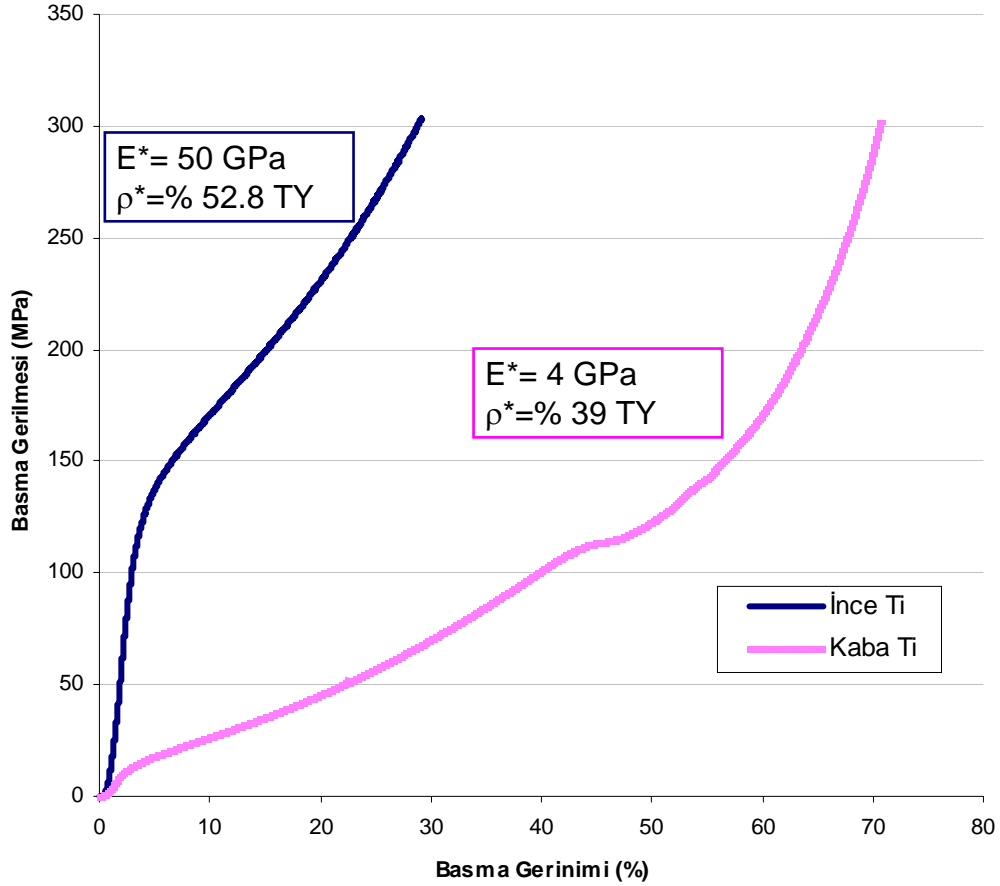
Yüksek yoğunluğa sinterleme verimini ifade eden kantitatif indeks (ψ) eşitliğinde sinterleme sonrası yoğunluk sinterleme sıcaklığıyla doğru orantılıyken başlangıç toz tane boyutunun karesi ile ters orantılıdır [21].

$$\psi = D_c t / D^2$$

Elastik modül yoğunlukla doğru orantılı olduğundan [1,3,21,31] yukarıdaki grafikte başlangıç toz boyutunun elastik modül üzerinde sinterleme sıcaklığından daha etkin bir parametre olduğu açıkça görülmektedir.

Şekil 6.32 yer tutucu cinsi, miktarı ve sinterleme sıcaklığı aynı fakat başlangıç tozunun tane boyutu farklı olan iki numunenin basma gerinim-gerilme grafiğini göstermektedir. Görüldüğü gibi ince tozdan üretilen köpükler 50 GPa

büyükliğinde bir elastik modülü gösterirken kaba tozdan üretilen köpüklerde bu değer 4 GPa büyüklüğünde çıkmıştır.



Şekil 6.32. Ağırlıkça % 60 oranında yer tutucu içeren ve 1200 °C’de sinterlenmiş Ti köpüklerin başlangıç toz boyutu ile değişen basma gerinim-gerilme grafiği.

İnce toz kullanımı göreceli yoğunluğu % 39’dan % 52.8’e çıkarmış bu yoğunluk artışı elastik modülünde yaklaşık 13 kat artış sağlamıştır. Bu sonuçlar Gibson ve Ashby’nin gözenekli malzemeler için geliştirdiği yoğunluk-elastik modülü ilişkisine uygulandığında, (% 99,7 saflıkta Ti’un elastik modülü = 112 GPa [28] alındığında),

T2A60-12 için;

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \Rightarrow \frac{E^*}{112} = (0.39)^2 \Rightarrow E^* = 17.03 \text{ GPa}$$

T1A60-12 için;

$$\frac{E^*}{112} = (0.528)^2 \Rightarrow E^* = 31.22 \text{ GPa sonucunu çıkmaktadır.}$$

Aynı hesaplama bu çalışmada yer tutucu içermeyen ve 1200 °C’de sinterlenen kaba Ti tozlarının elastik modülü 87.3 GPa, ince tozların elastik modülü 104.5 GPa ile yapıldığında;

T2A60-12 için;

$$\frac{E^*}{87.3} = (0.39)^2 \Rightarrow E^* = 13.3 \text{ GPa}$$

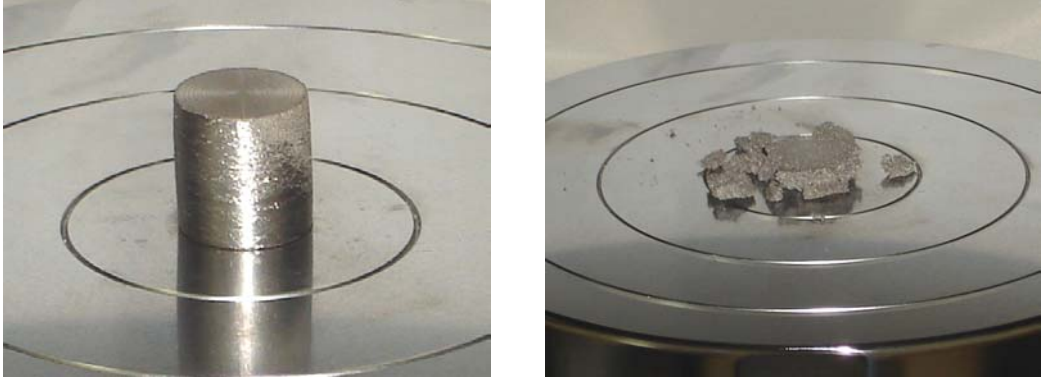
T1A60-12 için;

$$\frac{E^*}{104.5} = (0.528)^2 \Rightarrow E^* = 29 \text{ GPa}$$

Görüldüğü gibi uygulanan basma testi sonucunda ölçülen elastik modülü değerleri teorik hesaplamadan oldukça farklıdır. Bu da Bölüm 3.3.2’de belirtildiği gibi metalik köpüklerin basma kuvveti altındaki davranışlarının göreceli yoğunlukları ve hücre duvarı özellikleri kullanılarak oluşturulan modellerle öngörülemede olduğu, gözenek dağılımındaki homojensizlik ve köpüklerdeki hataların mukavemet ve elastisite modülünü önemli ölçüde etkilediği varsayımını desteklemektedir. Ayrıca bu model tamamen açık gözenekli köpükler için geliştirilmiştir. Deneysel olarak belirlenen değerlerin modelle uyumsuzluğunun bu çalışmada üretilen köpüklerin kapalı gözenekler de içermesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

İnce tozlar yüksek yüzey alanlarından dolayı daha kolay boyun oluşturmakta, böylelikle yer tutucu malzeme yapıyı terk ettikten sonra geride kalan hücre duvarları daha iyi sinterlenmektedir [21]. Şekil 6.33 aynı şartlarda fakat farklı başlangıç Ti tozları ile üretilmiş köpüklerin basma testi sonrası görüntülerini içermektedir. Görüldüğü gibi ince tozdan üretilen numuneler basma

testi sonunda (mekanik test cihazının uygulayabildiği en yüksek yük olan 50 kN yüke ulaşıldıktan sonra) bütünlüklerini korurken kaba tozdan üretilen numuneler dağılmıştır.



(a)

(b)

Şekil 6.33. Aynı miktarda (% 60) AHK içeren ve aynı sıcaklıkta (1200 °C) sinterlenen (a) ince, (b) kaba Ti tozundan üretilen köpüklerin basma testi sonundaki görüntüleri.

