

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİTANYUM TALAŞINDAN TİTANYUM KARBÜR ÜRETİMİ VE SERT  
METAL ÜRETİMİNDE KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Dilek DUMAN**

**Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Müh.**

**Programı : Malzeme Mühendisliği**

**OCAK 2010**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİTANYUM TALAŞINDAN TİTANYUM KARBÜR ÜRETİMİ VE SERT  
METAL ÜRETİMİNDE KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Dilek DUMAN**  
**(506071404)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Aralık 2009**  
**Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU (İTÜ)**  
**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI (İTÜ)**  
**Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)**

**OCAK 2010**



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince, değerli fikirleri ve deneyimleri ile her türlü desteğini eksik etmeyerek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan tez danışman hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na, gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimim sırasında derslerine zevkle girdiğim, tüm bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI, Yrd. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım boyunca laboratuvarlarında çalışma imkanı sunan sayın hocalarım Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU ve Prof. Dr. Süheyla AYDIN' a, kullandığım metal tozlarının tedarikinde yardımcı olan Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e ve her türlü cihazın kullanımı konusunda bana yardımcı olan Araş. Gör. Hasan GÖKÇE' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım için fikir paylaşımında bulunan, numunelerimin hazırlanması ve deneylerimin yürütülmesinde yoğun emek harcayan sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Onur MEYDANOĞLU, Araş. Gör. Mert GÜNYÜZ, Rıza KARADAŞ ve Aziz GENÇ' e çok teşekkür ederim.

Tezimin yazım aşamasında fikirleri ile bana yol gösteren sevgili dostlarım A. Simay ALPYILDIZ ve İrem YENİÇERİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Yaptığım çalışmada gerek deneysel gerekse manevi açıdan bana destek olmak için sonsuz bir çaba gösteren sevgili arkadaşım Burak KARADUMAN'a gösterdiği yardımseverlik ve dostluğu için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımda çok önemli bir yeri olan Araş. Gör. Maden Yüksek Mühendisi Ozan BAYRAM'a her daim varlığını hissettirdiği, tükenmeyen sabrı ve içtenliği için sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak beni bugünlere getiren, tüm eğitim yaşantımda bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Nurten DUMAN ve babam Durmuş Ali DUMAN' a binlerce kez teşekkür ederim.

Ocak 2010

Dilek DUMAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                           |      |
|---------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                                | iii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                         | v    |
| KISALTMALAR .....                                                         | vii  |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                      | ix   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                        | xi   |
| ÖZET.....                                                                 | xiii |
| SUMMARY .....                                                             | xv   |
| 1. GİRİŞ .....                                                            | 1    |
| 2. TİTANYUM .....                                                         | 3    |
| 2.1 Titanyumun temel özellikleri .....                                    | 3    |
| 2.2 Titanyumun üretimi .....                                              | 5    |
| 2.2.1 Dünya'daki rezervler.....                                           | 5    |
| 2.2.2 Türkiye'deki rezervler.....                                         | 5    |
| 2.3 Titanyumun kullanımı .....                                            | 6    |
| 2.3.1 Kullanım alanları.....                                              | 6    |
| 2.3.2 Kullanım miktarları.....                                            | 7    |
| 2.3.3 Endüstriyel atık olarak titanyum .....                              | 7    |
| 3. GRAFİT .....                                                           | 9    |
| 3.1 Grafitin kullanım alanları .....                                      | 9    |
| 4. TİTANYUM KARBÜR.....                                                   | 11   |
| 4.1 Titanyum karbürün özellikleri.....                                    | 12   |
| 4.2 TiC' ün kullanım alanları .....                                       | 12   |
| 4.3 TiC üretim yöntemleri .....                                           | 13   |
| 4.3.1 Karbotermal redüksiyon.....                                         | 13   |
| 4.3.2 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) .....                               | 14   |
| 4.3.3 Doğrudan karbürizasyon .....                                        | 15   |
| 4.3.4 Kendiliğinden gerçekleşen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) .....       | 16   |
| 4.3.5 Mekanik alaşımlama (MA) .....                                       | 17   |
| 5. SERT METALLER .....                                                    | 19   |
| 5.1 Sert metallerin özellikleri .....                                     | 19   |
| 5.2 Tungsten karbür – Kobalt (WC – Co) sert metalleri ve TiC ilavesi..... | 20   |
| 5.3 Sert metal üretimi .....                                              | 21   |
| 5.3.1 Sert metal tozlarının hazırlanması.....                             | 22   |
| 5.3.2 Tozların şekillendirilmesi .....                                    | 23   |
| 5.3.3 Sert metallerin sinterlenmesi.....                                  | 24   |
| 5.3.3.1 Polimer Yakma .....                                               | 25   |
| 5.3.3.2 Katı hal sinterlemesi .....                                       | 25   |
| 5.3.3.3 Sıvı faz sinterlemesi .....                                       | 26   |
| 5.4 Sert metallerin kullanım alanları .....                               | 28   |
| 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....                                               | 31   |
| 6.1 TiC üretimi aşamaları .....                                           | 31   |

|           |                                                              |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 6.1.1     | Deney numunelerinin hazırlanması.....                        | 31        |
| 6.1.2     | Presleme .....                                               | 32        |
| 6.1.3     | Sinterleme.....                                              | 32        |
| 6.1.4     | Sinterlenmiş Numunelerin Öğütülmesi ve Karakterizasyonu..... | 33        |
| 6.2       | Sert metal üretimi aşamaları .....                           | 34        |
| 6.2.1     | Deney numunelerinin hazırlanması.....                        | 34        |
| 6.2.1.1   | Pres ve sinterlemeöncesi bağlayıcı miktar tayini             | 35        |
| 6.2.1.2   | Mekanik alaşımlama                                           | 35        |
| 6.2.1.3   | Presleme                                                     | 36        |
| 6.2.1.4   | Sinterleme                                                   | 36        |
| 6.2.2     | Deney Numunelerinin Karakterizasyonu .....                   | 37        |
| 6.2.2.1   | Yoğunluk ölçümü                                              | 37        |
| 6.2.2.2   | Mikroyapı ve faz karakterizasyonu                            | 38        |
| 6.2.2.3   | Sertlik ölçümü                                               | 38        |
| 6.2.2.4   | Aşınma deneyi                                                | 39        |
| <b>7.</b> | <b>DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>                    | <b>41</b> |
| 7.1       | TiC Üretimi Sonuçları .....                                  | 41        |
| 7.1.1     | XRD Analizi Sonuçları .....                                  | 41        |
| 7.1.2     | TiC üretiminin ekonomik değerlendirmesi .....                | 45        |
| 7.2       | Sert metal üretimi sonuçları.....                            | 45        |
| 7.2.1     | Üretim detayları ve görsel sonuçlar .....                    | 47        |
| 7.2.2     | Yoğunluk Değerleri.....                                      | 50        |
| 7.2.3     | Sertlik Değerleri .....                                      | 51        |
| 7.2.4     | Aşınma değerleri .....                                       | 51        |
| <b>8.</b> | <b>SONUÇLAR .....</b>                                        | <b>55</b> |
|           | <b>KAYNAKLAR.....</b>                                        | <b>57</b> |
|           | <b>EKLER.....</b>                                            | <b>61</b> |
|           | <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                         | <b>71</b> |

## **KISALTMALAR**

|            |                                                     |
|------------|-----------------------------------------------------|
| <b>SPH</b> | : Sıkı Paket Hegzagonal                             |
| <b>HMK</b> | : Hacim Merkez Kübik                                |
| <b>YMK</b> | : Yüzey Merkez Kübik                                |
| <b>CVD</b> | : Kimyasal Buhar Biriktirme                         |
| <b>MA</b>  | : Mekanik Alaşımlama                                |
| <b>XRD</b> | : X-Işını Difraksiyonu                              |
| <b>KK</b>  | : Kuru Karıştırma                                   |
| <b>SEM</b> | : Taramalı Elektron Mikroskobu                      |
| <b>HV</b>  | : Vickers Mikrosertlik                              |
| <b>ISO</b> | : Uluslararası Standartlar Örgütü                   |
| <b>SHS</b> | : Kendiliğinden Gerçekleşen Yüksek Sıcaklık Sentezi |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1 : Titanyum‘ un genel özellikleri .....                                                | 4  |
| Çizelge 2.2 : Titanyum metalinin kalite sınıflandırması. ....                                     | 5  |
| Çizelge 2.3 : Dünya‘daki titanyum rezervleri .....                                                | 6  |
| Çizelge 2.4 : Ti kullanım alanlarının yıllık büyüme oranları .....                                | 8  |
| Çizelge 2.5 : Ti talaş ve TiC toz fiyatları .....                                                 | 8  |
| Çizelge 4.1 : Titanyum Karbürün özellikleri .....                                                 | 12 |
| Çizelge 5.1 : WC tabanlı bazı sert metallerin özellikleri.....                                    | 20 |
| Çizelge 5.2 : WC-CO-(TiC/Ta(Nb)C) sert metallerinin fiziksel özellikleri.....                     | 22 |
| Çizelge5.3 : Sinterlenebilirliği ve mikro yapıyı etkileyen değişkenler .....                      | 25 |
| Çizelge 7.1 : Yoğunluk Değerleri.....                                                             | 51 |
| Çizelge 7.2 : Tüm Üretilmiş Numunelerin Ortalama Sertlik Değerleri .....                          | 52 |
| Çizelge 7.3 : 4. ve 5. basamak numunelerine ait yük – ortalama sürtünme katsayı<br>değerleri..... | 53 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 2.1: Titanyumun sıkı paket hekzagonal ve hacim merkezli kübik kristal yapıları .....                                             | 4   |
| Şekil 2.2 : Ti üretiminin tüketim dallarına göre dağılımı .....                                                                        | 7   |
| Şekil 4.1 : TiC kristal yapısı .....                                                                                                   | 11  |
| Şekil 4.2 : C içeriğine göre TiC latis parametresindeki değişim .....                                                                  | 11  |
| Şekil 4.3 : Ti-C faz diyagramı .....                                                                                                   | 115 |
| Şekil 4.4 : TiC aşındırıcılarının yanma sentezi için tasarlanan reaktör .....                                                          | 16  |
| Şekil 4.5 : Mekanik alaşımlama yöntemi .....                                                                                           | 17  |
| Şekil 5.1 : Sert metallerin üretim prosesi .....                                                                                       | 21  |
| Şekil 5.2 : Parçacıklar arası boyun oluşumu .....                                                                                      | 24  |
| Şekil 5.3 : Farklı sinterleme mekanizmalarının örnekleri .....                                                                         | 26  |
| Şekil 5.4 : Gevşek toz ile başlayan ve sinterlemenin değişik aşamalarını gösteren çizimler .....                                       | 27  |
| Şekil 5.5 : İki toz karışımı kullanılarak sıvı faz sinterlemesinin kavramsal aşamaları .....                                           | 28  |
| Şekil 5.6 : Sert metal üretiminde kullanılan sinter çevrimi. ....                                                                      | 29  |
| Şekil 6.1 : (a) Öğütme öncesi talaşlar (b) Öğütme sonrası talaşlar .....                                                               | 31  |
| Şekil 6.2 : Hidromode Hidrolik Tek Eksenli Pres Makinesi .....                                                                         | 32  |
| Şekil 6.3 : Nabertherm Atmosfer Kontrollü Fırın .....                                                                                  | 33  |
| Şekil 6.4 : (a) Retsch <sup>TM</sup> MM400 Mekanik Öğütme Cihazı (b) GBC MMA 027 Model X-Işını Difraksiyonu Cihazı .....               | 33  |
| Şekil 6.5 : (a) 8000D SPEX <sup>TM</sup> yüksek enerjili bilyalı öğütücü, (b) Kapalı Ortam Kutusu. ....                                | 35  |
| Şekil 6.6 : (a) Protherm tüp fırın (b) UNITHERM <sup>TM</sup> 1161V Yüksek Sıcaklık Dilatometresi .....                                | 36  |
| Şekil 6.7 : 1. sinter rejimi .....                                                                                                     | 37  |
| Şekil 6.8 : 2. sinter rejimi .....                                                                                                     | 37  |
| Şekil 6.9: Precisa <sup>TM</sup> XB220A Tartım Cihazı .....                                                                            | 38  |
| Şekil 6.10 : Hitachi TM-1000 SEM Taramalı Elektron Mikroskobu .....                                                                    | 38  |
| Şekil 6.11 : Shimadzu HVM-2 Mikro Sertlik Cihazı .....                                                                                 | 39  |
| Şekil 6.12 : Tribotester Aşınma Cihazı .....                                                                                           | 39  |
| Şekil 7.1 : 1450°C' de (a) 1 saat (b) 2 saat (c) 3 saat sinterleme işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analiz sonuçları .....        | 42  |
| Şekil 7.2 : Ağ. %83-84-85-86-88 Ti içeren ve 1450°C' de 3 saat sinter işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analizi sonuçları .....    | 43  |
| Şekil 7.3 : Ağ. %82-83-84-85-86-88 Ti içeren ve 1500°C' de 3 saat sinter işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analizi sonuçları ..... | 44  |
| Şekil 7.4 : Ağ. %82-83-84 Ti içeren ve 1550°C' de 3 saat sinter işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analizi sonuçları .....          | 44  |
| Şekil 7.5: Laboratuvar koşullarında üretilen nihai TiC tozunun partikül tane boyutu dağılımı .....                                     | 45  |
| Şekil 7.6 : Laboratuvar koşullarında üretilen TiC tozunun üretim maliyetleri .....                                                     | 46  |

|                                                                                                                                                        |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Şekil 7.7 :</b> 1. Basamakta üretilen numunelerin mikroyapı ve SEM fotoğrafları .....                                                               | 47   |
| <b>Şekil 7.8 :</b> 2. Basamakta üretilen numunelerin mikroyapı ve SEM fotoğrafları .....                                                               | 48   |
| <b>Şekil 7.9 :</b> 3. Basamakta üretilen numunelerin mikroyapı ve SEM fotoğrafları .....                                                               | 48   |
| <b>Şekil 7.10 :</b> 4. Basamakta üretilen numunelerin mikroyapı ve SEM fotoğrafları .....                                                              | 49   |
| <b>Şekil 7.11 :</b> 5. Basamakta üretilen numunelerin mikro yapı ve SEM fotoğrafları ....                                                              | 50   |
| <b>Şekil A.1 :</b> TiC tozu üretim aşamaları .....                                                                                                     | 5062 |
| <b>Şekil A.2 :</b> Sert metal üretim aşamaları .....                                                                                                   | 63   |
| <b>Şekil A.3 :</b> Üretilen sert metal numunelerinin farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş SEM görüntüleri .....                                        | 64   |
| <b>Şekil A.4 :</b> Optimum koşullarda üretilen TiC tozunun XRD analiz sonucu.....                                                                      | 67   |
| <b>Şekil A.5 :</b> 9 saat MA uygulanmış, ticari TiC içeren numunenin (a) 5N (b) 7N yük altındaki sürtünme katsayısı grafiği .....                      | 68   |
| <b>Şekil A.6 :</b> 12 saat MA uygulanmış, lab. koşullarında üretilen TiC içeren numunenin (a) 5N (b) 7N yük altındaki sürtünme katsayısı grafiği ..... | 69   |

# **TİTANYUM TALAŞINDAN TİTANYUM KARBÜR ÜRETİMİ VE SERT METAL ÜRETİMİNDE KULLANIMI**

## **ÖZET**

Son zamanlarda çevresel ve ekonomik faktörlerden dolayı ikincil hammadde kullanımı ve yeni geliştirilen geri dönüşüm teknolojileri, üzerinde en çok çalışılan konular arasında yer almaktadır. Sanayinin hızlanması ve dünyadaki azalan maden rezervleri sebebiyle atık miktarı gün geçtikçe artmakta ve atık hurdalar ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada Grade 4 titanyumun talaşlı işlenmesi sırasında açığa çıkan titanyum talaşlarına, geri dönüşümünü sağlamak ve kullanılabilirliğini arttırmak amacıyla grafit ilavesi yapılarak sinterleme metoduyla yüksek sertlik ve ergime noktasına, düşük yoğunluğa sahip, yüksek sıcaklık ve korozyon ortamlara dayanıklı bir malzeme olan titanyum karbür üretimi araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda optimum talaş grafit karışım oranı ve sinter rejimi belirlenmiştir. Laboratuvar koşullarında üretilen titanyum karbür tozları kullanılarak ağ. %78WC-16TiC-6Co kompozisyonundaki sert metal toz karışımı hazırlanmış ve sert metal üretimi için gereken parametreler araştırılmıştır. Hazırlanan numuneler son olarak ticari TiC tozu kullanılarak aynı şartlarda üretilen sert metal numuneleri ile sertlik, yoğunluk, aşınma değerleri ve mikro yapı görüntüleri olarak karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda titanyum talaşından başlayarak sinterleme metodu ile titanyum karbür üretilebileceği ve bu titanyum karbürün sert metal üretiminde başarılı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.