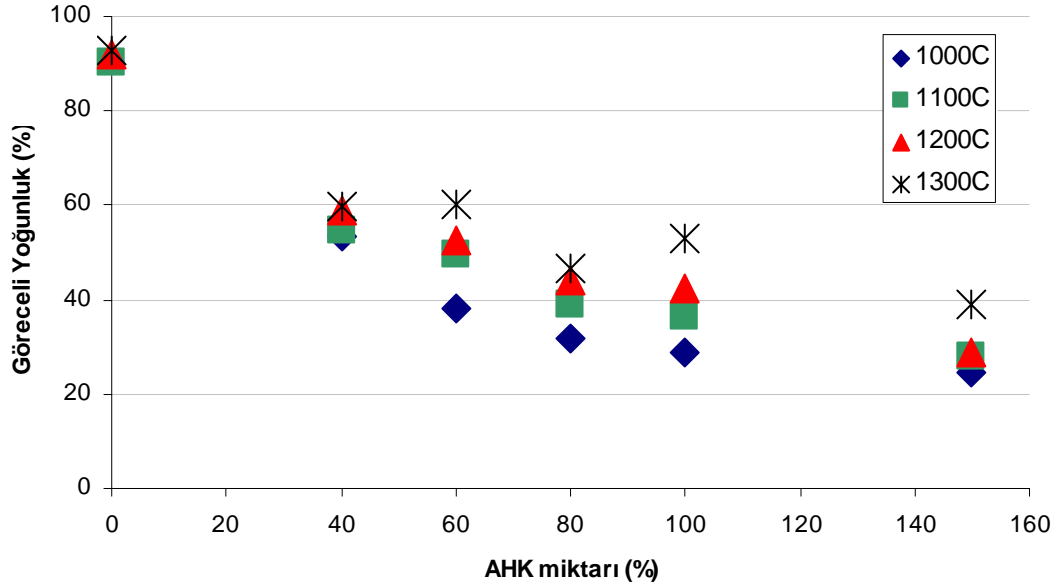
6.3. Sinterleme Sıcaklığı

6.3.1. Sinterleme Sıcaklığının Göreceli Yoğunluk Ve Mikroyapı Üzerindeki Etkisi

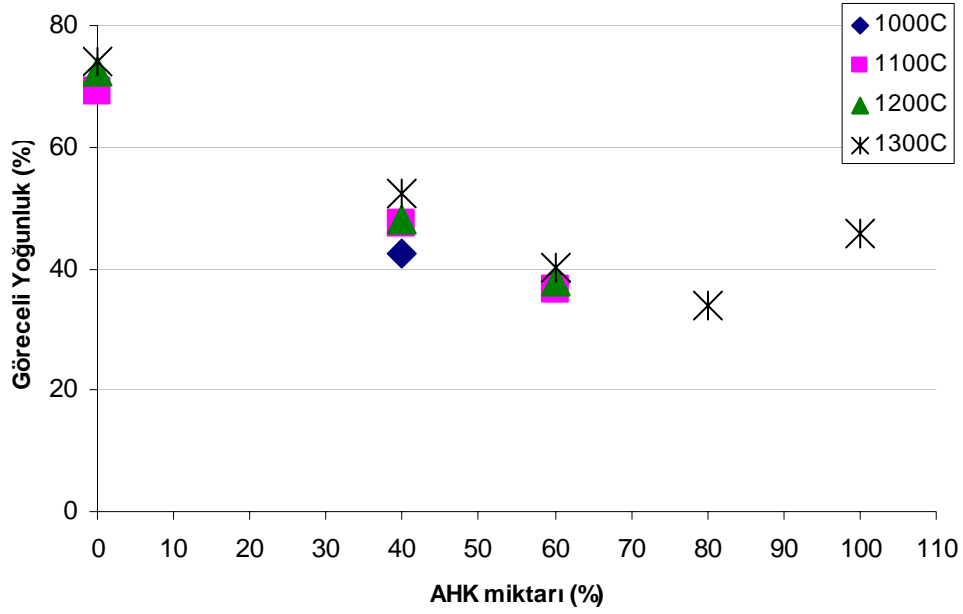
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen köpüklerin göreceli yoğunluk ölçümleri ve SEM fotoğrafları gözenek oluşumunun sinterleme sıcaklığı ile yakından ilişkili olduğunu göstermiş, sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Toz metalürjisinde yoğunluğun sinterleme sıcaklığı ile artması bilinen bir gerçektir [21]. Şekil 6.34 ince Ti tozundan iki farklı miktarda yer tutucu ilave ile üretilen köpüklerin sıcaklıkla değişen yoğunluk miktarlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi aynı yer tutucu miktarında sinterleme sıcaklığı arttıkça yoğunluk artmaktadır. Şekil 6.35 aynı çalışmaların kaba başlangıç tozu ile yapıldığı durumdaki değişimi göstermektedir. Kaba toz kullanımı durumunda 1100 ve 1200 °C'lerdeki yoğunluk değerleri üç farklı kompozisyonda neredeyse aynıdır. Ağırlıkça % 60 ilave içeren numunelerde 1000, 1100 ve 1200 °C'lerde sinterlemenin yoğunluk üzerinde kayda değer bir etki yapmadığı açıkça

görülmektedir. Kaba toz kullanımı durumunda 1300 °C altındaki sıcaklıklarda % 80 ilave içeren köpükler dağıldıkları için o sıcaklıklarda veri bulunmamaktadır.

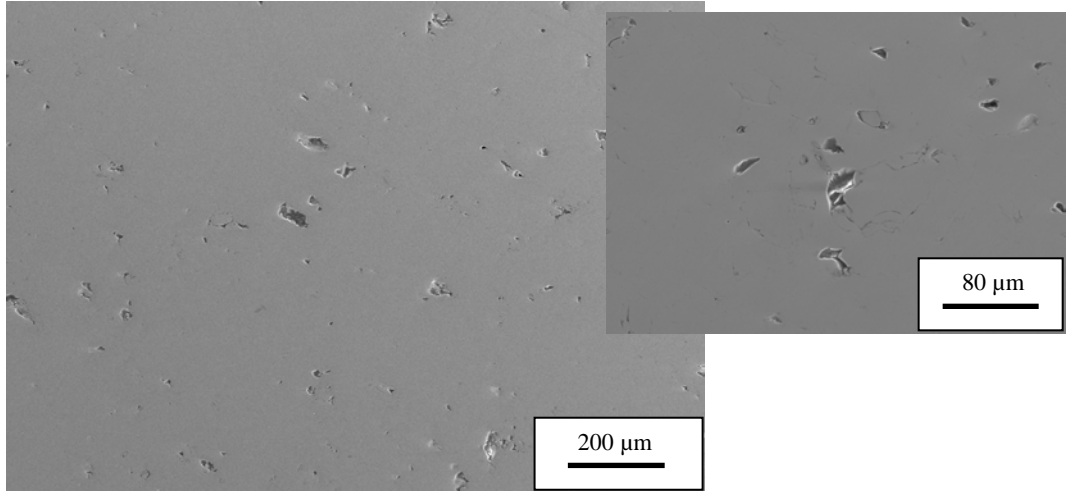


Şekil 6.34. İnce başlangıç tozu ve farklı miktarlarda AHK ilavesi kullanılarak üretilen Ti köpüklerin kullanılan ilave miktarı ile göreceli yoğunluk değişimi.

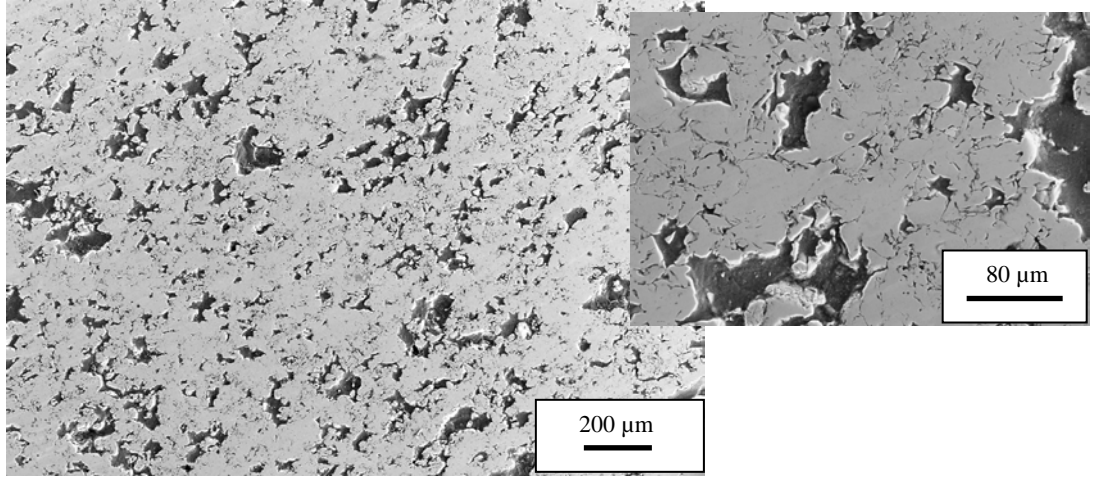


Şekil 6.35. Kaba başlangıç tozu ve farklı miktarlarda AHK ilavesi kullanılarak üretilen Ti köpüklerin kullanılan ilave miktarı ile göreceli yoğunluk değişimi.

Şekil 6.36 sinterleme sıcaklığının aynı cins ve miktar başlangıç tozlarından üretilen Ti köpüklerin mikroyapısı üzerindeki etkisini göstermektedir. Beklendiği gibi sinterleme sıcaklığı düştükçe köpüğün göreceli yoğunluğu da düşmektedir. 900 °C’de sinterlenen köpük % 38 göreceli yoğunluğa sahip iken sinterleme sıcaklığı 1300 °C’ye çıkarıldığında bu değer % 46’ya çıktığı tespit edilmiştir. Şekil 6.36 (a)’da 1300 °C’de sinterlenen numunede gözeneklerin çevresindeki Ti tozlarının boyun kalınlaşmasını tamamlayarak izole gözenekler oluştuğu gözlenirken Şekil 6.36 (b)’de düşük sinterleme sıcaklığının yoğunlaşma mekanizmasının tamamlanamamasına sebep olduğu ve gözeneklerin izole hale gelemediği açıkça görülmektedir.



(a)

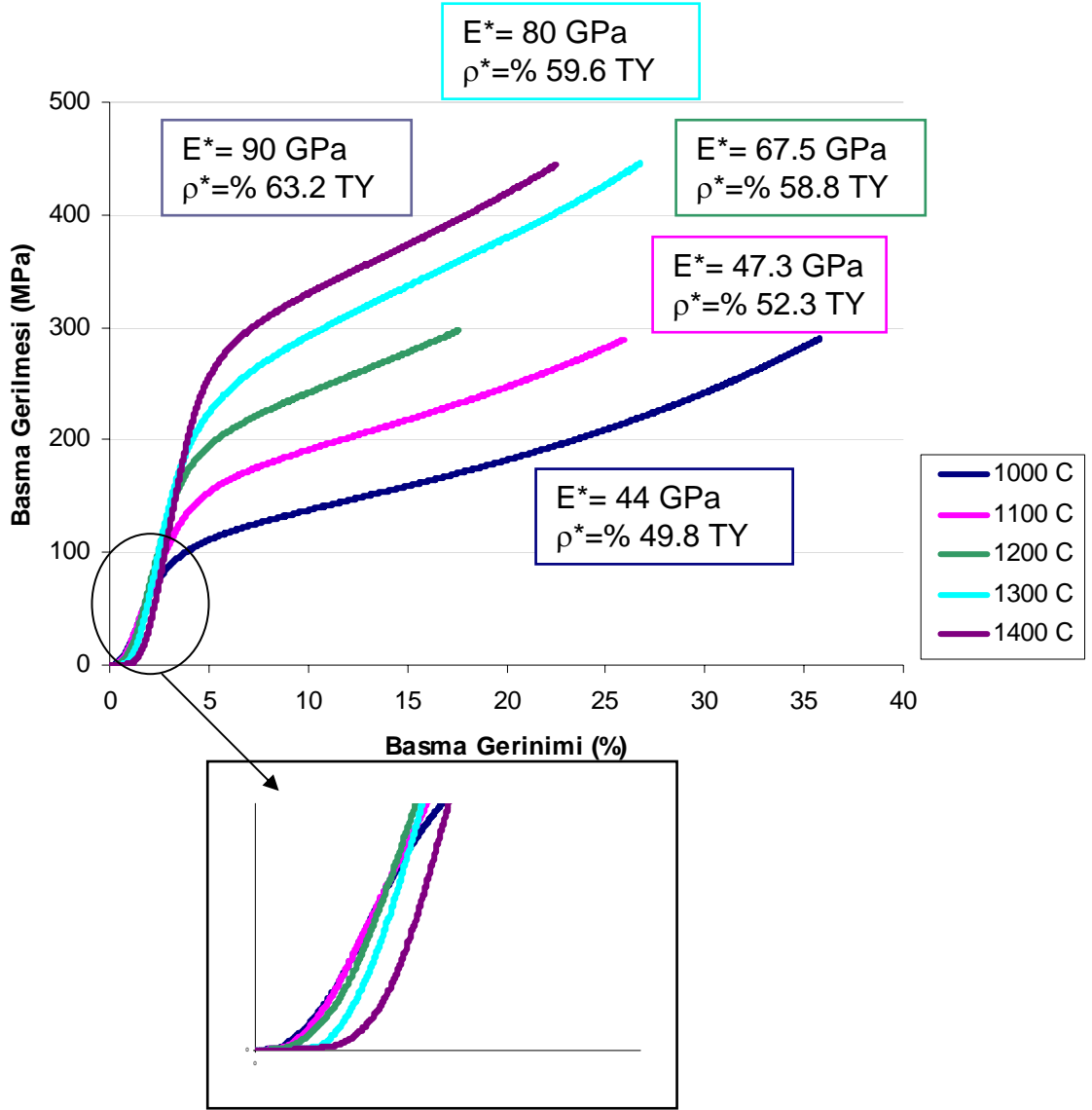


(b)

Şekil 6.36. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla %80 AHK içeren ve (a) 1300 °C (b) 900 °C’de sinterlenen Ti köpüklerin iki farklı büyütmede çekilmiş SEM-SEI görüntüleri.