## **PRODUCTION OF TITANIUM CARBIDE POWDER FROM TITANIUM SCRAP AND ITS UTILIZATION IN HARD METAL PRODUCTION**

### **SUMMARY**

Recently, the use of secondary raw materials in production and development of new recycling processes are becoming attractive issues. Development of the industry and reduction of primary material sources are the main reasons for the re-use of secondary raw materials.

In this study, production of titanium carbide, which has high stiffness and melting point, low density and resistance to high temperature and corrosive environment, starting from the machining chips of Grade 4 titanium has been investigated. For this purpose graphite powders were added to the chips, which were grided to size of about 2-3 mm. After pressing, the compacted mixtures of titanium and graphite were sintered at different regimes. As the result of the studies, optimum composition and sintering regime were determined for production of titanium carbide. Additionally, the utilization of this titanium carbide in fabrication of a hard metal having nominal composition of 78WC-16TiC-6Co has been investigated. Finally it is concluded that, titanium carbide produced from titanium chips via sintering method can successfully be used in fabrication of hard metals.



## 1. GİRİŞ

Günümüzde yoğun şekilde kullanılan ve araştırma konusu olan malzemeler, ileri teknoloji malzemeleri olarak adlandırılmaktadırlar. Yüksek mukavemet, rijitlik ve sertlik, aşınmaya, kimyasal etkilere ve yüksek sıcaklığa dayanıklılık, boyutlarda kararlılık gibi üstün özellikleri sebebiyle özellikle uçak ve uzay endüstrisinde önemli ölçüde kullanılmakta olan malzemelerin başında karbürler gelmektedir. Karbürlerin diğer metalik ve metalik olmayan malzemelerden ayıran üstün özellikleri uzun zamandır bilinmektedir. Örneğin aşındırma endüstrisinde ve talaşlı imalat sektöründe, aşındırıcı malzemelerin kullanılması büyük önem taşımaktadır. Aşındırıcı malzeme olarak 20. yüzyılın başlarında doğal sert hammaddeler kullanılmıştır. Ancak teknolojiadaki gelişmeler sonucunda aşındırma ve talaşlı imalat gereksiniminin artması ile birlikte doğal sert maddeler, ihtiyaca cevap veremeyecek duruma gelmiştir. Ayrıca doğal sert maddelerin yer kabuğunda nadir olarak bulunması ve pahalı oluşu ikinci bir olumsuzluk yaratmıştır. Bu sebeplerden dolayı özellikle 2. Dünya Savaşı ve sonrasında sentetik sert malzemelerin üretimde büyük gelişmeler kaydedilmiştir.

Sert malzemeler, metalik ve metal dışı bileşiklerden oluşmaktadır. Yüksek sertlik özelliklerinin yanı sıra bir kısmının yüksek oksidasyon ve elektrik direnci de bu malzemelerin ısıtma elemanı olarak kullanımını da mümkün kılmıştır. Benzer şekilde sert malzemeler, otomobil ve ağır kamyonların motor parçalarında olduğu gibi enerji ünitelerinin küçük gaz türbin motorlarında uygulama alanı bulabilmektedir. Çoğu durumda metallerle rekabet ettiklerinden tokluk değerlerinin de artırılması için yoğun çalışmalar devam etmekte, metal içeren kompozitler çokça kullanım alanı bulabilmektedir (WC-Co). Benzer şekilde  $B_4C$ ,  $TiC$  ve  $TiB_2$  gibi malzemeler ve bunların kompozitleri de günümüzde hem mühendislik uygulamaları bulan hem de üzerlerinde yoğun araştırmalar yapılan malzemelerdir.

Düşük yoğunluğu, gelişmiş mekanik özellikleri ve mükemmel korozyon direnci gibi özellikleri, titanyumu üzerinde araştırma yapılan bir malzeme konumuna getirmiştir. Titanyum özellikle havacılık ve kimya endüstrisi ile biyomedikal uygulamalar için

son derece önemli bir malzeme olmakla birlikte otomotiv endüstrisi ve spor malzemeleri gibi başka uygulama alanlarına da sahiptir. Korozyon direnci ve biyouyumluluk konuları, medikal, cerrahi ve dişçilikle ilgili alanlarda kullanılmak üzere titanyum alaşımlarının geliştirilmesi üzerine çalışmaları hızlandırmıştır. Yer kabuğunda en fazla bulunan elementler arasında dördüncü sırada yer alan titanyum, çok ender olarak yüksek konsantrasyonlarda bulunur ve hiçbir zaman saf halde bulunmaz. Üretimi zor bir metal olduğundan da pahalı bir malzemedir.

Dünyada titanyuma olan talebin hızla artması ve titanyum metalinin pahalı oluşu, ikinci sınıf hammaddelere olan ihtiyacı ön plana çıkarmıştır. Bu nedenle verimli geri dönüşüm teknolojileri ve ikincil ürünlerin yeni kullanım yöntemleri artan biçimde önem kazanmıştır. Özellikle blok halindeki hammaddeye geleneksel yollarla geri dönüştürülmesi sırasında yüksek oranda enerji ve malzeme kaybına uğrayan metal talaşları gibi yeniden değerlendirilebilir artıkların geri dönüşüm proseslerine tabi tutulmadan direk olarak yeni malzemeler üretiminde kullanılması gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

## 2. TİTANYUM

Titanyum yer kabuğunda yaklaşık % 0,6 oranla alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en çok bulunan metaldir.

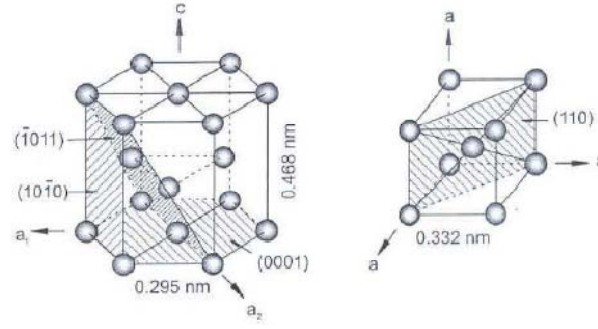
Titanyum (Ti) metali, ilk olarak 1791 yılında William Gregor tarafından İngiltere’de oksit formunda keşfedilmiş olup, 1795’te Alman kimyacı Klaproth, Macaristan’da titanyum dioksidin analizini yaparak Gregor’un da kaydettiği yeni bir elementin oksidini tespit etmiştir. Klaproth bu elemente Yunan mitolojisinde üstün güç ve dayanıklılıklarıyla anılan devler olan Titan’lardan esinlenerek titanyum adını vermiştir (Hill, 2001; Lütjering ve Williams, 2003).

Titanyumun oksijen ve azota olan ilgisi çok olduğundan saf olarak elde edilmesi yüksek bir teknoloji gerektirmektedir. 1938–1940 yılları arasında Dr. Kroll’un geliştirdiği ve Kroll yöntemi adı verilen işlemle saf titanyum eldesi sağlanabilmiştir. Bu işlem, titanyum tetra klorürün ( $TiCl_4$ ) koruyucu atmosfer ortamında magnezyum ile indirgemesine dayanır. Bu yöntemle elde edilen titanyumun yapısı sünger gibi gözenekli olduğundan metale “titanyum süngeri” de denilmektedir (ASM, 1992).

Titanyumun ilk uygulamaya yönelik kullanımı, 1952 yılında DC-7 tipi bir uçağın motorundaki yanma odası ve uçağın kanatlarındaki motor bağlantı yerlerinde kullanımıdır (ASM, 1992). Bu yıldan itibaren titanyumun endüstriyel uygulamalarda kullanımı artmış ve yeni mühendislik malzemesi olarak nitelendirilmeye başlanmıştır (Froes ve Eylon, 1985; Erdoğan, 2001).

### 2.1 Titanyumun temel özellikleri

Titanyum, düşük yoğunluklu, hafif, korozyona karşı dirençli ve parlak yüzeye sahip bir geçiş metalidir (Url-1). Titanyum oda sıcaklığında sıkı paket hegzagonal, yüksek sıcaklıklarda hacim merkez kübik yapıya sahip allotropik özellik gösteren bir malzemedir (Günyüz, 2007; Leyens ve Peters, 2003). Titanyumun sahip olduğu kristalografik yapılar Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1:** Titanyumun sıkı paket hegzagonal ve hacim merkezli kübik kristal yapıları (Leyens ve Peters, 2003).

Titanyumun endüstride hızla yaygınlaşmasının temel nedeni, korozyona karşı dayanıklı ve düşük yoğunlukta olmasına rağmen yüksek mukavemetli bir yapıya sahip olmasıdır (ASM, 1992). Düşük yoğunluğu nedeniyle, ağırlıkça önem arz eden uçak konstrüksiyonlarında ve implant uygulamalarında tercih edilir bir malzemedir (Yue ve Weatherly, 1984; Cook ve diğ., 1984). Ayrıca, ingot, çubuk, sac, sünger ve toz gibi değişik ürün formlarında üretilebilmelerinde sınır yoktur. Ti ve alaşımlarının maliyeti, diğer yaygın olarak kullanılan metallere daha fazladır. Direkt cevherden elde edilmeleri zor ve imalatında çok gelişmiş ergime teknikleri kullanılmaktadır. Ti alaışımının yüksek üretim maliyetinin nedeni, prensip olarak bu metalin yüksek reaktifliği ve oksijen, azot, hidrojen ve karbon ile kolayca reaksiyona girmesidir. Titanyum  $4.51 \text{ gr/cm}^3$  yoğunluğa sahip ve çeliğe nazaran % 57 hafif bir metaldir. Titanyumun başlıca özellikleri Çizelge 2.1’ de listelenmiştir.

**Çizelge 2.1 :** Titanyum’un genel özellikleri (Donachie, 2000).

| Ti elementinin özellikleri                        | Değer                                                          |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Ergime Noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )             | 1670                                                           |
| Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ )                      | 4.51                                                           |
| Atom numarası                                     | 22                                                             |
| Atomik ağırlık (g)                                | 47.90                                                          |
| Kristal yapısı                                    | <882.5 $^{\circ}\text{C}$ SPH<br>>882.5 $^{\circ}\text{C}$ HMK |
| Elastisite Modülü (GPa)                           | 120                                                            |
| Isıl İletkenlik ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) | 11.4 (oda sıcaklığında)                                        |
| Elektrik İletkenliği                              | %3 (bakıra göre)                                               |
| Renk                                              | Koyu gri                                                       |

Titanyum yüksek fiyatı sebebiyle ancak belirli alanlarda kullanılmaktadır. Fiyatının yüksek olmasının sebebi titanyumun oksijenle reaksiyona girme eğilimidir. Titanyumun oksijene olan ilgisi titanyum alaşımlarının maksimum kullanım sıcaklığını yaklaşık 600°C ile sınırlandırmaktadır. Bu sıcaklıkların üzerinde oksijenin difüzyonunu hızlandırmakta ve yüzeydeki oksit tabakasının kalınlaşarak gevrek yapının oluşmasına neden olmaktadır (Lütjering ve Williams, 2003).

Ticari saflıktaki titanyum birkaç farklı kalitede bulunmaktadır. Bu kalite sınıflandırması, titanyumun içerdiği karbon, hidrojen, oksijen, demir ve azot miktarına göre yapılmış olup Çizelge 2.2’ de ayrıntılı olarak verilmiştir.

**Çizelge 2.2 :** Titanyum metalinin kalite sınıflandırması (ASM, 1992).

| ASTM Standardı | Akma Muk. (MPa) | Çekme Muk. (Mpa) | Dönüşüm Sıcaklıkları (°C) |          | Katkı Elementleri |      |       |      |      |     |
|----------------|-----------------|------------------|---------------------------|----------|-------------------|------|-------|------|------|-----|
|                |                 |                  | Alfa (α)                  | Beta (β) | N                 | C    | H     | Fe   | O    | Pd  |
| Grade 1        | 170             | 240              | 888                       | 880      | 0.03              | 0.10 | 0.015 | 0.20 | 0.18 | 0   |
| Grade 2        | 280             | 340              | 913                       | 890      | 0.03              | 0.10 | 0.015 | 0.30 | 0.20 | 0   |
| Grade 3        | 380             | 450              | 920                       | 900      | 0.05              | 0.10 | 0.015 | 0.30 | 0.35 | 0   |
| Grade 4        | 480             | 550              | 950                       | 905      | 0.05              | 0.10 | 0.015 | 0.50 | 0.40 | 0   |
| Grade 7        | 280             | 340              | 913                       | 890      | 0.05              | 0.10 | 0.015 | 0.50 | 0.25 | 0.2 |

## 2.2 Titanyumun üretimi

### 2.2.1 Dünya’daki rezervler

Dünya titanyum cevherlerinin yayılımı ve rezervleri konusunda elde sınırlı bilgi vardır. Değişik kaynaklardan derlenen bilgilerden Çizelge 2.3’ de gösterilen sonuçlar çıkartılabilmektedir (rutil ve ilmenit).

### 2.2.2 Türkiye’deki rezervler

Türkiye’de İzmir, Manisa ve Uşak taraflarında, Trakya’nın Karadeniz sahillerinde plaj kumlarında ve Hakkâri tarafında kuvarsitlerde titanyum minerallerine rastlanmaktadır. Bunların en önemlisi Manisa yöresinde bulunan; %1,11 TiO<sub>2</sub> içeren 1 272 000 ton dolayındaki rezervdir (DPT Raporu, 2001).