6.3.2. Sinterleme Sıcaklığının Basma Davranışına Etkisi

Sinterleme sıcaklığının basma davranışına olan etkisini belirlemek amacıyla aynı boyutta başlangıç Ti tozları ve aynı cins ve miktar yer tutucu içeren toz karışımları farklı sıcaklıklarda sinterlenerek oluşturulan köpükler basma testine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Şekil 6.37 ve 6.38’de grafik halinde özetlenmiştir.

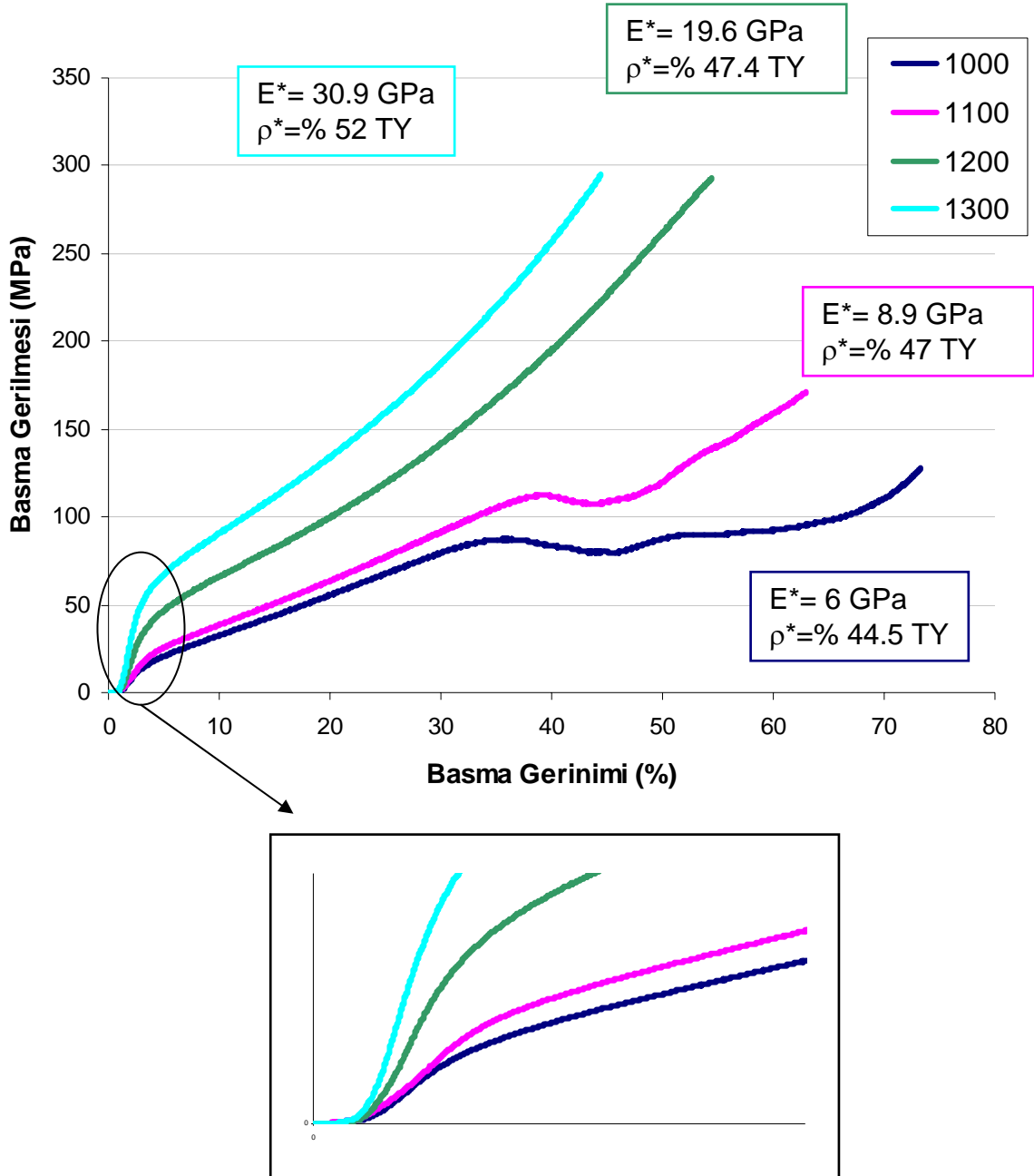


Şekil 6.37. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 AHK içeren ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen köpüklerin basma gerilme-gerinim grafikleri.

Yapılan deneylerde; sünek metalik köpüklerde, örneğin Al ve Mg köpüklerde [17,51,52] gözlenen plato bölgesinin sadece kaba Ti tozundan üretilen numunelerin düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi ile üretilen köpüklerin gerinim-gerilme grafiklerinde bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.38). İnce ve kaba tozlardan üretilen köpüklerin elastik modüllerine bakıldığında kaba tozdan düşük

sinterleme sıcaklıklarında üretilmiş köpüklerin oldukça sünek bir davranış sergiledikleri görülür. Bu davranış da basma gerilme gerinim grafiklerinde yatay bir plato bölgesi oluşturmalarına sebep olur.

İnce başlangıç tozlarından üretilen köpükler daha rijit olduklarından basma gerilme-gerinim grafikleri literatürle [7,53] uyumlu şekilde yatay bir plato bölgesi içermemektedir.



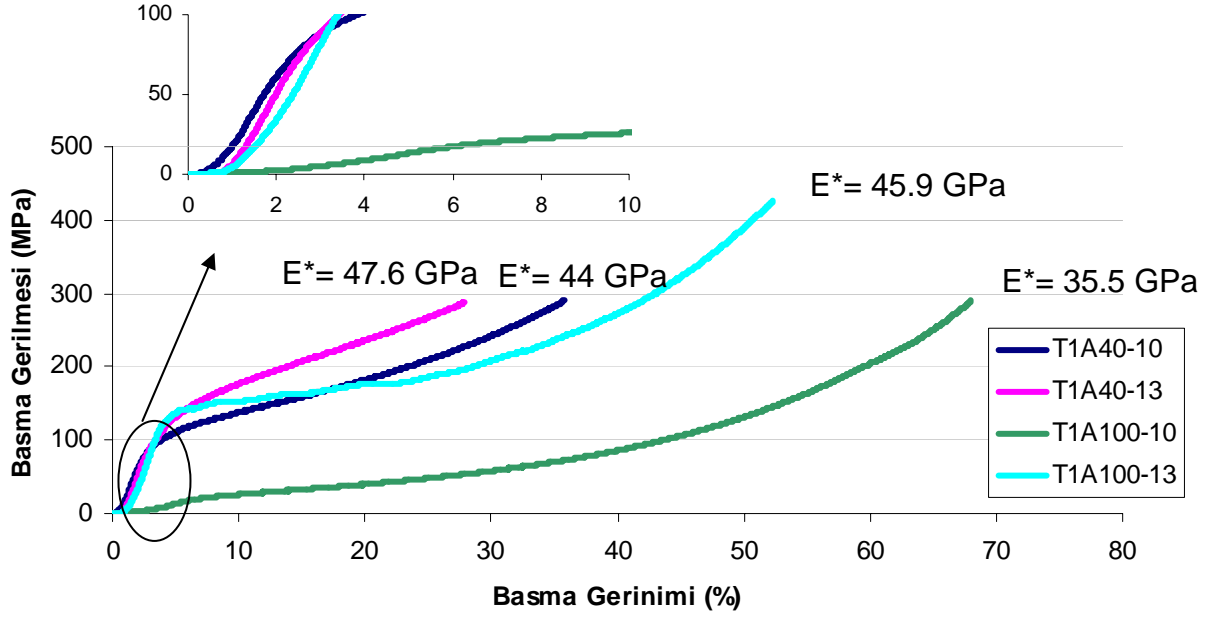
Şekil 6.38. Kaba Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 AHK içeren ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen köpüklerin gerilme-gerinim grafikleri.

Çizelge 6.5. İnce ve kaba tozlardan üretilen numunelerin yoğunlukları ve elastik modülleri.

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	T1A40		T2A40	
	Göreceli Yoğunluk (%)	Elastik Modülü	Göreceli Yoğunluk (%)	Elastik Modülü
1000	49.8	44 GPa	44.5	6 GPa
1100	52.3	47.3 GPa	47.0	8.9 GPa
1200	58.8	67.5 GPa	47.4	19.6 GPa
1300	59.6	80 GPa	52.0	30.9 GPa

Çizelge 6.5, Şekil 6.37 ve 6.38'de basma gerinim-gerilme grafikleri görülen köpüklerin yoğunluklarını ve elastik modüllerini göstermektedir. Her iki toz boyutundan da üretilen numunelerin verileri incelendiğinde artan sinterleme sıcaklığı ile yoğunluğun arttığı, bu yoğunluk artışının da elastik modülüne yansıdığı görülmektedir.

Yer tutucu oranındaki artışın sinterleme sıcaklığının elastik modülüne olan etkisini daha belirginleştirdiği tespit edilmiştir. Şekil 6.39'da Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 ve % 80 yer tutucu ve ince tozdan üretilen köpüklerin iki farklı sıcaklıktaki (1000 ve 1300 °C) basma gerinim-gerilme grafikleri görülmektedir.



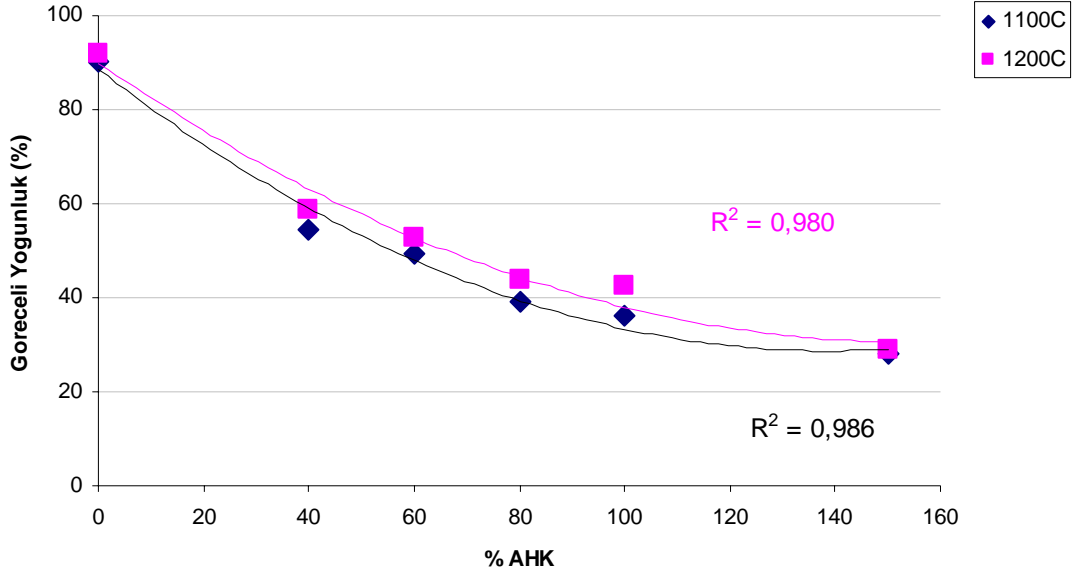
Şekil 6.39. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 ve % 100 yer tutucu içeren toz paketinin 1000 ve 1300 °C’de sinterlenmesiyle üretilen köpüklerin basma gerinim-gerilme grafikleri.

İnce Ti tozunun ağırlığına oranla % 100 AHK ilavesi içeren köpüğün elastik modülü sinterleme sıcaklığının artışı ile % 23’lük bir artış gösterirken, % 40 AHK ilavesi ile üretilen köpükte sadece % 8’lik bir artış meydana gelmiştir. Sinterleme çekmesi yaş yoğunlukla ters orantılı olduğundan [21] daha yüksek miktarda yer tutucu içeren toz paketinin daha düşük yaş yoğunluğa sahip olması sinterleme sırasında nispeten daha çok çekmesini, bir başka deyişle daha çok yoğunlaşmasını sağlar. Elastik modüldeki artış farkı bu şekilde açıklanabilir.

6.4. Yer Tutucu Malzeme Miktarı

6.4.1. Yer Tutucu Malzeme Miktarının Yoğunluk Ve Mikroyapı Üzerindeki Etkisi

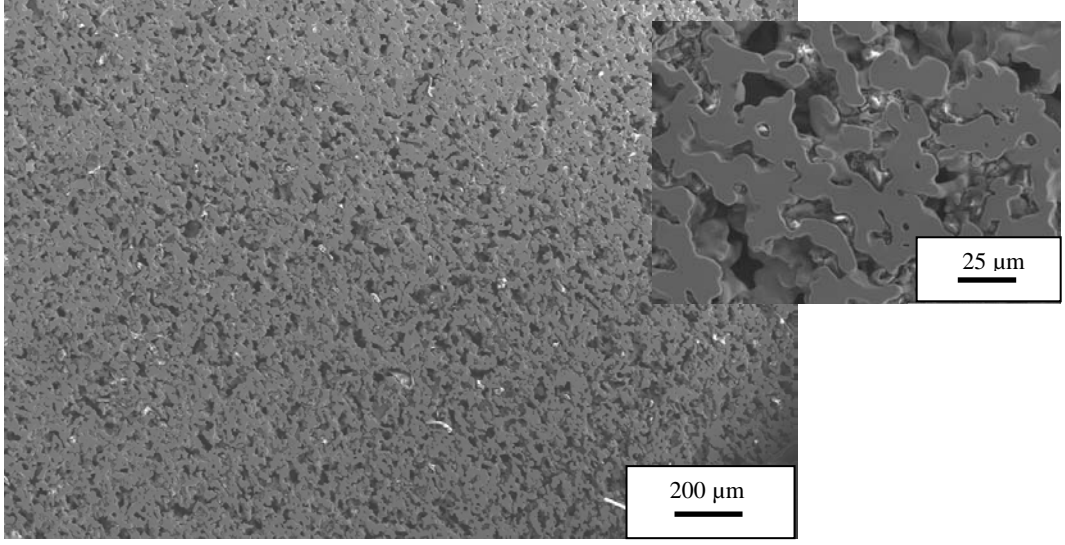
Yer tutucu miktarıyla relatif yoğunluk değişiminin belirlenmesi amacıyla Ti tozunun ağırlığına oranla ağırlıkça % 0 ile % 150 arasında değişen miktarlarda AHK kullanılarak Ti köpük üretilmiştir. Şekil 6.40 farklı sıcaklıklarda sinterlenen Ti köpüklerin kullanılan AHK miktarı ile göreceli yoğunluk değişimini göstermektedir.



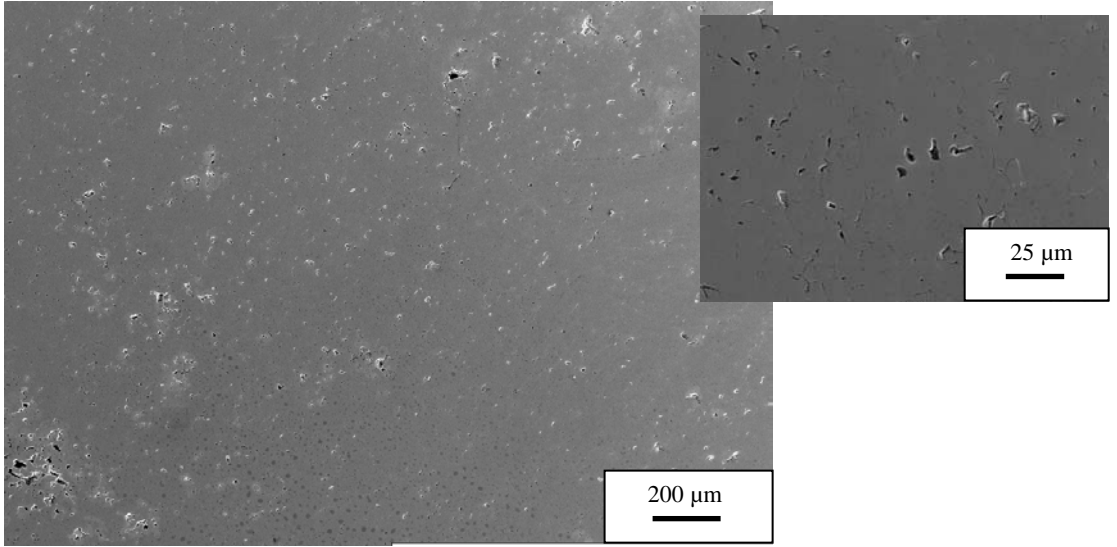
Şekil 6.40. İnce Ti tozun ve farklı miktarda AHK ilaveleri ile 1100, 1200 °C’de sinterlenmiş köpüklerin yer tutucu miktarı ile yoğunluk değişimi.

Görüldüğü gibi göreceli yoğunluk AHK miktarı ile ikinci dereceden bir polinom ilişkisi ile azalmaktadır.

Yer tutucu miktarındaki artış mikroyapıya da oldukça keskin şekilde yansımaktadır. Şekil 6.41 (a) ve (b) sırasıyla ince Ti tozunun ağırlığına oranla % 150 ve % 40 AHK içeren ve 1200 °C’de sinterlenen köpüklerin SEM görüntülerini içermektedir. Ti tozunun ağırlığına oranla % 150 yer tutucu içeren köpük % 28 oranında bir göreceli yoğunluğa sahipken daha az ilave ile sinterlenen köpük Ti’un yoğunluğunun % 55’i kadar bir yoğunluğa sahiptir.



(a)

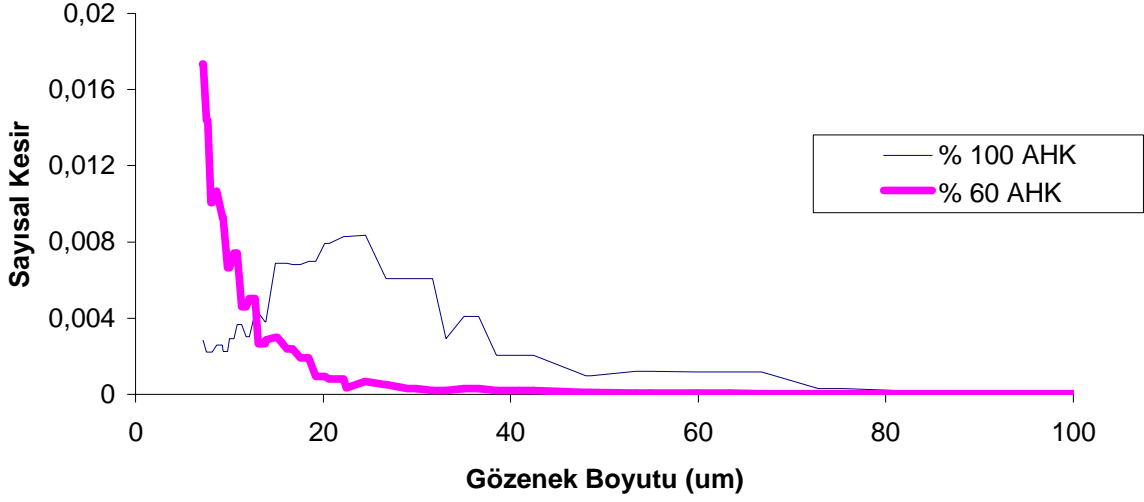


(b)

Şekil 6.41. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla (a) % 150 ve (b) % 40 AHK içeren ve 1200 °C’de sinterlenen köpüklerin SEM-SEI görüntüleri.

Artan yer tutucu miktarının gözenek boyutu ve dağılımını da etkilediği gözlemlenmiştir (Şekil 6.42). Nispeten yüksek miktarda AHK ilavesi (% 100) ile üretilen köpük 5-80 µm arasında değişen boyutlarda gözeneğe sahipken, yer

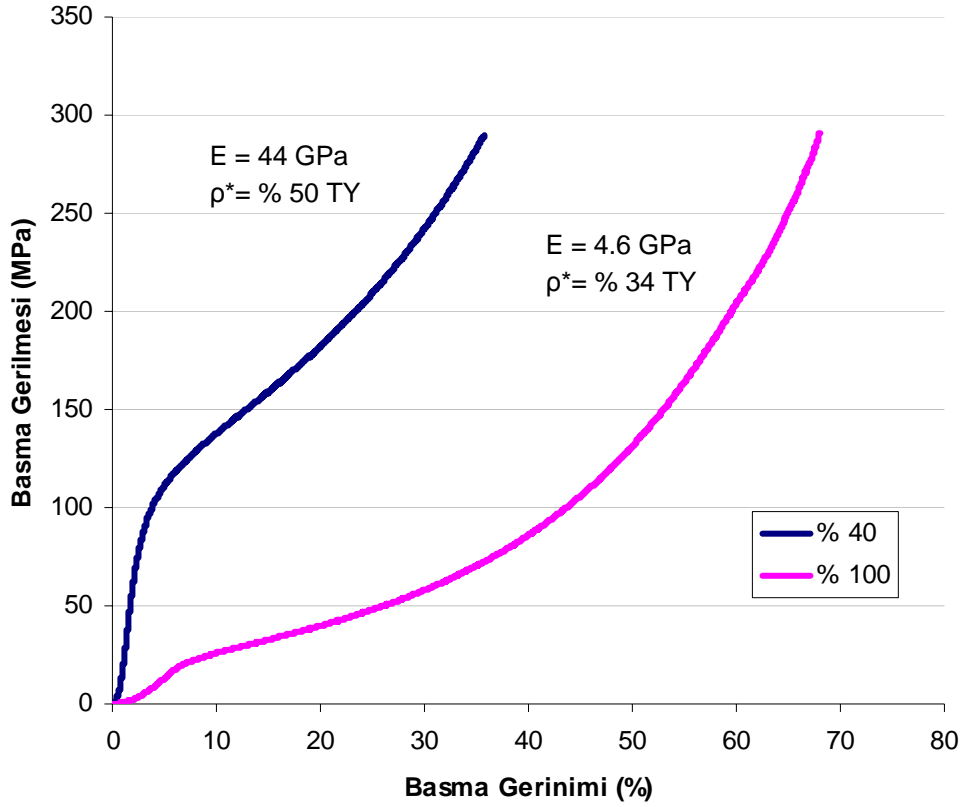
tutucu miktarı daha az (% 60) olan numune yaklaşık 8-40 μm arası boyutlarda gözeneğe sahiptir.