Türkiye’nin herhangi bir titanyum cevheri üretimi henüz yoktur ve tüm titanyum mineralleri gereksinimini ithalat yoluyla karşılamaktadır.

**Çizelge 2.3 : Dünya'daki titanyum rezervleri (DPT raporu, 2001)**

| Ülke         | Rezerv miktarı                    |
|--------------|-----------------------------------|
| ABD.         | 100 000 000 ton üzerinde          |
| Avustralya   | 100 000 000 ton üzerinde          |
| Sri Lanka    | 5.600.000 ton                     |
| Yeni Zelanda | 17.000.000 – 31.000.000 ton arası |
| Uruguay      | 3.300.000 ton                     |
| Mozambik     | 166.000 ton                       |

İlgili kuruluşlar tarafından cevher arama çalışmalarının hızlandırılması yanında, kısa zamanda dünyada bir patent yarışı şeklinde sürdürülen titanyum mineralleri ve metalik titanyum üretimi teknolojisine uygun akım semalarının geliştirilmesi ve tesis tasarımlarının oluşturulması da gerekmektedir (Url-2).

## **2.3 Titanyumun kullanımı**

### **2.3.1 Kullanım alanları**

Titanyum kullanımını iki ayrı bölümde değerlendirmek gerekir: Metal ve alaşımları, oksit ve diğer bileşikler (Url-3).

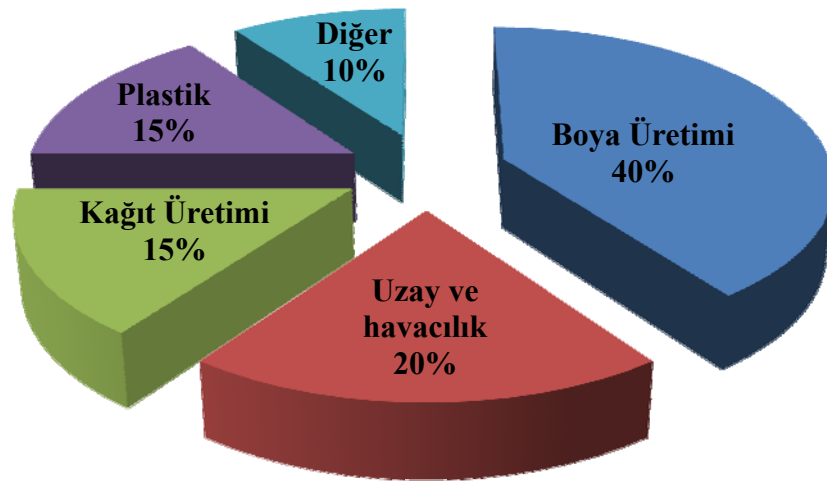
Titanyum metali; rijit yapısı, düşük yoğunluğu, yüksek sıcaklıklara dayanımı ve yüksek korozyon direnci gibi özellikleri sayesinde birçok alanda kendine geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Günümüzde titanyum metalinin yaygın kullanıldığı alanlar arasında uzay, uçak ve deniz sanayi, askeriye ve havacılık sektörü gelmektedir (Günyüz, 2007). Ayrıca alaşımlarının mükemmel mekanik özellikleri ve biyouyumlulukları sebebiyle dişçilik ve medikal uygulamalarındaki kullanımında ciddi bir artış gözlenmektedir. Titanyum ve alaşımları biyomalzeme olarak protez eklem, kordon köprü, cerrahi splint, damar stentleri, dental implantlar, mutfak eşyaları yüzük yapımı gibi birçok alanda kendine kullanım alanı bulmaktadır (Gökdemir, 2005). Yüksek hız, titreşim ve yüksek ısının söz konusu olduğu araç kısımlarında, motor türbin kanatlarında ve benzeri aşırı yüklenen diğer araç bölümlerinde çok

kullanılır. Kimyasal dayanıklılığı ise aşındırıcı kimyasal madde üreten fabrikalarda kullanılmasının nedenidir (Url-3).

Oksitlerinin kullanım alanlarına bakılacak olursa, titanyum oksit şu anda bilinen en beyaz boya maddesidir. Titanyum beyazı adı altında boya endüstrisinde geniş çapta kullanılır. Bunun dışında; kozmetik endüstrisi, muşamba, yapay ipek, beyaz mürekkep, renkli cam, seramik sıırı, deri ve kumaş boyanması, kaynak elektrotları yapımı ve kâğıt endüstrisi gibi pek çok alanda da kullanılabilir. Bu kadar çok kullanım alanları olmasına karşın; üretilen tüm titan oksidin % 60' ı boya endüstrisi tarafından tüketilir. (Url-3).

### 2.3.2 Kullanım miktarları

Dünya titanyum cevheri üretimi 3 - 3,5 milyon ton arasında değişmektedir. Bunun ana tüketim dallarına göre dağılımı Şekil 2.2' de gösterilmektedir.



**Şekil 2.2 :** Ti üretiminin tüketim dallarına göre dağılımı (DPT raporu,2001)

Bu tüketim alanlarının ortalama yıllık büyüme oranları Çizelge 2.4' de gösterilmektedir.

### 2.3.3 Endüstriyel atık olarak titanyum

Titanyum metali, kullanıldığı alanların çeşitliliği ve çokluğu gibi sebeplerden ötürü çevreye talaş ve hurda olarak yüksek miktarlarda endüstriyel atık bırakmaktadır.

**Çizelge 2.4 : Ti kullanım alanlarının yıllık büyüme oranları (DPT Raporu,2001)**

| <b>Kullanım alanı</b> | <b>% büyüme</b> |
|-----------------------|-----------------|
| Uzay ve havacılık     | 5               |
| Plastik               | 5               |
| Boya Üretimi          | 3               |
| Diğer                 | 1,5             |
| Kağıt Üretimi         | 1               |

Maden rezervlerinin her geçen gün azalması ve sanayinin de aynı hızla gelişmesinden ötürü titanyum talaşlarının yeniden kullanılabilir hale getirilmesi büyük önem taşımaktadır. Titanyumun en çok kullanılan ve ekonomik olarak da en yüksek fiyatlardan piyasada satılan şekli karbür hali olan TiC’ dir. Çizelge 2.5’ te çeşitli kalitellerdeki titanyum talaşları ile toz halindeki titanyum karbürün fiyatları verilmiştir.

**Çizelge 2.5 : Ti talaş ve TiC toz fiyatları**

| <b>Malzeme</b>               | <b>Fiyat (USD/kg)</b> |
|------------------------------|-----------------------|
| Ti talaşı (Grade 1-2)*       | 10,196                |
| Ti talaşı (Grade 3-4)*       | 7,165                 |
| Ti Talaşı (Grade 1-4)**      | 25                    |
| TiC (%99.3-99.7 saflıkta)*** | 112,5                 |

(\*Url-8, \*\*Url-9, \*\*\*Url-10)

Ekonomik olarak talaş halindeki titanyum ile toz veya alaşım halindeki titanyumun karşılaştırılması sonucunda bu geri dönüşüm/yeniden kazandırma gerekliliği çok büyük önem kazanmış ve üzerinde çalışılan konular arasında ilk sıralara yükselmiştir.

### **3. GRAFİT**

Grafit, bileşimi saf karbon olan, hegzagonal kristal yapıya sahip, yüksek ısı iletkenlik gösteren bir malzemedir. Yaklaşık olarak 3500°C’ de yanmaya başlar ve yaklaşık 4500 °C’ de buharlaşır. Normal sıcaklıklarda kararlı ve kimyasal bozunmaya karşı dirençlidir. Asit, baz ve tuzlara karşı dirençlidir, Doğada grafit nadir olarak saf bulunur. En önemli özelliklerinden birisi de elektrik iletkenliğidir. Grafit'in makro tanınması için tipik özelliği rengi ve sertliğidir. Ayrıca elde yağimsı bir his bırakması ve eli boyaması veya kâğıt üzerinde iz bırakması tanınmasını kolaylaştırır (Url-4).

Grafit içerisindeki karbon atomları, üst üste yığılmış geniş yassı levhalar oluşturacak şekilde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmışlardır. Bu levhaların birbirleri üzerinden kolayca kaymaları grafitte iyi bir yağlayıcı olma özelliğini kazandırmıştır (Url-1). Grafit, yüksek sıcaklıklara karşı yüksek mukavemet göstermesi, düşük yoğunluğu, yüksek buharlaşma sıcaklığı ve termal şoka karşı dirençli olması gibi üstün özellikleri nedeniyle ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan temel malzemeler arasında yer almaktadır (Geçkinli, 1992).

#### **3.1 Grafitin kullanım alanları**

Doğal grafit tek başına veya diğer bazı malzemelerle karıştırılıp, şekillendirilerek, sayılamayacak kadar çok geniş alanlarda kullanılmaktadır. Yağlayıcı olarak, elektrik sanayinde, dökümcülükte, boyacılıkta, elektronik malzeme yapımında, izole tesislerinde, motorlarda, kurşun kalem yapımında ve daha birçok alanda grafitten yararlanılır. En önemli kullanım alanı ise, çelik sanayi ve elektro metalurji sanayi'dir.

Grafitin kullanım alanına göre, genellikle şekli belirtilmez. Ancak, pota gibi şekillendirilmiş refrakterlerin yapımında, daha üstün özellikleri nedeniyle, levhamsı grafit türü, diğer metalurji uygulamalarında ise daha ucuz olmasından dolayı, amorf grafit tercih edilmektedir (Yersel, 1978).

Son senelerde kuru pil sanayinde, bol miktarda grafit kullanılmaya başlanmıştır. Bunun için levha şeklindeki ve toz halindeki grafit tercih edilmektedir.

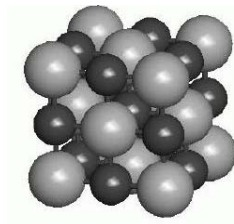
Grafit ayrıca uçak sanayinde, belirli jet motoru parçaları ve uçak parçalarında, büyük ölçüde ağırlık azaltılması için grafit flamanla kuvvetlendirilmiş kompozit malzemeler kullanılır. Bu tür malzemeler aynı zamanda, spor malzemelerinde de kullanılmakta olup, otomobillerde kullanılabilirliği konusunda da araştırmalar yapılmaktadır.

Grafit, atom reaktörlerinde, ilaç üretiminde, metalurji sanayinin çeşitli dallarında çok yönlü olarak kullanılmaktadır. Toz metalurjisinde grafit, yatak malzemesi yapımında ve çelik imalinde; çeliğe karbon sağlayıcı olarak iki ayrı amaçla kullanılır. Grafit, toz harman malzemenin sıkıştırılmak suretiyle şekillendirilmesi sırasında yağlayıcı olarak; bu materyalin sinterlenmesi sırasında ise, metal oksitleri indirgeyici olarak görev yapar. Demir çelik üretiminde kullanılan grafit çok saf olmalıdır. Diğer bazı metallerin üretimindeki gerekli grafitin aynı derecede saf olması o kadar önemli olmayabilir. Grafitin saflığı, tane boyutu, boyut dağılımı ve nem durumu gibi faktörlerin değişimine bağlı olarak; aşınma ve sürtünmesi istenilen düzeyde, kendinden yağlı yataklar imal edilebilir. Bu sahada kullanılan grafitin türü ve saflığı konusunda bir sınırlama yoktur (Url-3; Yersel, 1978).

#### 4. TİTANYUM KARBÜR

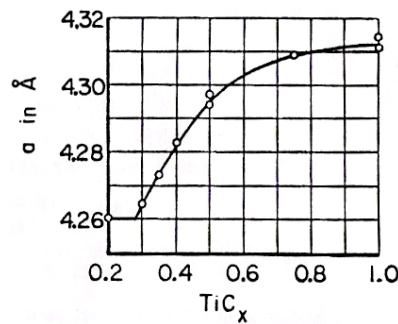
Titanyum karbür, periyodik tabloda 4. grupta yer alan titanyum elementinin karbon ile reaksiyonu sonucu oluşan önemli karbürlerden biridir. Refrakter karbürler arasında yer alan titanyum karbür, yüz yılı aşkın süredir araştırmalara konu olmuştur.(Pierson, 1996).

TiC kimyasal formülüne sahip olan titanyum karbür , %20,05 oranında karbon içeriği olan açık gri metalik renkli bir karbür çeşididir. Kimyasal olarak oldukça kararlı olan TiC, tungsten karbür (WC) ile benzer şekilde özellikler gösterir (Schwarzkopf ve Kieffer, 1953; Url-5). Şekil 4.1’ de gösterilen NaCl tipi yüzey merkez kübik (YMK) kristal yapısına sahiptir.



**Şekil 4.1 :** TiC kristal yapısı (Schwarzkopf ve Kieffer, 1953)

TiC, YMK kristal yapısını değiştirmeksizin C/Ti oranına göre  $TiC_{0.47}$ ’ den  $TiC_1$  ‘ e kadar çok geniş bir kompozisyon aralığı göstermektedir. Bu geniş kompozisyon aralığı boyunca oluşan TiC’ ün özellikleri C/Ti oranına göre değişir. Latis parametresindeki değişim de bu kompozisyonun bir fonksiyonu olarak Şekil 4.2’ de gösterildiği gibi değişmektedir (Strzeczilsk ve diğ., 2003).



**Şekil 4.2 :** C içeriğine göre TiC latis parametresindeki değişim (Strzeczilsk ve diğ., 2003).

#### 4.1 Titanyum karbürün özellikleri

TiC; yüksek ergime noktası, düşük yoğunluğu, sert ve rijit olması, iyi termal ve elektrik iletkenliği gibi fiziksel özelliklerinin mükemmel kombinasyonundan ötürü son yıllarda üzerinde çok çalışılan bir malzeme haline gelmiştir. Çizelge 4.1‘ de TiC’ ün karakteristik özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 4.1 : Titanyum Karbürün özellikleri (Pierson, 1996)**

| <b>Kompozisyon / %C oranı</b> | <b>TiC<sub>0,47</sub> - TiC<sub>1</sub> / 20.05</b>                                    |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Kristal Yapısı</b>         | YMK                                                                                    |
| <b>Molekül Ağırlığı</b>       | 59,91 g/mol                                                                            |
| <b>Yoğunluk</b>               | 4,91 g/cm <sup>3</sup>                                                                 |
| <b>Ergime Noktası</b>         | 3067°C                                                                                 |
| <b>Özgül Isı</b>              | 33,8 J/mol.K (289K)                                                                    |
| <b>Oluşum Isısı (-ΔH)</b>     | 184,6 kJ/g-atom metal (298K)                                                           |
| <b>Termal İletkenlik</b>      | 21 W/m.°C (20°C)                                                                       |
| <b>Termal Genleşme</b>        | 7,4 x 10 <sup>-6</sup> / °C (20°C)                                                     |
| <b>Elastisite Modülü</b>      | 410 - 510 Gpa                                                                          |
| <b>Kayma Modülü</b>           | 186 Gpa                                                                                |
| <b>Poisson Oranı</b>          | 0,191                                                                                  |
| <b>Elektriksel Direnç</b>     | 68 μΩ.cm (20°C)                                                                        |
| <b>Oksidasyon Direnci</b>     | Havada yavaş yavaş oksitlenir (800°C)                                                  |
| <b>Kimyasal Direnç</b>        | Çoğu aside karşı dirençlidir. Halojenler, HNO <sub>3</sub> ve HF'e karşı dirençsizdir. |
| <b>Vickers Mikrosertlik</b>   | 3200HV                                                                                 |

#### 4.2 TiC’ ün kullanım alanları

TiC; sement karbürlerin en başta gelen bileşeni olmakla birlikte kesme takımları ve sert metallerde, aşınmaya karşı dirençli kaplamalarda çok geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Strzeciwiłk ve diğ., 2003).