Şekil 6.42. Aynı koşullarda üretilmiş farklı miktarda yer tutucu ilave içeren köpüklerin gözenek boyutu ve dağılımı grafikleri.

6.4.2. Yer Tutucu Malzeme Miktarının Basma Davranışına Etkisi

Yer tutucu malzeme miktarı yoğunluğu önemli ölçüde etkilediğinden köpüklerin rijitliğini de etkilemektedir. Şekil 6.43'te görülen grafikte % 34 göreceli yoğunluğa sahip ince Ti tozunun ağırlığına oranla % 100 AHK içeren köpük oldukça sünek davrandığı görülürken daha az miktarda (% 40) ilave ile sinterlenmiş, göreceli yoğunluğu % 50 olan, köpüğün nispeten kırılkan olduğu açıkça görülmektedir.

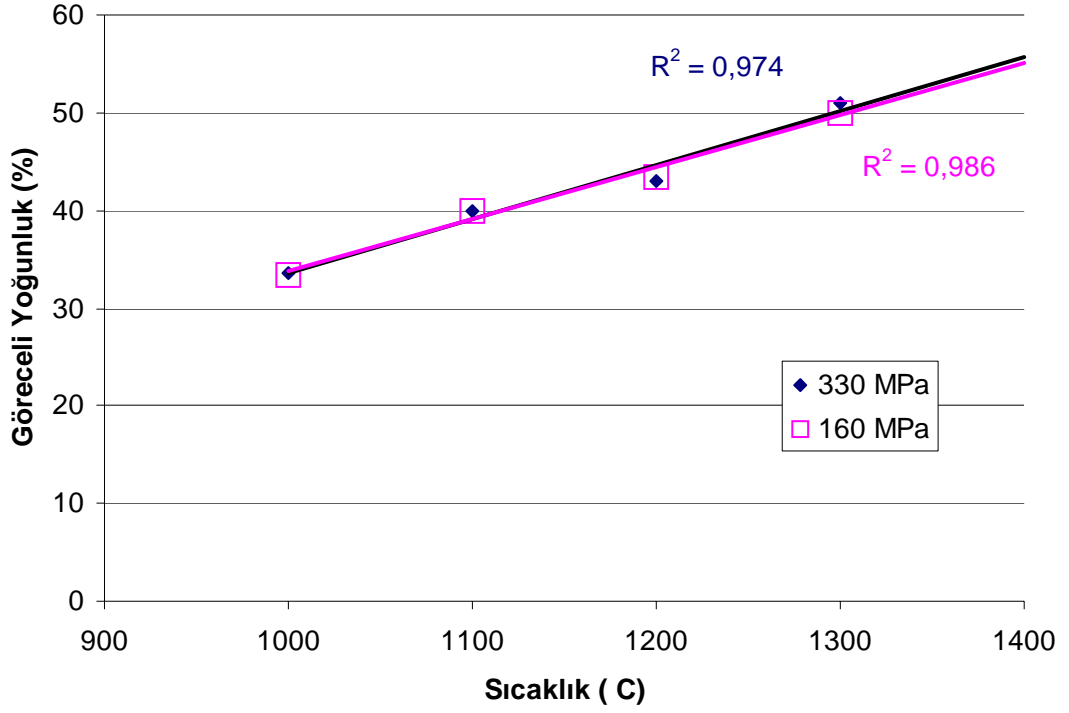


Şekil 6.43. İnce tozun ağırlığına oranla % 40 ve % 100 oranında AHK içeren ve 1000 °C’de sinterlenen numunelerin basma gerilme-gerinim grafiği.

6.5. Presleme Basıncı

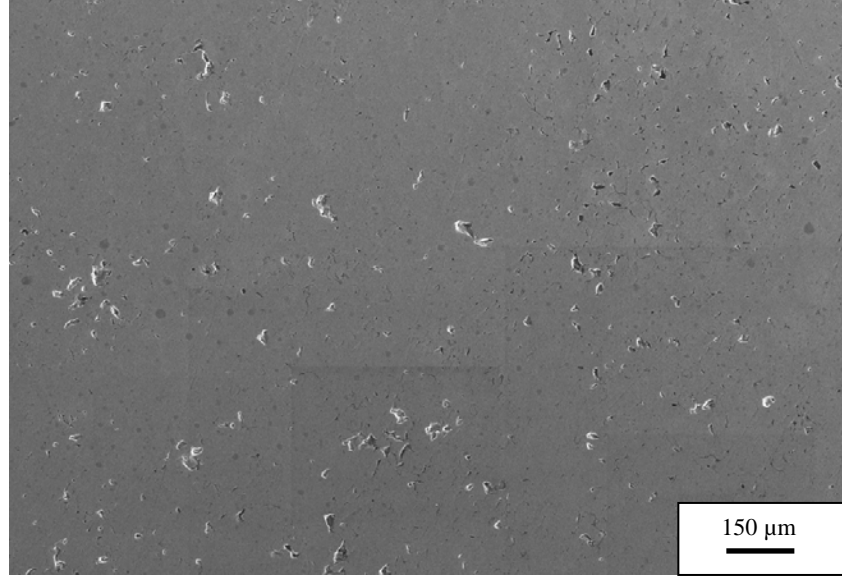
6.5.1. Presleme Basıncının Yoğunluk Ve Mikroyapı Üzerindeki Etkisi

Paketleme basıncının, Ti tozu ve yer tutucu ilave karışımının sinterleme sonrası yoğunluğu üzerindeki etkisinin araştırılması amacı ile bazı kompozisyonlar bu çalışmada standart tek yönlü pres basıncı olarak seçilen 330 MPa basıncın yanında bir de 160 MPa basınçla preslenmiştir. Üretilen köpüklerde sinterleme sıcaklığı ile yoğunluk arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacı ile çizilen grafikte yaş bünyenin preslenme basıncının sinterleme sonrası yoğunluk üzerinde ihmal edilebilir derecede az bir etkisi olduğu görülmüştür (Şekil 6.44).

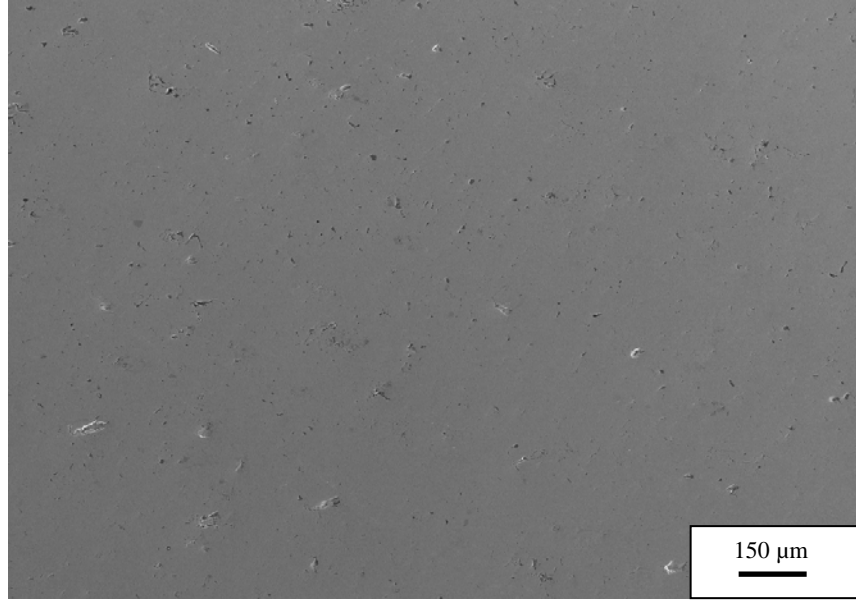


Şekil 6.44. İnce Ti tozunun ağırlığına oranla % 80 AHK ilavesi içeren köpüklerin sinterleme sıcaklığıyla göreceli yoğunluğu değişimi.

Şekil 6.40'daki sinterleme sıcaklığıyla yoğunluğundaki değişim gösterilen numunelerin SEM görüntüleri presleme basıncının düşük olduğu numunenin nispeten büyük gözenekler içerdiğini göstermektedir (Şekil 6.45). Ancak toplam gözenek miktarı değişmemektedir.



(a)



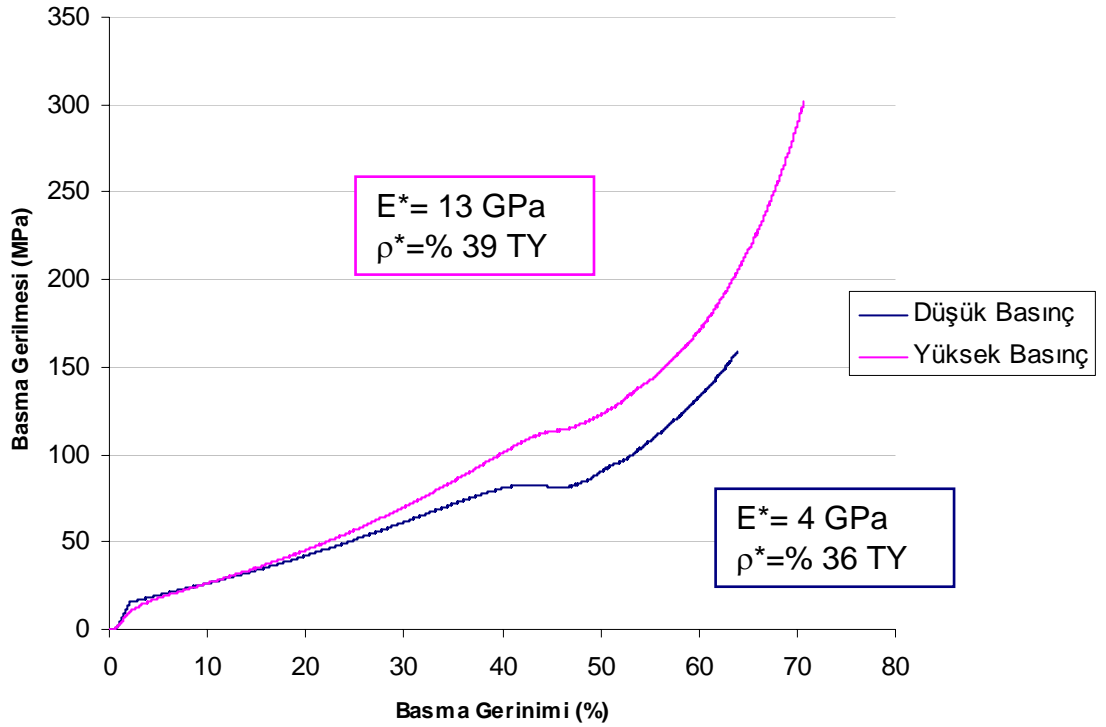
(b)

Şekil 6.45. Farklı presleme basınçlarında preslenmiş aynı cins (AHK) ve miktarda (% 60) ilave içeren 1100 °C’de sinterlenmiş Ti köpüklerin SEM-SEI görüntüleri. (a) 160 MPa, (b) 330 MPa.