Yüksek sıcaklıklara ve korozyif atmosferlere dayanımı ve sertliği gibi özellikleri TiC’ ü ergimiş malzemelerin taşınmasında kullanılan tankların kullanımında cazip hale getirmektedir (Weimer, 1997).

TiC’ün en çok kullanıldığı alanlar aşağıda sıralanmıştır:

- Kesme, öğütme, basma ve pres takımları
- Bilyeli yataklar
- Ekstrüzyon ve sprej tabanca nozülleri

- Besleme vidaları
- Plastik proseslerinde karıştırma elemanı olarak
- Yüksek voltaj pilleri
- Füzyon reaktörü uygulamalarında kaplama malzemesi olarak
- Semente karbürlerde ikincil karbür bileşeni olarak (Pierson, 1996).

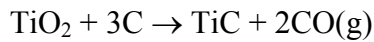
### 4.3 TiC üretim yöntemleri

TiC tozu genel olarak katı-katı ve katı-gaz reaksiyonları ile üretilir. Saf TiC bileşeninin en yaygın üretim tekniği Ti metal, titanyum dioksit veya titanyum hidrit tozunun karbon ile reaksiyonu ve belli bir basınç ve vakum ortamında sinterlenmesi yöntemidir (Schwarzkopf ve Kieffer, 1953).

TiC' ün teknik ve ticari öneminden dolayı üretim yöntemleri araştırılmakta ve geri dönüşümü önemli bir hale gelmektedir (Debouzy, 1994).

#### 4.3.1 Karbotermal redüksiyon

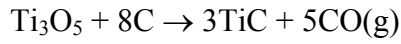
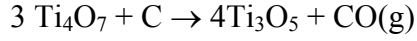
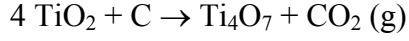
Titanyum dioksidin karbon ile karbotermal redüksiyonu ile üretimi en çok kullanılan TiC üretim yöntemidir. Karbotermal redüksiyon yöntemi ile ucuz hammaddeler kullanılarak büyük miktarlarda toz üretimi yapılmaktadır (Froes, 1984). Karbotermal redüksiyonda başlangıç malzemesi saf rutil (TiO<sub>2</sub>)' dir. Ağ. % 68,5 TiO<sub>2</sub> ve % 31,5 C toz karışımı kuru veya yaş öğütme yöntemi ile hazırlanır. Proses kuru, vakum veya koruyucu gaz ortamındaki H<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleşir (Eloff, 1984). Oksit redüksiyonu 935°C' de başlar ve çeşitli işlem basamaklarından geçerek sonlanır (Goetzel, 1984). Prosesin en genel reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Teorik olarak bu reaksiyonun için gereken reaksiyon sıcaklığı 1289°C' dir ve reaksiyon serbest halde kalmış maksimum % 0,8 C içeriğiyle tamamlanır (Goetzel, 1984). Yüksek kalite TiC tozu minimum % 80 Ti ve maksimum % 0,1 - 0,2 serbest C içermelidir. Bu metod ile üretilen nihai ürün TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> şeklinde gösterilir (Debouzy, 1984).

Üretim sırasında dikkat edilmesi gereken bazı konular mevcuttur. Örneğin fiziksel karıştırma işlemi ile reaktanlar arasındaki temas alanı sınırlı kalmaktadır. 10 – 24 saat arasında reaksiyon süresinin arttırılması üretilen TiC' deki reaksiyona girmemiş

karbon ve TiO<sub>2</sub> içeriği, tane boyut dağılımı ve partiküllerin aglomerasyonu da etkili hale gelmektedir. Bu reaksiyon çoğu zaman titanyumun çeşitli oksitlerinin (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO) oluşumu ile sonuçlanabilir. Bunun sebebi reaktanlar arası temasın yeterli gelmemesi ve reaksiyona giren karbon miktarının az olması olabilir. Bu durumlar söz konusu olduğunda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.

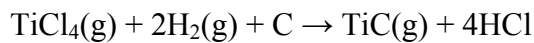


Karbotermal redüksiyonla üretim yönteminin bazı dezavantajları vardır. Reaktanlar arası sınırlı temas alanı ve düzensiz karbon dağılımı gibi kinetik sınırlamalar nedeniyle reaksiyon termodinamik başlangıç sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Fakat bu sınırlamalar ve yüksek sıcaklıktan ötürü prosesin sonucunda tane büyümesi, tane aglomerasyonu, düzgün olmayan tane şekli ve reaksiyona girmemiş karbon ve TiO<sub>2</sub> görülebilir. Proses uzun süreli bir proses olduğundan enerji tüketimi çok olan bir üretim şeklidir (Weimer, 1997).

#### 4.3.2 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi en saf refrakter karbür, nitrür ve borürlerin üretimine olanak sağlar. Bu yöntemde metal halojenleri; CO ve hidrokarbonlar, yüksek ergime noktalı bir metal filamanının sıcak yüzeyindeki hidrojen, sert metaller veya karbon ile gaz karışımının eş zamanlı reaksiyonu ve ayrışması işlemlerini kapsamaktadır. Bu yüksek ergimeli metaller tungsten, platin, iridyum, molibden, tantal, niyobyum olabilir. Bu yöntem ile küçük miktarlarda numune üretilebilmekte olup fiziksel muayene numuneleri için uygundur (Schwarzkopf ve Kieffer, 1953).

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle karbürler sıcak tel üzerinde saf ve yoğun formda elde edilirler. TiC' ün gaz fazından çöktürme reaksiyonu titanyum tetraklorür, hidrojen gazı ve karbon arasında gerçekleşmekte olup aşağıdaki şekildedir.

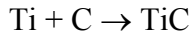


1800 - 2400°C arasındaki çöktürme sıcaklığında karbon çözünür ve karbürler kılcal damarlar şeklinde oluşurlar. Telin sıcaklığı sadece karbür oluşum hızını belirlemez

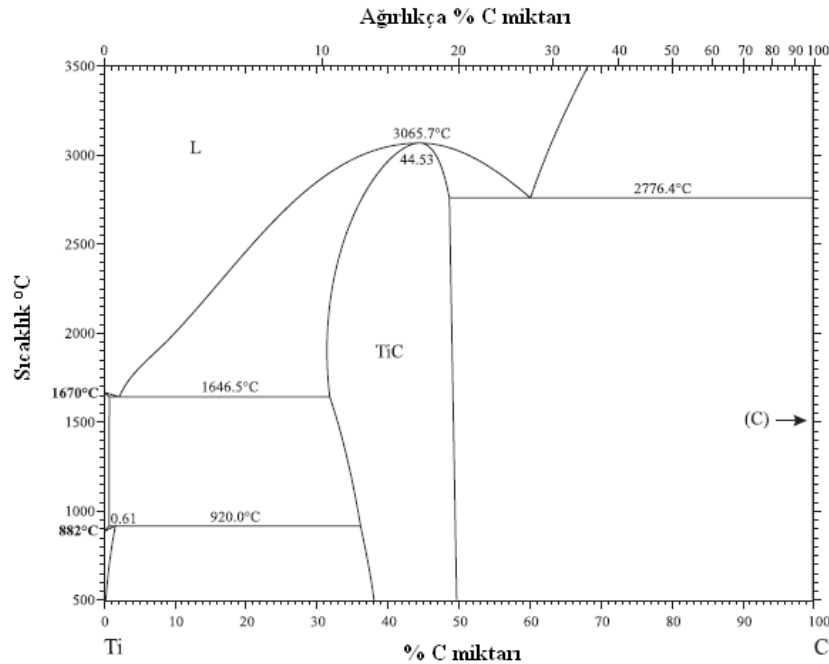
ayrıca karbür tabakası içindeki karbon ve metalin difüzyon hızını da belirlemekle birlikte klorür gazının dağılımını ve çöken metal miktarını da kontrol eder. Yüksek tel sıcaklıklarında, difüzyon hızı çökme hızından daha hızlı olabilir ve tüm karbon bitine kadar çöken metal karbürize olabilir. Düşük tel sıcaklıklarında metalin çökmesi karbür oluşumundan hızlı olabilir ve karbon tel kullanılmadan metal çökebilir veya karbür içinde çözünebilir. Çöktürülen karbürler yüksek vakum altında ısıtılarak ve çöken metalin buharlaştırılmasıyla saflaştırılabilmektedir. Bu üretim yöntemi pahalı bir yöntem olmamasına karşın hem  $TiCl_4$ 'ün hem de HCl' nin korozif olmasından ötürü koroziftir (US 6,977,225 B2, 2005).

### 4.3.3 Doğrudan karbürizasyon

En temel TiC üretim yöntemi doğrudan karbürizasyon ile titanyumdan elde etmektir.



Ti ve C tozları başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve proses Şekil 4.3 ' te gösterilen Ti – C faz diyagramında gösterildiği üzere 2500 – 3000 °C aralığında gerçekleşir.



Şekil 4.3 : Ti – C faz diyagramı (Smith, 1999)

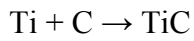
Prosesin temeli gazların kullanımına dayanır. Bu gazlar tarafından yapılan yüksek basınç Ti ve C arasındaki tepkime hızlandırır. Bu reaksiyonların da bazı limitleri vardır. Öncelikle saf Ti tozları oldukça pahalıdır. Bu reaksiyonların gerçekleşme

süresi 5-20 saat arasındadır. Bu proses tane büyümesine sebep olmaktadır ve bu işlemten sonra kırma işlemi gerekmektedir (Holt ve Munir, 1986).

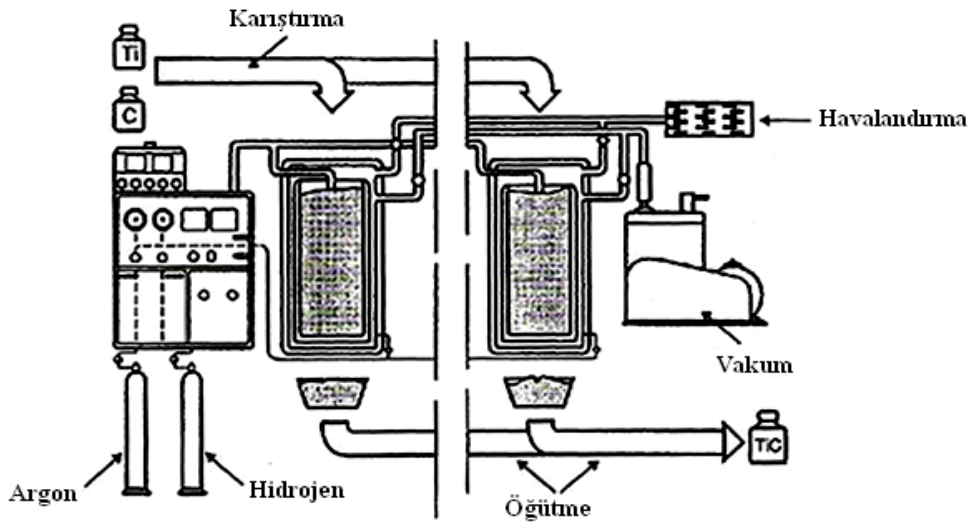
#### 4.3.4 Kendiliğinden gerçekleşen yüksek sıcaklık sentezi (SHS)

Ti ve C arasındaki yanma reaksiyonu, yanma sentezleri arasında en çok çalışılan konudur. Bunun sebebi yüksek saflıkta nihai ürün üretimi sağlaması (Manley ve diğ., 1984; Kecskes ve diğ., 1990) ve prosesin kolay olmasıdır. TiC' ün değerli bir refrakter ve aşındırıcı malzemesi olması da bu sebepler arasında sayılabilmektedir (Weimer, 1997).

Ti ile C arasında aşağıda gösterilen reaksiyon gerçekleşir.



Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olup 2937°C' de gerçekleşir (Zhao ve diğ. 1998). Rusya'da abrasif çarkların üretiminde kullanılan TiC tozlarını üretmek amacıyla Şekil 4.4 'te gösterilen reaktör tasarlanmıştır.



**Şekil 4.4:** TiC aşındırıcılarının yanma sentezi için tasarlanan reaktör (Weimer,1997).

Reaktör temel olarak vakum ve gaz kaynaklarına bağlı su ceketli paslanmaz çelik bir tanktan oluşmaktadır. Reaksiyona girecek malzemeler poroz refrakter tanklar içine yüklenir. Poroz olmasının sebebi yanma süreci sırasında oluşan gazların serbest bırakılmasını sağlamaktır. Güvenlik amacıyla reaktörün içindeki basınç sürekli kontrol edilmektedir. Gaz oluşumu ve açığa çıkan sıcaklıktan ötürü artan basınç bu yolla azaltılabilmektedir. Sistemin ateşleme bölümü güç kaynağına bağlı tungsten bobinden oluşmaktadır. Genelde 20 kg kapasiteli reaktörler kullanılmakta olup

sentez işlemi yaklaşık 60 – 90sn, reaktörün soğuması da 1.5 – 2 saat sürmektedir. Üretim hızı reaktör başına saatte yaklaşık 10 kg kadardır.

Çoğu uygulamada kullanılan toz miktarı hesaplanırken teorik orana (Ağ. %20.05C - %79.95Ti) çok yakın değerler kullanılır. Eğer kullanılan Ti, oksijen içeriyorsa karbotermal redüksiyon ile oksidin yakılmasını sağlamak amacıyla sisteme teorik orandan daha fazla ilave karbon ilave edilmelidir (Munir ve Anselmi, 1989; Merzhanov, 1990).

#### 4.3.5 Mekanik alaşımlama (MA)

TiC' ün bir diğer üretim yöntemi de mekanik alaşımlama yöntemidir. Mekanik alaşımlama yöntemi, bir metal tozu üretim tekniği olmakla birlikte, diğer tekniklerle üretilmiş tozların kırılması için de kullanılan bir öğütme işlemidir. Kırılgan malzeme tozlarının üretiminin yapıldığı bu yöntemde, temel prensip parçalanacak malzeme ile sert bir cisim arasında bir darbe meydana gelmesini sağlamaktır (Suryanarayana, 2001).

Öğütülecek metal, içinde büyük çaplı sert ve aşınmaya karşı dayanıklı bilyelerin bulunduğu kaba, önceden kaba bir biçimde kırılmış olarak yerleştirilir (Şekil 4.5). İri taneli öğütülecek malzeme öğütücü kap içinde bu bilyeler ile birlikte döndürülerek veya titreştirilerek darbe etkisiyle çok küçük tozlara bölünür.