6.5.2. Presleme Basıncının Basma Mukavemetine Etkisi

Ti tozu ve yer tutucu tozlardan oluşan karışımı paketlemek için tek yönlü preste uygulanan basınç yoğunluk üzerinde kayda değer bir etki göstermemesine rağmen elastisite modülünde etkin rol oynadığı gözlemlenmiştir.

Şekil 6.46'da yoğunluğu % 39 olan ve 330 MPa basınçla preslenmiş Ti köpük 4 GPa'lık bir elastik modüle sahipken % 36 yoğunluğa sahip olan ve 160 MPa basınçta preslenmiş Ti numunesinin elastisite modülü diğerinin 3 katından fazladır (13 GPa). Yüksek paketleme basıncı sinterlenmiş numunedeki boyun kalınlığını artırır [21]. Sinterlenmiş boyun kalınlığı ise son ürünün rijitliğini arttırdığından yüksek basınçla preslenmiş numunenin elastik modülünün yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur [21].

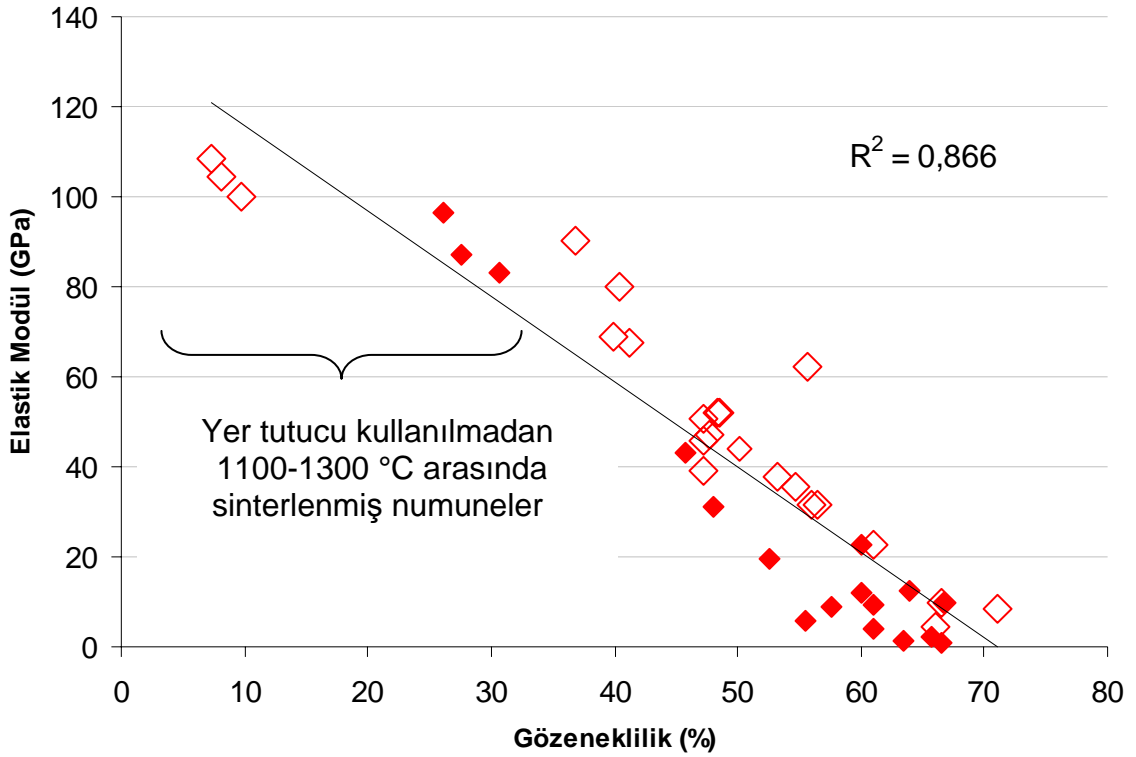


Şekil 6.46. Kaba Ti tozunun ağırlığına oranla % 60 AHK ilavesi içeren 330 ve 160 MPa basınçla preslenmiş paketlerin 1200 °C'de sinterlenmesi ile üretilen köpüklerin basma gerinim-gerilme grafiği.

6.6. Elastik Modül-Yoğunluk İlişkisi

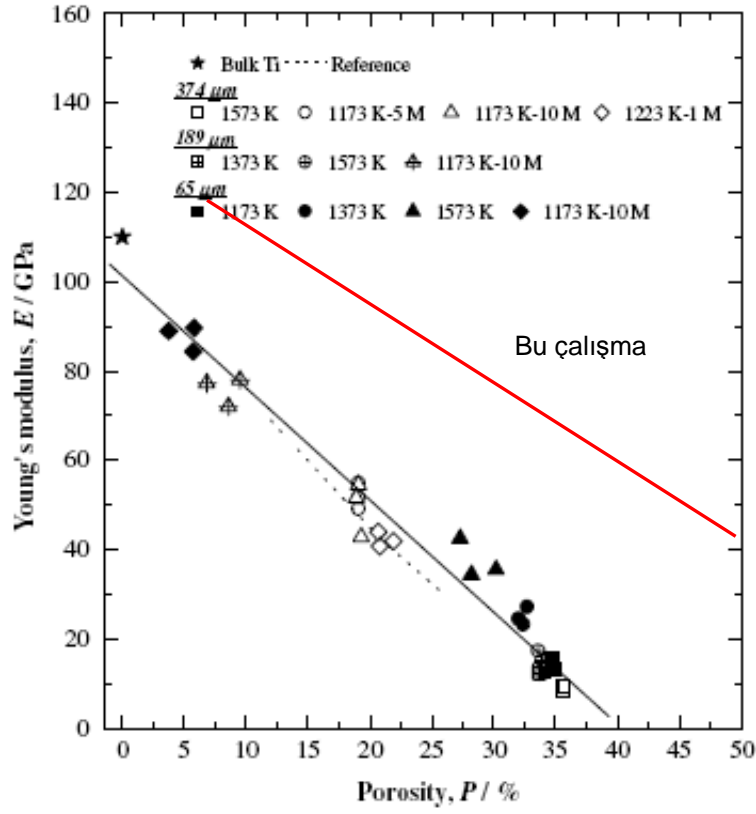
Farklı boyutta başlangıç tozları, yer tutucu miktarları ve sinterleme sıcaklıklarında üretilmiş numunelerin elastik modüllerine bakıldığında Ti köpüklerin rijitliğinin sadece yoğunluğa bağlı olmadığı, bir başka deyişle yoğunlukla elastik modülü değişiminin oldukça düzensiz olduğu görülmüştür (Şekil 6.47). Düzensizliğin sebebi her bir kompozisyon ve sinterleme sıcaklığı için yalnızca bir numuneye basma testi uygulanmış olmasıdır. Basma testleri en az 5 numunenin ortalaması alınarak değerlendirilmelidir [23].

Grafik incelendiğinde en yüksek elastik modül ve en düşük gözenekliliğin yer tutucu kullanılmadan üretilen numunelerle elde edildiği görülmektedir. Yer tutucu kullanımı durumunda ise sadece ince başlangıç tozu ile üretilen Ti köpükler (içi boş sembollerle gösterilen) 60 MPa'dan yüksek elastik modüle sahiptirler. Kaba Ti tozunun ağırlığına oranla % 40 AHK içeren ve 1300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenen köpükler 20 MPa'ın üzerine çıkabilmektedir. Aynı miktarda gözeneklilik içeren köpüklerden ince başlangıç tozuyla üretilen köpükler kaba tozlarla üretilene kıyasla daha yüksek elastik modüle sahip oldukları görülmektedir. Bu durum ince tozların daha küçük tanelerden oluşmasından (dolayısıyla daha fazla tane sınırı bulundurmasından) kaynaklanmaktadır [21].



Şekli 6.47. İnce ve kaba Ti tozları, farklı yer tutucu (AHK) miktarları ile 1000-1400 °C arasında sinterlenerek üretilmiş numunelerin gözeneklilik -elastik modülü ilişkisi. İçi boş semboller ince Ti tozu ile üretilen numunelerin verilerini göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar Oh ve arkadaşlarının [31] çalışması ile karşılaştırılmıştır. Oh ve arkadaşları, Ti köpükleri atomize edilmiş ve üç farklı boyuta (65 μm , 189 μm ve 374 μm) elenmiş ticari saflıkta Ti tozlarının vakum ortamında 10^{-3} Pa, 5 ve 10 MPa gibi üç farklı basınçla 900-1300 °C'ler arasında kısmi olarak sinterlenmesi ile elde etmişlerdir. Üretilen köpüklerin elastik modülleri elastik bölgede 1000 N'a kadar basma yükü uygulanarak ölçülmüştür. Elastik gerinim elektriksel dirençli gerinim ölçeği kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçlar Young Modülü-gözeneklilik grafiğiyle özetlenmiştir (Şekil 6.48).



Şekli 6.48. Oh ve arkadaşlarının [31] ürettikleri Ti köpüklerle yaptıkları basma testleri sonuçları. Basıncılı sinterleme uygulanan köpükler sıcaklık (K)-basıncı (M) ile gösterilmiştir.