Eğer öğütülen malzeme gevrek ise, bilyelerle çarpışmanın etkisiyle çok küçük tozlara parçalanır. Öğütülen malzeme sünek parçacıklardan oluşuyor ise, çarpışma sonucunda şekil değiştirerek yassılaşır. Homojen bir karışım için kaba konulacak bilyelerin hacmi ve öğütülecek malzeme miktarı çok önemlidir. Bilyelerin hacmi kap hacminin yaklaşık yarısı ve öğütülecek malzeme miktarı kap hacminin yaklaşık % 25'i oranında olmalıdır (Suryanarayana ve diğ., 2001).



Şekil 4.5 : Mekanik alaşımlama yöntemi (Suryanarayana, 2001).



## 5. SERT METALLER

Sert metaller (semente karbür), sert karbür parçacıklarının sünek ve tok bağlayıcı matris ile birbirine bağlandığı, sert ve aşınma dayanımı yüksek refrakter kompozitleri temsil eder. Kovalent karbürlerin (WC, TiC, TaC) yüksek sertlik ve mukavemet özelliği ile metalik bağlayıcıların (Co, Ni, Fe) tokluk ve plastiklik özelliklerini birleştirirler (Lassner ve Schubert, 1999; Lengever ve Dreyer, 2002).

Tungsten karbür, titanyum karbür, tantalyum karbür, niobyum karbür gibi bileşiklerin karakteristik özellikleri çok sert, aşınma dirençleri yüksek ve refrakter karakterli olmalarıdır. Kobalt, nikel, krom, molibden, tungsten, paslanmaz çelik, bronz, süper alaşımlar bağlayıcı olarak kullanılır. Bağlayıcı fazın tokluğu karbür fazından daha yüksek, buna karşılık ergime sıcaklığı daha düşük olduğundan sinterlenmiş karbürün kullanım amacına göre optimum miktar ve bileşiminde bağlayıcı seçilir. Metallerin düşük sıcaklıklarda işlenmesi sırasında sürtünme nedeniyle ortaya çıkan ısı veya yüksek sıcaklıklarda yapılan işlemlerde karbür fazının refrakterliği, bağlayıcı fazın termal şok direnci önem kazanır. Günümüzde üretilen seменте karbürlerin yaklaşık yarısı metallerin yüksek hızlarla kesilmesinde, talaşlı imalatında kullanılmaktadır (Mahmutoğlu, 2006).

### 5.1 Sert metallerin özellikleri

Geçiş metallerinin (Grup IVA-VIA) refrakter karbürleri birçok önemli özellik taşımaktadır. Yapıları metalik, kovalent ve iyonik bağların bir kombinasyonudur. Seramiklerin fiziksel özellikleriyle (yüksek sertlik ve mukavemet) metallerin elektronik özelliklerini (yüksek termal ve elektrik iletkenliği) birleştirirler. Herhangi bir malzeme grubuna göre ergime noktaları yüksektir. Termal ve kimyasal olarak kararlıdır. Çizelge 5.1.'de WC tabanlı bazı sert metallerin özellikleri verilmiştir (Upadhyaya,2001).

**Çizelge 5.1 : WC tabanlı bazı sert metallerin özellikleri (Upadhyaya, 2001)**

| Malzeme                                                         | Bileşim (Ağ. %) |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| WC                                                              | 94.0            | 85.3 | 75.0 | 78.5 | 79   | 60   |
| (TiC, TaC, NbC)                                                 | ---             | 2.7  | ---  | 10.0 | 16   | 31.0 |
| Co                                                              | 6.0             | 12.0 | 25.0 | 11.5 | 5    | 9.0  |
| <b>Özellikler</b>                                               |                 |      |      |      |      |      |
| Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )                                   | 14.9            | 14.2 | 12.9 | 13.0 | 11.0 | 10.6 |
| Sertlik (HV)                                                    | 1580            | 1290 | 780  | 1380 | 1700 | 1560 |
| Eğme Mukavemeti (MPa)                                           | 2000            | 2450 | 2900 | 2250 | 1950 | 1700 |
| Elastik Modül (GPa)                                             | 630             | 580  | 470  | 560  | 537  | 520  |
| Kırılma Tokluğu (MPa.(m) <sup>-1/2</sup> )                      | 9.6             | 12.7 | 14.5 | 10.9 | 9.0  | 8.1  |
| Termal İletkenlik (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )           | 80              | 65   | 50   | 60   | 45   | 25   |
| Termal genleşme katsayısı (x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | 5.5             | 5.9  | 7.5  | 6.4  | 6.8  | 7.2  |

## **5.2 Tungsten karbür – Kobalt (WC – Co) sert metalleri ve TiC ilavesi**

İlk ticari ve kullanışlı sert metaller tungsten karbür partiküllerinin kobalt ile bağlanması sonucu elde edilmiştir. Bu alaşımlar basit abrasif aşınmaya karşı mükemmel bir direnç gösterirler ve böylece birçok metal kesme uygulamasında kullanılırlar (Brookes, 1998).

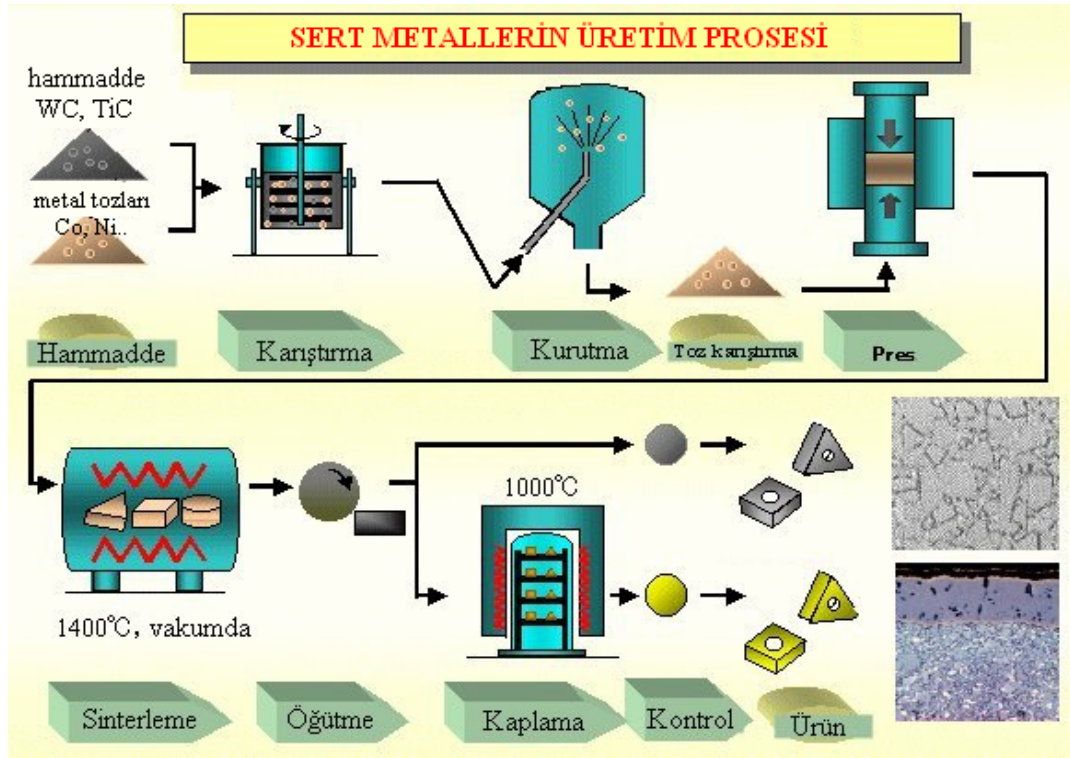
Ticari olarak oldukça önemli olan bu alaşımların içerdikleri kobalt oranları ağırlık olarak % 3-25 aralığında değişmektedir. Alaşımların karbürlerinin boyutları ise 0,5’den 5µm’ye kadar olan aralıkta yaygın olarak kullanılır. WC-Co alaşımlarının ideal mikro yapıları, köşeli veya açısız WC taneleri ve Co bağlayıcı fazı olmak üzere yalnızca iki fazda gösterilir. Karbon miktarı dar aralıklar içinde kontrol altında tutulmalıdır (Url-7). WC-Co alaşımları 1920’ lerden önce geliştirilmiştir ve demir dışı alaşımların ve de dökme demirin işlenmesinde oldukça başarılı olmuştur. Ayrıca,

yüksek hız takım çelikleri ile mümkün olandan daha yüksek hızlarda çalışma imkanı vermiştir. Fakat çelik işlendiği zaman difüzyon aşınmasına maruz kalırlar. Bu durum WC-TiC-Co alaşımlarının geliştirilmesini doğurmuştur. Tungsten karbür ve titanyum karbürün katı çözeltisi kimyasal etkiye karşı dirençlidir. WC-TiC katı çözeltileri daha kırılğan olmalarına karşın ve tungsten karbürden daha az aşınma direncine sahiptir (Url-6; Brookes, 1998).

Çizelge 5.2’ de çeşitli kompozisyonlara göre WC-CO sert metallerinin fiziksel özellikleri verilmiştir. Kullanılacakları metallere ve özelliklerine göre bu kompozisyonlardan uygun olanı seçilerek çalışılmaktadır.

### 5.3 Sert metal üretimi

Sert metal üretimi temel olarak 3 adımda gerçekleştirilir. İlk adım; gerekli öğütme, karıştırma işlemlerinin gerçekleştirildiği tozların hazırlanmasıdır. İkinci adımda ise pres veya ekstrüzyon ile tozlar şekillendirilir. Son adımda sinterleme yapılarak sert metal üretimi gerçekleştirilir (Lassner ve Schubert, 1999). Sert metallerin genel üretim prosesi Şekil 5.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 : Sert metallerin üretim prosesi (Url-7)

**Çizelge 5.2 : WC-CO-(TiC/Ta(Nb)C) sert metallerinin fiziksel özellikleri**  
(Brookes,1998)

| ISO standartlarına* göre talaşlı imalatla kullanılan WC-CO sert metallerinin fiziksel özellikleri | Kompozisyon (%) |     |         |    | Yoğunluk <sup>3</sup> (g/cm <sup>3</sup> ) | Sertlik (HV) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----|---------|----|--------------------------------------------|--------------|
|                                                                                                   | WC              | TiC | Ta(Nb)C | Co |                                            |              |
| P01                                                                                               | 50              | 35  | 7       | 6  | 8.5                                        | 1900         |
| P05                                                                                               | 78              | 16  | —       | 6  | 11.4                                       | 1820         |
| P10                                                                                               | 69              | 15  | 8       | 8  | 11.5                                       | 1740         |
| P15                                                                                               | 78              | 12  | 3       | 7  | 11.7                                       | 1660         |
| P20                                                                                               | 79              | 8   | 5       | 8  | 12.1                                       | 1580         |
| P25                                                                                               | 82              | 6   | 4       | 8  | 12.9                                       | 1530         |
| P30                                                                                               | 84              | 5   | 2       | 9  | 13.3                                       | 1490         |
| P40                                                                                               | 85              | 5   | —       | 10 | 13.4                                       | 1420         |
| P50                                                                                               | 78              | 3   | 3       | 16 | 13.1                                       | 1250         |
| M10                                                                                               | 85              | 5   | 4       | 6  | 13.4                                       | 1590         |
| M20                                                                                               | 82              | 5   | 5       | 8  | 13.3                                       | 1540         |
| M30                                                                                               | 86              | 4   | —       | 10 | 13.6                                       | 1440         |
| M40                                                                                               | 84              | 4   | 2       | 10 | 14                                         | 1380         |
| K01                                                                                               | 97              | —   | —       | 3  | 15.2                                       | 1850         |
| K05                                                                                               | 95              | —   | 1       | 4  | 15                                         | 1780         |
| K10                                                                                               | 92              | —   | 2       | 6  | 14.9                                       | 1730         |
| K20                                                                                               | 94              | —   | —       | 6  | 14.8                                       | 1650         |
| K30                                                                                               | 91              | —   | —       | 9  | 14.4                                       | 1400         |
| K40                                                                                               | 89              | —   | —       | 11 | 14.1                                       | 1320         |

\* P = çelikler için. M = çok amaçlı kullanım için (çeliklerin, nikel bazlı alaşımların, sünek dökme demirlerin işlenmesinde); K = gri dökme demir, demir dışı metaller ve metalik olmayan malzemeler için.

### 5.3.1 Sert metal tozlarının hazırlanması

İlk aşamada kullanılacak temel malzemeler (WC, diğer karbürler, tane büyümesi önleyiciler, karbon, bağlayıcı metal) ve gerekli katkıları (organik çözücü, yağlayıcı) karıştırma ve öğütme işlemleri için kullanılacak kaplara yerleştirilir. Bu aşamada; genellikle bilyeli, titreşimli ya da milli öğütücüler veya atritörler kullanılır. Tozları öğütmenin amacı, aglomere olmuş parçacıkları karıştırarak ayırmak ya da parçacık boyutu küçültmek olabilir. Amaca göre kullanılacak öğütücü tipi, dönme hızı, bilye çapı, toz-bilye oranı ve sert metal içeriği optimize edilir. Öğütme işlemi sonunda,

endüstride kullanılan öğütücülerde parçacık boyutu 0.5 - 1 µm, daha özel öğütücülerde 100-150 nm mertebelerine kadar düşürülebilir. Öğütme ile geniş partikül boyutu dağılımına ulaşılsa da bu işlem ile kullanılan bağlayıcı metalin karışım içinde tam olarak dağılması sağlanır ve sinterleme sırasında porozite oluşumuna neden olan bağlayıcının karışmayarak taneler oluşturması önlenmiş olur (Lassner ve Schubert, 1999). Öğütme öncesinde ya da sonrasında toz karışımına; balmumu, polietilen glikol gibi yağlayıcılar ağırlık % 1-3 oranında eklenir. Bu katkıları aseton, hekzan, alkol gibi çözücüler içerisinde çözünebilirler ve homojen olarak dağılırlar. Bu katkıları tozları oksidasyona karşı korur ve şekillendirilmiş parçanın mukavemetini artırır (Lassner ve Schubert, 1999).

### 5.3.2 Tozların şekillendirilmesi

Son ürünün özellikleri yoğunluğa bağlı olduğundan, malzemenin her yerinde tekdüze yoğunluk sağlanmalıdır (Newkirk ve Kosher, 2004). Geleneksel sıkıştırma yönteminde basınç tek yönden uygulanır ve bunun sonucunda anizotropik yoğunluk dağılımı elde edilir (Liu ve diğ., 1994).

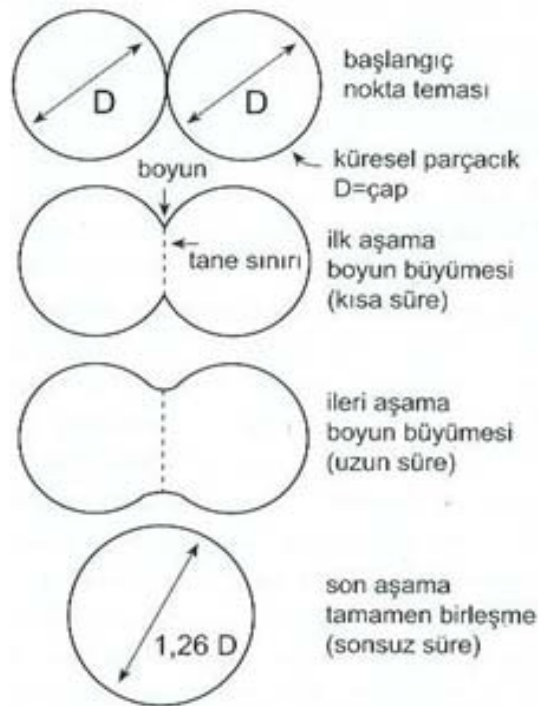
Presler basınç uygulama mekanizmalarına göre farklılık gösterirler: Hidrolik, mekanik, havalı ve melez sistemler. Hidrolik preslerde güç, merkezi basınç sisteminden alınır ve servo vanalar kanalı ile çeşitli basma takımlarına oransal hidrolik basınç uygular. Bu tip preslerde basınç iyi kontrol edilir ve kontrollü yoğunluk gerektiren preslemelere çok uygundur (German, 1996). Tozların en yaygın şekillendirme ve yoğunluk kazandırılma yöntemi budur. Sıkıştırma işleminden sonra parça elle tutulabilir bir mukavemet kazanmış olsa da, esas mukavemet sinterlemeden sonra kazanılır.

Preslenmiş numunede istenen özelliklerin elde edilebilmesi için izostatik presleme teknikleri (sıcak, soğuk) geliştirilmiştir (Liu ve diğ., 1994). İzostatik presleme; büyük, uzun, ince veya kalıpta sıkıştırma yöntemiyle homojen olarak yapılamayacak parçaların üretiminde kullanılır. İzostatik presleme, kalıp yüzeyi sürtünmesi olmadığı için kalıpta sıkıştırma yöntemine göre biraz daha fazla yoğunluk verir. İzostatik preslenmiş parçalarda yoğunluk gradyanları daha küçük olduğu için büyük sinterleme daralmaları sırasında çarpılma olmaz. Bundan dolayı; sert metaller, kalıp çelikleri, paslanmaz çelikler ve birçok seramiklerin şekillendirilmesinde kullanılır. Sert metallerde şekillendirme işlemi yarı-otomatik ya da otomatik mekanik ya da

hidrolik presler ile 100-500 MPa basınç uygulanarak yapılır. Basınç tek yönden uygulandığından, preslenmiş parçada az da olsa anizotropik yoğunluk dağılımı görülür. Karbür tozları şekillendirme sırasında deforme olmadığından ulaşılabilecek maksimum yoğunluk teorik yoğunluğun % 65'i kadardır.

### 5.3.3 Sert metallerin sinterlenmesi

Sinterleme parçacıkların birbirine bağlanmasını sağlayarak önemli ölçüde mukavemet artışına ve özelliklerin iyileşmesine sahip olan ısıtma işlemidir. Sinterleme işlemiyle, birbirine temas eden parçacıkların yüksek sıcaklıklarda birbirine bağlanması, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleriyle oluşabilir. Fakat pek çok durumda, sıvı oluşumu ile birlikte gerçekleşir. Mikro yapı ölçeğinde, bağlanma temas eden parçacıklar arasında boyunlaşma ile kendini gösterir. Bu tür boyunlaşma, mukavemetin ham mukavemete oranla artmasını ve diğer birçok faydalı özelliğin gelişmesini sağlar. Şekil 5.2' de nokta temasıyla başlayan ve parçacıklar arası bağ gelişimini gösteren iki küre sinterleme modeli görülmektedir (Sarıtaş ve diğ., 2007).



Şekil 5.2 : Parçacıklar arası boyun oluşumu (Sarıtaş ve diğ., 2007).

Bir toz sisteminin sinterlenebilirliğini ve sinterlenmiş mikro yapısını belirleyen birçok değişken vardır. Bu değişkenler Çizelge 5.3' te verilmiştir (Kang, 2005).

**Çizelge5.3:** Sinterlenebilirliği ve mikro yapıyı etkileyen değişkenler (Kang, 2005).

|                                                     | Toz                                                      | Kimya                         |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------|
| <b>Başlangıç malzemeleri ile ilgili değişkenler</b> | Şekil, boyut, boyut dağılımı, aglomerasyon               | Bileşim, impürite, homojenlik |
| <b>Sinterleme koşulları ile ilgili değişkenler</b>  | Sıcaklık, süre, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı |                               |

Temel olarak sinterleme prosesi katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olmak üzere iki gruba ayrılır. Bunların yanında viskoz akış sinterlemesi ve geçici sıvı faz sinterlemesi gibi yöntemlerde uygulanabilmektedir. Şekil 5.3’ te değişik sinterleme mekanizmalarının faz diyagramı üzerinde örneklendirilmiştir (Peştrel, 2009).

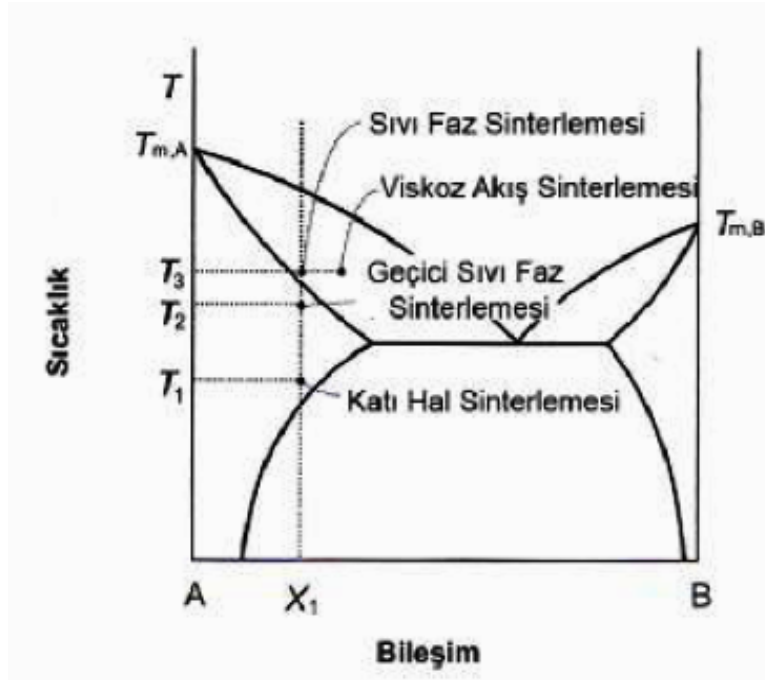
#### 5.3.3.1 Polimer Yakma

Sinterleme öncesi, bağlayıcı veya yağlayıcı olarak kullanılan polimerler uzaklaştırılmalıdır. Polimer yakma işlemi, ham parçanın polimerin kararlılığını kaybedip buharlaşarak bileşenlerine ayrıştığı sıcaklıklara ısıtılması sırasında gerçekleşir. Isı, polimeri önce ergitir ve daha sonra molekül bağlarını kopararak ham parçadan buharlaşarak ayrılan küçük moleküllerin oluşmasını sağlar. Yanma işleminde atmosfer önemlidir. Çünkü aktif gazlar polimerin kolaylıkla ayrılmasına veya tozlarla tepkimeye girmesine neden olur. Toz metalurjisinde kullanılan polimerlerin çoğu 150°C’ nin altında ergirler ancak 300-500°C sıcaklığa kadar buharlaşmazlar. Ham parçanın zarar görmemesi için hızlı ağırlık kaybı olan aşamada ısıtma hızı yavaş olmalıdır. Ham yoğunluğun çok yüksek olduğu uygulamalarda açık gözenekliliğin az olması nedeniyle polimer buharlaşması zorlaştığından, ısıtma hızı yavaş olmalıdır (German, 1996).

#### 5.3.3.2 Katı hal sinterlemesi

Sinterlemenin itici gücü yüzey enerjisinin azaltılmasıdır. Rastgele atom hareketleri sırasında, atomlar mikro yapıdaki boşlukları doldurur. Preslenmiş ham parça içinde her parçacığın birçok komşusu vardır. Böylece her parçacığın birkaç değişik noktasında bağ oluşur. Sinterlemenin ilk aşaması, her parçacık üzerinde birkaç

noktada boyun büyümesi olarak tanımlanır. Fakat boyunlar birbirinden bağımsız olarak büyür.

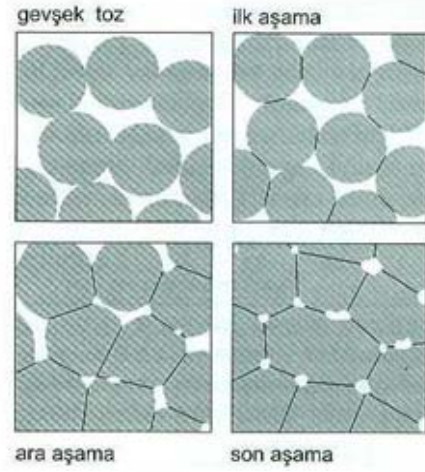


**Şekil 5.3 :** Farklı sinterleme mekanizmalarının örnekleri (Kang, 2005)

Bu durum Şekil 5.4’ de gösterilmiştir. Sıkıştırma olmadan parçacıklarda temas küçük noktalarla başlar. Başlangıçta gözenekler düzensiz ve köşelidir. Sinterlemenin ara aşamasında gözenekler yuvarlaklaşır ve boyunlar birbiri ile etkileşecek ve örtüşecek ölçüde büyümüştür. Sinterlemenin ilerlemesiyle taneler büyür ve gözenekler küçülür. Sinterlemenin son aşamasında gözenekler kapalı ve küreseldir. Parçacıklar arasında hapsolmuş gaz varsa gözenekler küçüldükçe gaz basıncı artacağından gözenekler tamamen ortadan kaldırılamaz. Bu nedenle pek çok sinterlenmiş malzemede erişilecek bir üst yoğunluk sınırı vardır ve bu değer %100 teorik yoğunluğun altındadır. Sinterleme vakumda yapılırsa gözeneklerde hapsolmuş gaz kalmadığından tam yoğunluğa erişilebilir (Saritaş ve diğ., 2007).

### 5.3.3.3 Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesi, en az bir bileşenin solidüs sıcaklığının üzerinde sıvı oluşturduğu, preslenmiş tozların sağlamlaştırılması yöntemidir (Kang, 2005). Sinterleme sırasında sıvı faz oluşumu sinterleme hızını büyük ölçüde artırır. TiC-Ni ve WC-Co sermetleri, Cu-Sn gibi metaller ve çeşitli seramik-cam bileşimleri gibi pek çok sistem bu sinterleme metoduyla üretilirler.



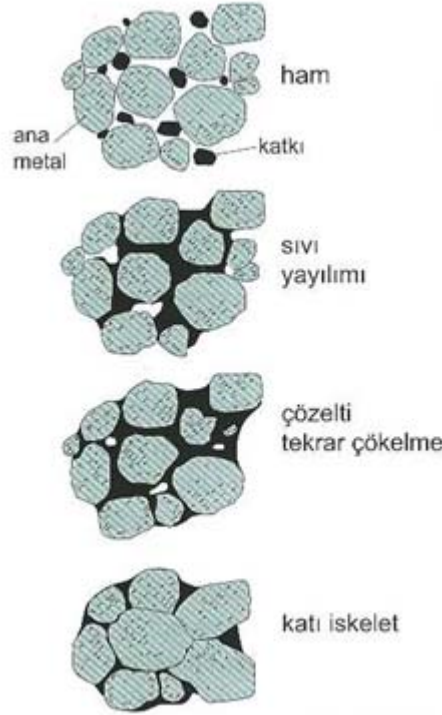
**Şekil 5.4 :** Gevşek toz ile başlayan ve sinterlemenin değişik aşamalarını gösteren çizimler (Saritaş ve diğ., 2007).

Sıvı faz sinterlemesi, endüstride birçok parçanın üretiminde kullanılır. İlk kullanımı kil esaslı minerallerden briket üretimidir. Daha sonra porselen, yalıtkan ve refrakterler gibi seramik malzemeler de üretilmiştir. Modern sıvı faz sinterleme teknolojisi, sementit karbürü ile gelişmiştir. Demir, nikel ve kobalt gibi metaller bağlayıcı olarak kullanılmasıyla yüksek yoğunluklu, gözeneksiz karbürler sinterlenerek talaşlı üretim malzemeleri üretilebilmiştir (German, 1985).

Sıvı faz sinterlemedeki yoğunlaşma aşamaları Şekil 5.5’ te şematik olarak gösterilmiştir. Başlangıçta, ısıtma sırasında taneler katı hal sinterlemesi ile birbirine bağlanır. İlk sıvı oluştuğunda, tanelerin yeniden düzenlenmesi ile hızlı bir yoğunluk artışı olur. Oluşan sıvı katıyı ıslatarak oluşmuş olan katı bağlarını çözer ve yeniden düzenlenmeyi sağlar. Bundan sonra, çözelti tekrar çökelme olarak bilinen işlemde, sıvı katı atomların taşıyıcısı olur. Bu aşamada küçük tane kütleleri sıvı içinde çözünür, sıvı içinden yayınır ve daha sonra büyük tanelerin üzerine çöker. Katı tane çözünürlüğü tane boyutu ile ters orantılıdır. Dolayısı ile, öncelikle küçük taneler sıvı faz içinde çözünür (Saritaş ve diğ., 2007).

Sert metallerin sinterlenme işlemi hidrojen ya da vakum altında yapılır. Yüksek miktarda TiC ve TaC içeren alaşımlar kalıntı gaz porozitesini önlemek için vakumda sinterlenir. Sert metal üretiminde kullanılan sinter çevrimi Şekil 5.6’ da verilmiştir (Lassner ve Schubert, 1999).

Sert metal sinter çevrimi kademeli olarak yapılır. Bunun sebebi iç gerilmeleri azaltmak ve sinterleme esnasında bağ oluşumlarını homojen şekilde sağlamaktır (Yılmaz, 2006).



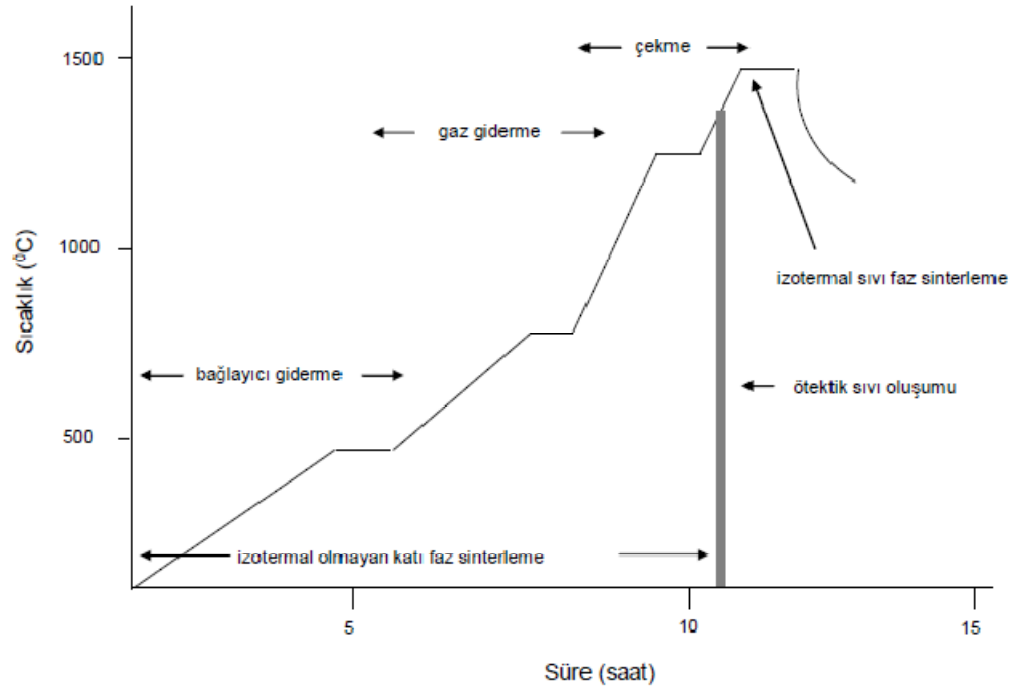
**Şekil 5.5 :** İki toz karışımı kullanılarak sıvı faz sinterlemesinin kavramsal aşamaları (German, 1985).