Grafikler karşılaştırıldığında, bu tezde üretilen köpüklerin literatürde yer alan çalışmadaki benzer gözeneklilik miktarına sahip olan Ti köpüklerden daha yüksek elastik modüllere sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu farklılığın aşağıda sıralanan faktörlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir:

- Kısmi sinterleme yöntemi ile üretilen Ti köpüklerde gözenekler taneler arasında sinterleme sırasında oluşan boyun bölgesinde köşeli şekilde birikirler ve böyle bölgeler çatlak oluşumu ve ilerlemesine neden olan en önemli bölgelerdir [8]. Bu durum elastik modülünü de düşüren bir etken olabilir.
- Literatür çalışmasında kullanılan başlangıç Ti tozu boyutu bu tezde kullanılan toz boyutundan farklıdır. Yüksek elastik modül değerlerinin elde edildiği ince Ti tozunun boyutu ($d_{50} \approx 27.5 \mu\text{m}$)

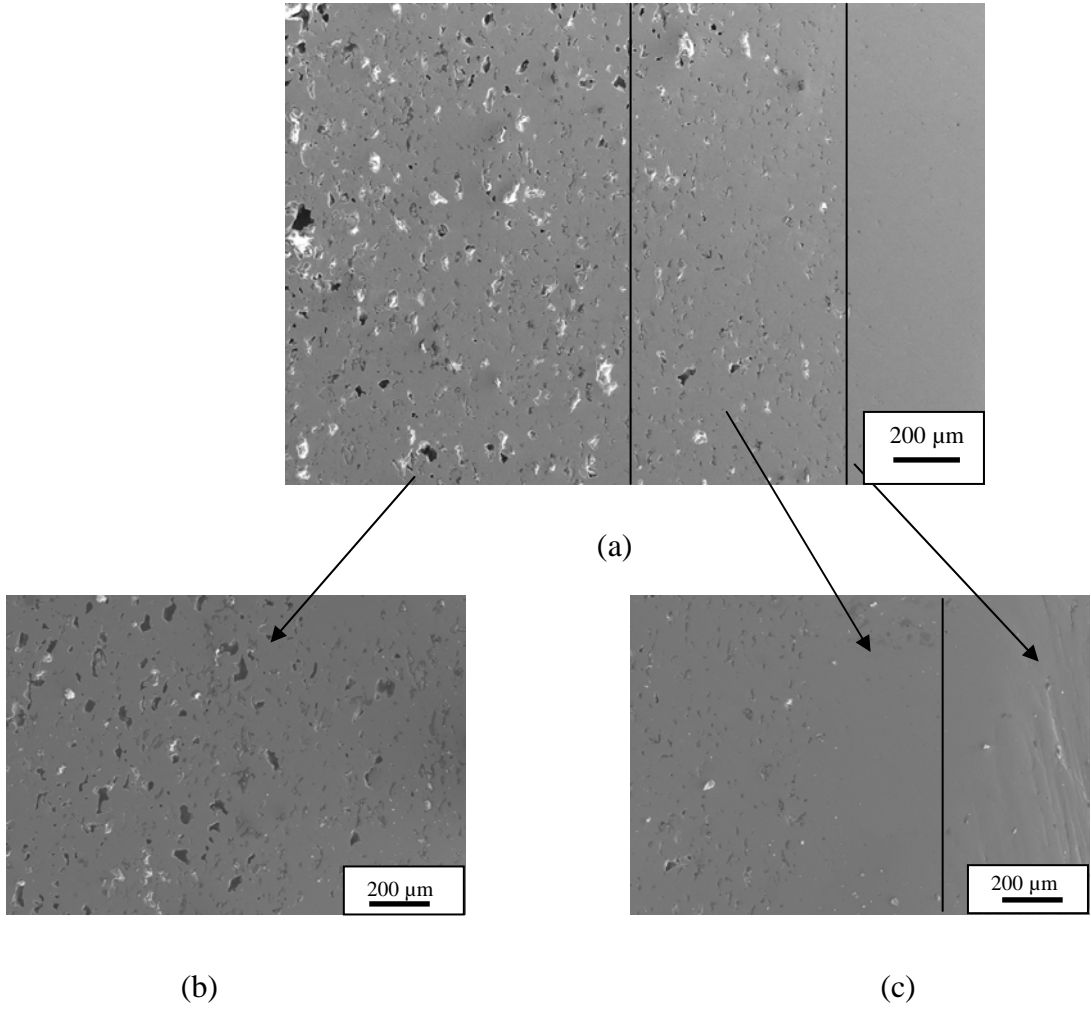
Oh ve arkadaşlarının kullandığı en ince toz boyutundan ($d_{50} = 65 \mu\text{m}$) da düşüktür. Nispeten yüksek gözenek miktarlarında elde edilen elastik modüller karşılaştırıldığında kullanılan toz boyutları arasındaki fark arttığından elastik modül farkı da artmakta olduğu görülür. Elastik modüller arasındaki farkın, iki çalışmanın ince tozlarla ($27.5 \mu\text{m}$ ve $65 \mu\text{m}$) elde edilen sonuçları karşılaştırıldığında azaldığı gözlemlenmektedir.

- Başlangıç toz boyutu Bölüm 6.2.2’de belirtildiği gibi elastik modül üzerinde oldukça etkin olduğundan kaba toz ($65 \mu\text{m}$, $189 \mu\text{m}$ ve $374 \mu\text{m}$) kullanan Oh ve arkadaşlarının çalışmasında elde edilen elastik modüllerin düşük olması beklenen bir sonuçtur.
- Oh ve arkadaşlarının çalışmasında elastik modül elektriksel dirençli gerinim ölçeği kullanılarak ölçüldüğünden daha hassas şekilde belirlenmiştir. Bu tezde uygulanan basma testinde elastik gerinim mekanik test cihazının çenelerindeki yer değiştirme mesafesi ile ölçülmüştür. Bu da hassasiyeti düşüren bir unsurdur.

6.7. Diğer Çalışmalar

Ti köpüklerin üretimi kapsamında ayrıca köpüklendirme yönteminden yola çıkılarak fonksiyonel aşamalı malzeme üretimi de denenmiştir. Toz paketleme işlemi, her bir katmanda boşluk oluşturucu ilave miktarı değiştirilerek aşamalı olarak yapılmış, sonuçta kesit boyunca farklı gözenek miktarına sahip bir numune üretilmiştir. Şekil 6.49 (a) fonksiyonel aşamalı Ti köpük malzemenin kesit boyunca SEM-SEI görüntüsünü göstermektedir. Ağırlıkça % 60 AHK içeren en gözenekli bölge Şekil 6.49 (b)’de gösterilirken, Şekil 6.49 (c) ağırlıkça % 30 AHK içeren ve hiç yer tutucu malzeme içermeyen bölgeleri içermektedir.

Mikroyapının bazı yerlerinde görülen beyaz bölgeler numune parlatmasının son aşamasında kullanılan $0.05 \mu\text{m}$ Al_2O_3 süspansiyonunun gözeneklerde sıkışması ve ultrasonik temizleyici ile temizleme işleminden sonra dahi gözeneklerden çıkamaması sonucu oluşmuştur. Bu durum, SEM incelemesi öncesi köpükler vakum altında kalıba alınarak gözeneklere polimer kalıp malzemesi doldurularak önlenabilir.



Şekil 6.49. Fonksiyonel aşamalı Ti köpük malzemenin SEM-SEI görüntüleri. (a) Köpük kesitinin 150 büyütme görüntüsü, (b) Ağırlıkça % 60 AHK içeren en gözenekli bölgenin 250 büyütme görüntüsü, (c) Ağırlıkça % 30 AHK içeren ve hiç yer tutucu malzeme içermeyen bölgelerin 250 büyütme görüntüsü.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen genel sonuçlar Bölüm 7.1’de, öneriler ise Bölüm 7.2’de verilmektedir.

7.1. Genel Sonuçlar

1. Yer tutucu kullanılarak sinterleme yöntemi ile % 30 - 70 arasında değişen oranlarda gözeneklilik ve 4 – 90 GPa arasında değişen elastik modülüne sahip titanyum köpükler üretilmiş ve karakterize edilmiştir.
2. Ti köpüklerin göreceli yoğunluk, içyapı özellikleri ve basma davranışı gibi özelliklerinin başlangıç toz boyutu, yer tutucu cinsi ve miktarı, sinterleme sıcaklığı gibi süreç parametreleri kullanılarak kontrol edilebildiği saptanmıştır.
3. Yer tutucu kullanılarak sinterleme yöntemiyle üretilen Ti köpüklerin göreceli yoğunluğu ve elastik modülü ince başlangıç Ti tozu kullanımı ve yüksek sinterleme sıcaklığı ile artmaktadır.
4. Yapılan termogravimetrik analizler sonucu organik yer tutuculardan AHK’ın 200 °C’nin altında bozunarak gaz halinde sistemi terk ettiği fakat ürenin ancak 635 °C’de ağırlığının tamamını kaybettiği saptanmıştır. Üre ile ilgili sonuç literatürle uyumsuzluk arz etmektedir.
5. Ürenin yer tutucu olarak kullanımının ısıtma hızına hassas olduğu tespit edilmiştir. Üre-Ti toz karışım peleti 2 °C/ dak. ile ısıtıldığında numunelere köpüklendirme sırasında dağılırken 0.5 °C/ dak. ile ısıtılan peletlerde sinterleme sağlanmış ve Ti köpük üretimi sağlanabilmiştir.
6. Kullanılan organik yer tutucular titanyum metaliyle reaksiyona girmektedir. Üre kullanımındaki reaksiyonlar numunelerin sinterlenemeyerek dağılmasına yol açarken AHK kullanımında meydana gelen reaksiyonlar Ti köpüğün yüzeyinde H, N ve C içeren ince bir tabaka oluşmasına sebep olmaktadır ve bu reaksiyonlar numunelerin sinterlenmesini engellemektedir.

7. Ancak metalik yer tutucu olarak kullanılan Mg, yüksek oksijen afinitesi nedeniyle organik yer tutucuların aksine titanyumun oksitlenmesini öneyici yönde etki yapmaktadır.
8. Organik yer tutucularla birlikte Mg kullanımı toz paketinin dağılmasını engellemektedir. AHK ile Mg'un birlikte kullanımı Ti köpüklerin safsızlık içermeden oluşmasını sağlarken üre ile Mg'un bir arada kullanımı TiN ve Ti'dan oluşan bir köpüğün meydana gelmesine sebep olmaktadır.
9. Yer tutucu kullanılarak sinterleme yönteminden yola çıkılarak fonksiyonel aşamalı malzeme üretimi de denenmiştir. Toz paketleme işlemi, her bir katmanda boşluk oluşturucu ilave miktarı değiştirilerek aşamalı olarak yapılmış, sonuçta kesit boyunca farklı gözenek miktarına sahip bir numune üretilmiştir.

7.1. Öneriler

1. Mg'un yer tutucu olarak kullanılması ile üretilen Ti köpüklerin basma mukavemeti testi yapılarak organik yer tutucu kullanımından farkı araştırılmalıdır.
2. Ti tozunun pahalılığı sebebiyle en az 5 numunenin ortalaması alınarak değerlendirilmesi gereken basma testleri her bir parametreden 1'er numune alınarak yapılmıştır. Numuneler çoğaltılarak basma testleri tekrarlanmalı ve test sonuçları 5 numunenin ortalaması alınarak değerlendirilmelidir.
3. Basma testlerinde bazı numuneler kırılırken bazı kompozisyonlarda mekanik test cihazının uyguladığı maksimum yük, numuneleri kırmaya (basma gerinim-gerilme grafiklerinin tamamlanmasına) yetmediğinden numunelerin çapı küçültülerek testler tekrarlanmalıdır.
4. Köpüklerin oksitlenmesini önlemek için köpüklendirme ve sinterleme inert atmosfer yerine vakum ortamında denenmeli, vakum atmosferinin kullanılan organik yer tutucuların sebep olduğu korozyonu azaltıp azaltmadığı incelenmelidir.

5. Kaba Ti tozundan üretilen numunelerde ısıtma hızı düşürülerek daha fazla miktarda yer tutucu kullanım olanağının yaratılıp yaratılmayacağı denenmelidir.
6. Metal tozu ile yer tutucu toz karışımının paketlenmesi farklı şekillendirme yöntemleri (soğuk izostatik pres, tek eksenli çift yönlü pres, vs.) ile denenmeli sonucun köpüğün mikroyapısal ve mekanik özelliklerine nasıl yansıdığı araştırılmalıdır.
7. Bu çalışmada bahsi geçen süreç parametrelerinin köpüklerin diğer mekanik özelliklerine (eğme mukavemeti, darbe emme kapasitesi vs.) olan etkisi araştırılmalıdır.
8. Titanyum köpüklerin basma testinde uygulanan gerinim hızına karşı hassas olup olmadığı farklı gerinme hızları uygulanarak sonuçlar karşılaştırılmak suretiyle araştırılmalıdır.
9. Farklı yer tutucular kullanılarak farklı sıcaklıklarda aşamalı köpüklendirme denenebilir ve bu köpüklendirme yönteminin içyapısal ve mekanik özelliklere olan etkileri incelenmelidir.
10. Üretilen Ti köpükler hidroksiapatit ile kaplanarak canlı vücudu ile uyumu test edilebilir.
11. Basma testlerinde kullanılan Instron mekanik test cihazının yük hücre kapasitesi yetersiz kaldığından köpüklerin plato bölgesi tespit edilememiştir. Basma numuneleri daha küçük çapta üretilerek test esnasında kırılmaları sağlanarak basma gerilme-gerinim grafikleri tamamlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] DEGISCHER, H.-P. ve KRISZT, B., *Handbook of Cellular Metals, Production, Processing and Applications*, Wiley-VCH, ISBN **3-527-29320-5**, (2002).
- [2] BANHART, J., ‘*Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*’, *Progress in Materials Science*, **46**, 559-632, (2001).
- [3] GIBSON, L. J. ve ASHBY, M.F., *Cellular Solids*, Second Edition, Cambridge Solid State Science Series, ISBN **0-521-49560-1**, (1997).
- [4] SHARAFAT, S., GHONIEM, N., YING, A., SAWAN, M., WILLIAMS ve B., BABCOCK, J., *Ceramic Foams: Inspiring new solid breeder materials*, 12. International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, September 16-17, (2004).
- [5] QUEHEILLALT, D.T., KATSUMURA, Y. ve WADLEY, H.N.G., *Synthesis of stochastic open cell Ni-based foams*, *Scripta Materialia* **50**, 313–317, (2004).
- [6] EVANS, A. G., HUTCHINSON, J. W. ve ASHBY, M. F., *Cellular metals*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **3**, 288-302 (1998).
- [7] BRAM, M. ve STILLER, C., *High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts*, *Advanced Engineering Materials*, **2**, (2000).
- [8] DUNAND, D. C., *Processing of titanium foams*, *Advanced Engineering Materials*, **6**, (2004).
- [9] CHEVRETON, M., EYRAUD, C., PLURIEN, P., THOMAS, G., DANAYROLLE, C. ve MASSIGNON, D., *Process for manufacturing compact or fine-pored metallic compositions from particulate metals*, GB **889,427**, (1967).
- [10] MARTIN, R.L., *Integral porous-core metal bodies and in situ method of manufacture thereof*, US **5,564,064** (1996).

- [11] JAECKEL, M., *Process for the production of metallic, in particular spherical, lightweight elements and for the production of mouldings with inclusion of such lightweight elements, and lightweight elements and mouldings produced by such processes*, DE **3,210,770** (1990).
- [12] MARKAKI, A.E. ve CLYNE, T.W., *Characterisation of impact response of metallic foam/ceramic laminate*, Materials Science and Technology, July-August, **16**, 785-791, (2000).
- [13] YU, J.L., LI, J.R. ve HU, S.S., *Strain-rate effect and micro-structural optimization of cellular metals*, Mechanics of Materials, (2005).
- [14] KADAR, CS., KENESEI, P., LENDVAI, J. ve RAJKOVITS, ZS., *Energy absorption properties of metal foams*, VI. évfolyam 1. szám, **6**, January, (2005).
- [15] DAXNER, T., BÖHM, H.J. ve RAMMERSTORFER, H.G., *Mesoscopic simulation of inhomogeneous metallic foams with respect to energy absorption*, Computational Materials Science, **16**, 61-69, (1999).
- [16] YU, C-J., CLAAR, T.D. ve EIFERT, H.H., *Use of metal foams in armor systems*, US **6,698,331** (2004).
- [17] KOZA, E., LEONOWICZ, M., WOJCIECHOWSKI, S. ve SIMANCIK, F., *Compression strength of aluminium foams*, Materials Letters, **58**, 132-135, (2003).
- [18] FUSHENG, H., JIANNING, W., HEFA, C. ve JUNCHANG, G., *Effect of process parameters and alloy compositions on the pore structure of foamed aluminum*, Journal of Materials Processing and Technology, **138**, 505-507, (2003).
- [19] PAPADOPOULOS, D.P., KONSTANTINIDIS, I.CH., PAPANASTASIOU, N., SKOLIANOS, S., LEFAKIS, H. ve TSIPAS, D.N., *Mechanical properties of Al foams*, Materials Letters, **58**, 2574-2578, (2004).
- [20] DAVIS, N. G., *Enhancement of solid-state foaming of titanium by transformation superplasticity*, Doktora Tezi, Northwestern University, Illinois, ABD, Aralık, (2002).

- [21] GERMAN, R.M. *Powder Metallurgy Science*, The Pennsylvania State University Second Edition, 308-309, (1984).
- [22] KUHN, H.A. ve MEDLIN, D., ASM Handbook, Mechanical Testing and Evaluation, **8**, 143-147, (2000).
- [23] Standard methods of compression testing of metallic materials at room temperature, E 9 – 81, ASTM Standards, 176-188, (1981).
- [24] <http://www.titaniuminfogroup.co.uk/>
- [25] *Metals Handbook*, Vol. 2, Tenth Edition, Properties and Selection: Non-Ferrous Alloys and Special Purpose Materials, ASM International Materials Park, OH, (1990).
- [26] PANIGRAHI, B.B., GODKHINDI, M. M., DAS, K., MUKUNDA P. G. ve RAMAKRISHNAN, P., *Sintering kinetics of micrometric titanium powder*, Materials Science and Engineering, A, **396**, 255-262, (2005).
- [27] VAN WYLEN, G. J. ve SONNTAG, R. E., *Fundamental of Classical Thermodynamics*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, (1986).
- [28] CES Cambridge Engineering Selector, Version 4.6, Copyright Granta Design Limited, (2005).
- [29] *Crystal Chemistry And Structure Of Materials Lecture Notes*, The State University of New Jersey Rutgers, Materials Science and Engineering Department, (2005).
- [30] BROUMAS, A.P., DEGNAN, N. M. ve MEIER, M.L., *Oxygen diffuse into titanium*, Proceedings of the 2003 American Society for Engineering Education Annual Conference and Exposition, (2003).
- [31] OH, I-H., NOMURA, N., MASAHASHI, N. ve HANADA, S., *Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering*, Scripta Materialia, **49**, 1197-1202, (2003).
- [32] SPOERKE, E.D., MURRAY, N.G., LI, H., BRINSON, L.C., DUNAND, D.C. ve STUPP, S.I., *A bioactive titanium scaffold for bone repair*, Acta Biomaterialia, **I**, 523-533, (2005).
- [33] AN, Y.B. ve LEE, W.H., *Synthesis of porous titanium implants by environmental-electro-discharge-sintering process*, Materials Chemistry and Physics, **95**, 242–247, (2006).

- [34] TAKEMOTO, M., FUJIBAYASHI, S., NEO, M., SUZUKI, J., KOKUBO ve T., NAKAMURA, T., *Mechanical properties and osteoconductivity of porous bioactive titanium. Biomaterials*, **26 (30)**, 6014-6023, (2005).
- [35] MURRAY, N. G.D. ve DUNAND, D.C., *Effect of thermal history on the superplastic expansion of argon-filled pores in titanium: Part I kinetics and microstructure*, Acta Materialia, **52(8)**, 2269-2278, (2004).
- [36] CIRINCIONE, R., ANDERSON, R., ZHOU, J., MUMM, D.ve SOBOYEJO, W.O., *Processing and properties of lightweight cellular metals and structures*, TMS, Warrandale, **189**, (2002).
- [37] THIEME, M., WIETERS, K.-P. BERGNER, F., SCHARNWEBER, D., WORCH, H., NDOP, J., KIM, T. J. ve GRILL, W., *Titanium powder sintering for preparation of a porous FGM destined as a skeletal replacement implant*, Materials Science Forum, **308-311**, 374-380, (1999).
- [38] MURRAY,G.A. ve SEMPLE, J.C., *Transfer of tensile loads from a prosthesis to bone using porous titanium*, Journal of Bone Joint Surg Br., **63-B(1)**,138-141, (1981).
- [39] SYPECK, D.J., PARRISH, P.A. ve HAYDEN, H.N.G., *Porous and cellular materials for structural applications*, MRS, Pittsburgh, **205**, (1998).
- [40] GUO, Z.X., JEE, C.S.Y. ve OZGUVEN, N., *Novel polymer-metal based method for open cell metal foams production*, Materials Science and Technology, 776-780 (2000).
- [41] KOSTOROV, A.G. ve AGAYAN, S.M., *Determining the quality of baking of porous titanium to porosity-free*, Sov. Powder Metallurgy Metal Ceramic, **29**, 804, (1990).
- [42] WEN, C. E., MABUCHI, M., YAMADA, Y., SHIMOJIMA, K., CHINO, Y. ve ASAHINA, T., *Processing of biocompatible porous Ti and Mg*, Scripta Materialia, **45**, 1147-1153, (2001).
- [43] http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_bicarbonate

- [44] MCCUTCHEONA, J.R., MCGINNISB, R.L. ve ELIMELECHA, M., *A Novel Ammonia-Carbon Dioxide Forward (Direct) Osmosis Desalination Process*, *Desalination*, **174**, 1–11, (2005).
- [45] The European Fertilizer Manufacturers Association (EFMA), *Production Of Urea and Urea Ammonium Nitrate, 2. Description of Urea Production Processes*, **Booklet No 5 of 8**, (1997).
- [46] CHEN, J.P. ve ISA, K., *Thermal decomposition of urea and urea derivatives bu simultaneous TG/(DTA)/MS*, *J. Mass. Spectrom. Soc. Jp.*, **46 (4)**, 229-303, (1998).
- [47] GASKEL, D.R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, 2nd Ed., ISBN **1-56032-432-5**, Tylor and Francis, (1995).
- [48] GIBSON, L. J., *Biomechanics of cellular solids*, *Journal of Biomechanics*, **38**, 377-399, (2005).
- [49] Ammonium bicarbonate material safety data sheet, MSDS no: A5616.
- [50] Urea material safety data sheet, MSDS no: U4725.
- [51] RAMAMURTY, U. ve PAUL, A., *Variability in mechanical properties of a metal foam*, *Acta Materialia*, **52**, 869-876, (2004).
- [52] WEN, C.E., YAMADA, Y., SHIMOJIMA, K., CHINO, Y., HOSOKAWA, H. ve MABUCHI, M., *Compressibility of porous magnesium foam: dependency on porosity and pore size*, *Materials Letters*, (**58**), 357-360, (2004).
- [53] THELEN, S., BARTHELAT, F. ve BRINSON, L.C., *Mechanics considerations for microporous titanium as an orthopedic implant material*, Wiley InterScience, 601-610, (2004).