İlk aşamada, 400-500°C' ye çıkılarak bağlayıcı giderme işlemi gerçekleştirilir. Bundan sonra sert metal içeriği ve tane boyutu göz önünde bulundurularak sıcaklık kademeli olarak 1350-1600°C' ye yükseltilir. Isıtma sırasında belirli sıcaklıklarda bekletilerek kalıntı oksijenin oluşumuna neden olduğu karbon monoksit gazı giderme işlemi yapılır. İzotermal sıvı faz sinterleme 1-1.5 saatlik bir süreçtir (Lassner ve Schubert, 1999).

Karbür ve kobaltın farklı genleşme katsayılarına sahip olmaları nedeniyle, bağlayıcı faz çekme gerilmesi, karbür ise basma gerilmesi altındadır. Düzensiz makroskobik gerilmeler sinterlenmiş parçada bozukluklara neden olabilir (Peştrelî, 2009).

#### 5.4 Sert metallerin kullanım alanları

Sertlik ve tokluk kombinasyonu, sert metalleri üretim endüstrisinde seçkin bir yere taşır. Metal kesme, ahşap, plastik, kompozit ve yumuşak seramiklerin talaşlı imalatı, şekillendirme (sıcak ve soğuk), madencilik, inşaat, kaya delme, yapısal parçalar, aşınma parçaları ve askeri parçalar gibi çok geniş kullanım alanları vardır. Kullanımın % 67'si metal kesme, % 13'ü madencilik, % 11'i ahşap ve plastiklerin talaşlı imalatı, % 9'u inşaat sektörlerine aittir (Lassner ve Schubert, 1999).



**Şekil 5.6** : Sert metal üretiminde kullanılan sinter çevrimi (Peştrelî, 2009).



## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada sinterleme yöntemiyle titanyum talaşından titanyum karbür (TiC) tozu üretimi ve bu tozların sert metal üretimindeki kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar TiC tozu ve sert metal üretimi olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Deneysel çalışmaların iki aşamasına ait ayrıntılı akış şemaları EK A.1 ve EK A.2’ de verilmiştir. Deneylerin ilk aşamasında titanyum talaşı içerisine değişen oranlarda grafit ilavesi ve değişen sinterleme sıcaklıklarının uygulanması ile TiC üretiminde optimum parametrelerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Deneylerin ikinci aşamasında ise bu çalışmanın birinci aşamasında üretilen TiC tozları kullanılarak üretilen sert metalin ticari TiC tozu ile üretilen sert metal ile mekanik özellikler açısından karşılaştırılması yapılmıştır.

### 6.1 TiC üretimi aşamaları

#### 6.1.1 Deney numunelerinin hazırlanması

Bu çalışmada, ticari saflıkta Grade-4 kalitede Ti talaşları kullanılmıştır. İlk olarak boyutları 20-30 cm arasında değişen talaşlar, bilezikli değirmen yardımıyla mümkün mertebede boyut küçültmeye tabi tutulmuş, boyut olarak geneli 2-3 mm ve civar uzunlukta talaşlar elde edilmiştir. Talaşların öğütme öncesi ve sonrası fotoğrafları Şekil 6.1’ de verilmiştir.



Şekil 6.1 : (a) Öğütme öncesi talaşlar (b) Öğütme sonrası talaşlar

Talaşların daha önceden geçmiş olduğu işlemler göz önünde bulundurularak üzerindeki olası yağ, kir gibi maddelerden kurtulmak amacıyla talaşlar alkol ve aseton ile temizlenmiş ve 80°C sıcaklıkta 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutulan talaşlar, ortalama tane boyutu 20 µm olan grafit tozu ile 2 saat süreyle 25 Hz frekansta WC kalıplar içerisinde kuru olarak karıştırılmıştır.

### 6.1.2 Presleme

Homojen olarak karıştırılmış Ağ. %82 Ti talaşı - %18 grafit tozu karışımı 625 MPa basınç altında 1 dakika süre ile soğuk preslemeye tabi tutulmuş ve  $\approx 20\text{ mm}$  çaplı silindir şeklinde numuneler elde edilmiştir. Pres işlemi Şekil 6.2’ de görülen 25 ton kapasiteli Hidromode marka hidrolik tek eksenli pres makinesi ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 6.2** : Hidromode Hidrolik Tek Eksenli Pres Makinesi

### 6.1.3 Sinterleme

Hazırlanan numuneler argon atmosferi altında 10°C/dakika hız ile 1450-1550°C aralığında sinterleme sıcaklıkları uygulanmış ve reaktif sinterleme işleminde bekleme süresinin etkisini ölçmek amaçlı numunelere 1, 2, 3 saat olmak üzere 3 farklı bekleme süresi uygulanmıştır. Tüm sinter sıcaklıklarının soğutma işlemlerinde numuneler 10°C/dakika hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterleme çalışmaları Şekil 6.3’ de gösterilen Nabertherm Atmosfer Kontrollü Fırın’da gerçekleştirilmiştir.

Bu işlemler sırasında optimum değerlerin saptanabilmesi ve XRD analizlerinin yapılabilmesi için uygulanmış öğütme işlemi bir sonraki bölümde açıklanmıştır.



**Şekil 6.3** : Nabertherm Atmosfer Kontrollü Fırın

#### **6.1.4 Sinterlenmiş Numunelerin Öğütülmesi ve Karakterizasyonu**

Sinter işlemine tabi tutulmuş tüm numuneler 30 dakika boyunca WC top kullanılarak WC kalıp içerisinde 25 Hz frekans ile mekanik öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik öğütme işlemi Şekil 6.4a’ da verilen RetschTM MM400 marka mekanik öğütme cihazında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin karakterizasyon çalışmaları Şekil 6.4b’ de gösterilen GBC marka MMA 027 model X-ışını difraksiyonu cihazında yürütülmüştür.



**Şekil 6.4** : (a) RetschTM MM400 Mekanik Öğütme Cihazı (b) GBC MMA 027 Model X-Işını Difraksiyonu Cihazı

## 6.2 Sert metal üretimi aşamaları

Sert metal üretim aşamalarında ilk olarak üretilmesi planlanan sert metal kompozisyonu belirlenmiştir. Bu kompozisyon gerek literatür araştırması sonucunda gerekse piyasada kullanılabilirliği açısından en çok tercih edilen ve üzerinde çalışılan Ağ. %78WC-16TiC-6Co kompozisyonu seçilmiştir. Bu kompozisyonun seçilme amacı Çizelge 5.2’ de gösterildiği gibi sadece WC-TiC-Co içeren kompozisyon olması, diğer kompozisyonlar arasında en düşük yoğunluk, en yüksek sertlik ve aşınma direnci değerlerine sahip olması ve yüksek hız çeliklerinin kesilmesinde kullanılan kompozisyon olmasıdır. Ağ. %78WC-16TiC-6Co sert metal kompozisyonu ayrıca ISO standartlarına göre talaşlı imalat için P05 kodu ile de belirtilmektedir (Brooks,1998; Isakov,2008; Hornbogern ve diğ., 2008; Farhat, 2003, Url-7, Trent,1991; Oberg, 1992).

Sert metal kompozisyonu belirlendikten sonra ilk olarak ticari TiC tozu kullanılarak belirlenen kompozisyona sahip sert metalin optimum üretim parametreleri belirlenmiştir. Sonrasında laboratuvar şartlarında üretilen TiC ile ticari TiC kullanılarak üretilen sert metal numuneleri mekanik özellikler açısından karşılaştırılmıştır. Optimum üretim parametreleri araştırılırken bağlayıcı miktarı, sinter koşulları ve mekanik alaşımlama yönteminin sistem üzerine etkileri araştırılmıştır.

### 6.2.1 Deney numunelerinin hazırlanması

Deney numuneleri önceden belirlenen sert metal kompozisyonuna (Ağ.% 78WC-16TiC-6Co) göre hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan tungsten karbür tozları Dr. Fritsch firmasından, kobalt tozları Eurotungstene™ firmasından temin edilmiştir. WC ve Co tozları 1µm boyutunda partiküllerden oluşmaktadır. Kullanılan ticari TiC tozları ise 2,7µm boyutunda olup, bu çalışma kapsamında laboratuvar koşullarında üretilen TiC tozunun ortalama tane boyutu 3,4µm’ dir.

Hazırlanan toz karışımlarında homojen dağılımın sağlanabilmesi için kuru karıştırma (KK), mekanik alaşımlama (MA) uygulanmış ardından sinterleme işlemi öncesi presleme yapılmıştır. Tüm deneysel çalışmalar sırasında yürütülen sertlik ölçümleri ve nitel incelemeler sonucunda farklı bağlayıcı miktarı, pres basıncı ve sinter

rejimleri uygulanmıştır ve sinterleme işleminin uygulanabilmesi için presleme 1 saat kuru karıştırma yapılarak sağlanmıştır.

#### 6.2.1.1 Pres ve sinterleme öncesi bağlayıcı miktar tayini

Bağlayıcı miktarının pres ve sinter üzerindeki etkileri gözlenerek numunelere sırasıyla % 5' e varan oranlarda stearik asit ( $\text{CH}_3\text{CH}_216\text{COOH}$ ) ilavesi yapılmıştır. Kullanılan stearik asit Merck Chemicals firmasından tedarik edilmiştir. % 97 saflıkta olup beyaz kristaller şeklindedir.

#### 6.2.1.2 Mekanik alaşımlama

Bu aşamada mekanik alaşımlama (MA) yönteminin; 6, 9 ve 12 saat süreyle toz karışımlarına uygulanması sonucu, numunelerin sinterleme davranışı, mikro yapı ve mekanik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. MA sırasında tozların hava ile temasından oluşabilecek kirlenmeyi önlemek amacıyla öğütme işlemine başlanmadan önce tozlar “Plaslabs™” marka kapalı ortam kutusuna (Şekil 6.5b) alınmıştır. Mekanik pompa yardımıyla kapalı ortam kutusundaki hava vakumlandıktan sonra yüksek safiyette argon (Ar) gazı geçirilmiştir. Tozlar öğütme kavanozlarına bu ortam altında yerleştirilmiştir ve kavanozlar kapalı ortam kutusunda kapatılmıştır. MA işlemi, Şekil 6.5a’da görülen 8000D Spex™ öğütücüde 1200 devir/dakika hızda yapılmıştır. Öğütücü ortam olarak tungsten karbür öğütücü kap ve bilyeler (6.35 mm) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak bilye/toz oranı 7:1 olarak seçilmiştir.



**Şekil 6.5 :** (a) 8000D SPEX™ yüksek enerjili bilyeli öğütücü, (b) Kapalı Ortam Kutusu.

### 6.2.1.3 Presleme

Homojen olarak karıştırılmış uygun kompozisyondaki toz numunelerde presleme etkisinin tayini için çeşitli basınç değerlerinde ve farklı preslerde pres işlemi uygulanmıştır. Numunelere hidrolik preste 200MPa basınç, 15 tonluk el presinde 450MPa basınç uygulanarak 1' er cm çaplı numuneler ile Hidromode hidrolik preste 625 MPa basınç uygulanarak 2 cm çapında numuneler elde edilmiştir.

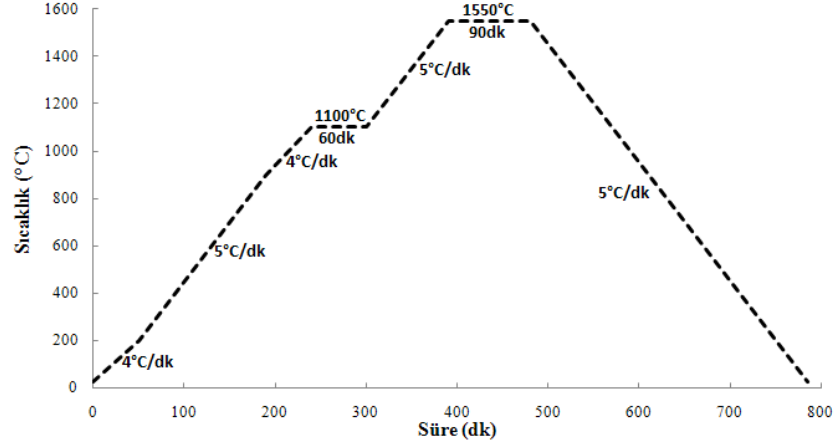
### 6.2.1.4 Sinterleme

Deneysel çalışmalar süresince bağlayıcı içeren ve içermeyen olmak üzere 2 farklı toz karışımı kullanıldığından bağlayıcı içeren numunelere sinterleme öncesi bağlayıcı giderme işlemi uygulanmıştır. Bağlayıcı giderme işlemi Şekil 6.6a' da gösterilen Protherm marka tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı giderme rejimi oda sıcaklığından 2°C/dk ısıtma hızıyla önce 500°C' ye vakum altında çıkmakta, bu sıcaklıkta 1 saat beklemektedir. Bu sürenin sonunda yine 2°/dk soğutma hızıyla oda sıcaklığına soğumaktadır.

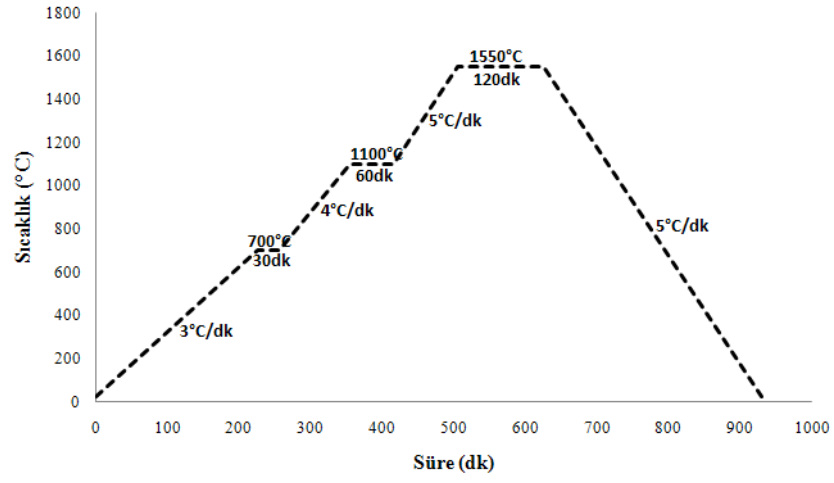


**Şekil 6.6 :** (a) Protherm tüp fırın (b) UNITHERM™ 1161V Yüksek Sıcaklık Dilatometresi

Sinterleme işleminin numunelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkileri gözlemlenerek numunelere 2 farklı sinter rejimi uygulanmış ve deneyler sonucunda optimum sonuçların elde edildiği sinter rejimi seçilmiştir. Sinterleme işlemleri Şekil 6.6b 'de gösterilen UNITHERM™ 1161V yüksek sıcaklık dilatometresinde gerçekleştirilmiştir. Sinterleme prosesinde kullanılan rejimlere ait grafikler Şekil 6.7 ve 6.8' de görülmektedir. Sinterleme sonrası disk halinde elde edilen numuneler mekanik özelliklerin tayini ve karakterizasyon deneylerinde kullanılmak üzere gerekli zımparalama, parlatma ve yüzey hazırlama işlemlerinden geçirilmiştir.



Şekil 6.7 : 1. sinter rejimi



Şekil 6.8 : 2. sinter rejimi

## 6.2.2 Deney Numunelerinin Karakterizasyonu

Hazırlanan numunelerin sırasıyla yoğunluk ölçümleri yapılmış, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve XRD analizleri alınmış, Vickers sertlikleri ölçülmüş ve aşınma davranışları incelenmiştir.

### 6.2.2.1 Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri basit bir yöntem olan Arşimet prensibine dayanan hacim-kütle arasındaki ilişki kullanılarak hesaplanmıştır. Numuneler ilk olarak havada, sonra sıvı içerisinde tartılmıştır. Daha sonra havadaki kütle, iki sonucun farkına bölünmüş ve sıvının yoğunluğu ile çarpılmıştır. Bu çalışmada numunelerin oksidasyona uğramaması amacıyla sıvı olarak etil alkol kullanılmıştır. Şekil 6.9' da, yoğunluk ölçümünde kullanılan tartım cihazı görülmektedir.



**Şekil 6.9:** Precisa<sup>TM</sup> XB220A Tartım Cihazı

#### 6.2.2.2 Mikroyapı ve Faz Karakterizasyonu

SEM görüntüleri, Hitachi TM-1000 SEM taramalı elektron mikroskobu kullanılarak farklı büyütmelerde elde edilmiştir (Şekil 6.10). Ayrıca numuneler üzerinde XRD analizi çalışmaları, bakır (CuK $\alpha$ ) tüp kullanılarak 20-120° tarama açısı aralığında 2°/dak. tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 6.10 :** Hitachi TM-1000 SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

#### 6.2.2.3 Sertlik Ölçümü

Sertlik ölçümleri, Şekil 6.11’ da görülen Shimadzu<sup>TM</sup> mikro sertlik test cihazı ile Vickers uç kullanılarak 1000 gramlık yük altında 15 saniye süreyle uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik testinin sonuçları her bir numune için başarılı 10 ölçümün ortalaması hesaplanarak bulunmuştur.



**Şekil 6.11 : Shimadzu HMV-2 Mikro Sertlik Cihazı**

#### **6.2.2.4 Aşınma Deneyi**

Aşınma deneyleri Şekil 6.12’ de görülen Tribotester aşınma cihazında 10 mm/s hızla, 5-7 ve 10N normal yükler altında  $Al_2O_3$  toprak kullanılarak normal atmosferik koşullarda yapılmıştır. Toplam kaydırma mesafesi 5000mm ve 15000mm olarak uygulanmıştır. Aşınma testlerinden sonra aşınma izleri Veeco Profilmetre ve Leica Stereo mikroskobu ile test edilmiştir.



**Şekil 6.12 : Tribotester Aşınma Cihazı**



## 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu yüksek lisans tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar TiC üretimi sonuçları ve sert metal üretimi sonuçları olmak üzere iki ana başlık altında verilmiştir.

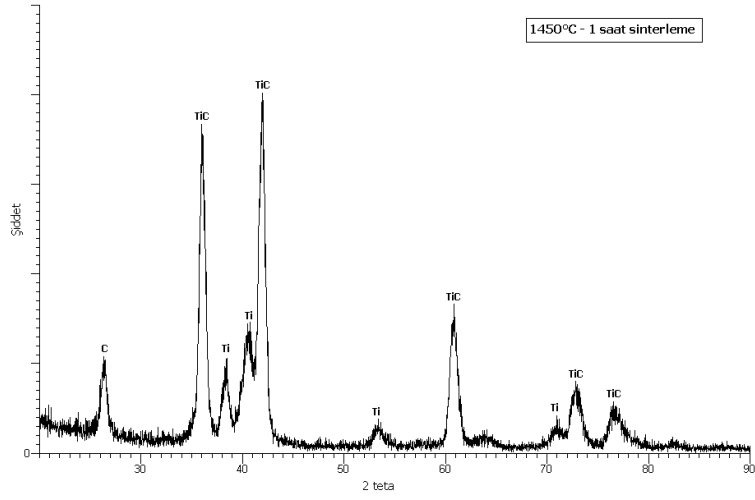
### 7.1 TiC Üretimi Sonuçları

Çalışmanın ilk aşaması olan TiC üretimi ile ilgili deneysel sonuçlar XRD analiz sonuçlarına göre değerlendirilmiş ve deney parametreleri üzerindeki yapılan değişiklikler, her işlem sonrasında XRD analiz sonuçlarına bakılarak belirlenmiştir.

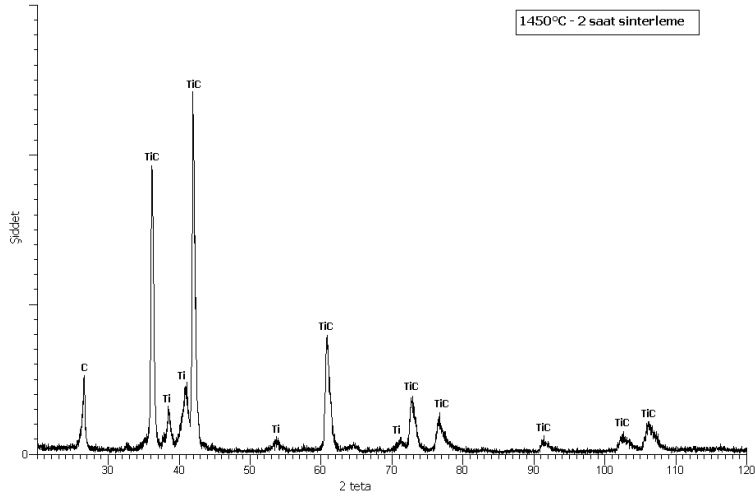
#### 7.1.1 XRD Analizi Sonuçları

Ti-C ikili faz diyagramından yola çıkılarak belirlenen kompozisyon ve işlem sıcaklığı parametrelerine göre ağ. % 82Ti-18C olarak alınan talaş-toz karışımı, sinter öncesi numune hazırlama işlemlerinden geçirilerek 1450°C’ de 1-2-3 saat olmak üzere 3 farklı sinter süresi boyunca sinter işlemine tabi tutulmuş ve bu işlem sonucunda tüm numunelere mekanik öğütme işlemi uygulanmıştır. Mekanik öğütme sonrası çekilen XRD analizi sonuçları Şekil 8.1’ de gösterilmektedir.

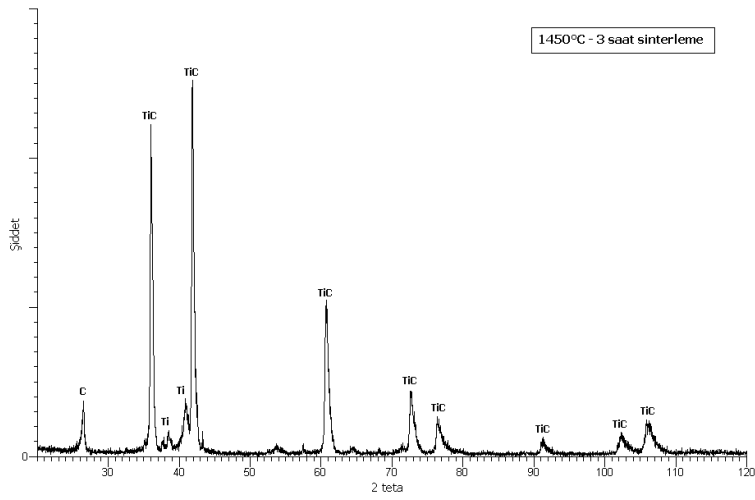
Şekil 7.1’ de gösterilen XRD sonuçlarına göre sinter sonrası TiC oluşumu gözlenmiş fakat XRD paterninde bulunan etkileşime girmemiş, elementel C ve Ti piklerinden ötürü %100 oluşumun gerçekleşmediği anlaşılmıştır. TiC oluşumunun en fazla olduğu, C ve Ti elementel piklerinin en az görüldüğü süre olan 3 saat sinter süresi kabul edilmiştir. Bu aşamadan sonra sinter sıcaklığı ve süresi sabit tutulup kompozisyon değişiminin TiC oluşumuna etkisi incelenmek istenmiştir. Bu nedenle ikinci aşamada %Ti miktarı 83-84-85-86 ve 88 olmak üzere 5 farklı kompozisyonda olacak şekilde numune karışımları hazırlanıp deneylere devam edilmiştir. Ağ. %83-84-85-86-88 Ti içeren ve 1450°C’ de 3 saat sinter işlemine tabi tutulan numunelere sinter sonrası öğütme işlemi uygulanmıştır. Öğütme sonrası elde edilen tozun XRD analizi sonuçları Şekil 8.2’ de gösterilmiştir.



(a)

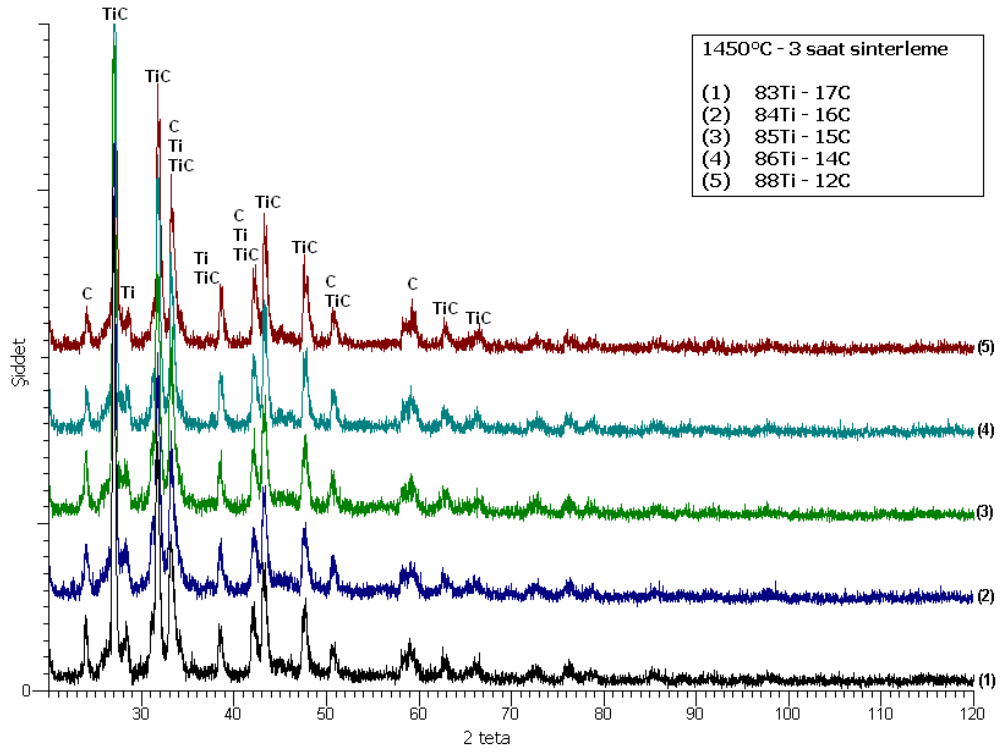


(b)



(c)

**Şekil 7.1 :** 1450°C’ de (a) 1 saat (b) 2 saat (c) 3 saat sinterleme işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analiz sonuçları



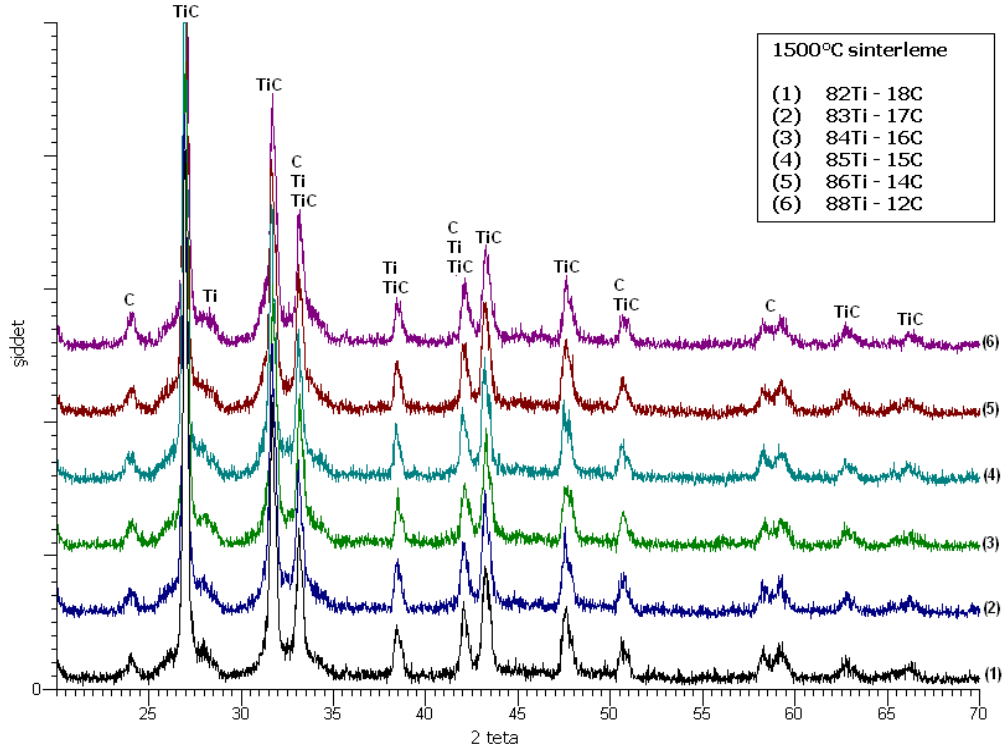
**Şekil 7.2 :** Ağ. %83-84-85-86-88 Ti içeren ve 1450°C’ de 3 saat sinter işlemine tabi tutulan numunelerin XRD analizi sonuçları

Şekil 7.2’ deki sonuçlara bakılacak olursa karışımdaki % C miktarı azaldıkça C piklerinin şiddetinin azaldığı fakat aynı oranda elementel Ti piklerinin de arttığı gözlenmiş ve Ti ile C arasındaki etkileşimin arttırılması ve TiC oluşumunun sağlanması amacıyla kompozisyon değerleri ile sinter süresinin sabit tutularak sinter sıcaklığının 1500°C’ ye çıkarılmasına karar verilmiştir.

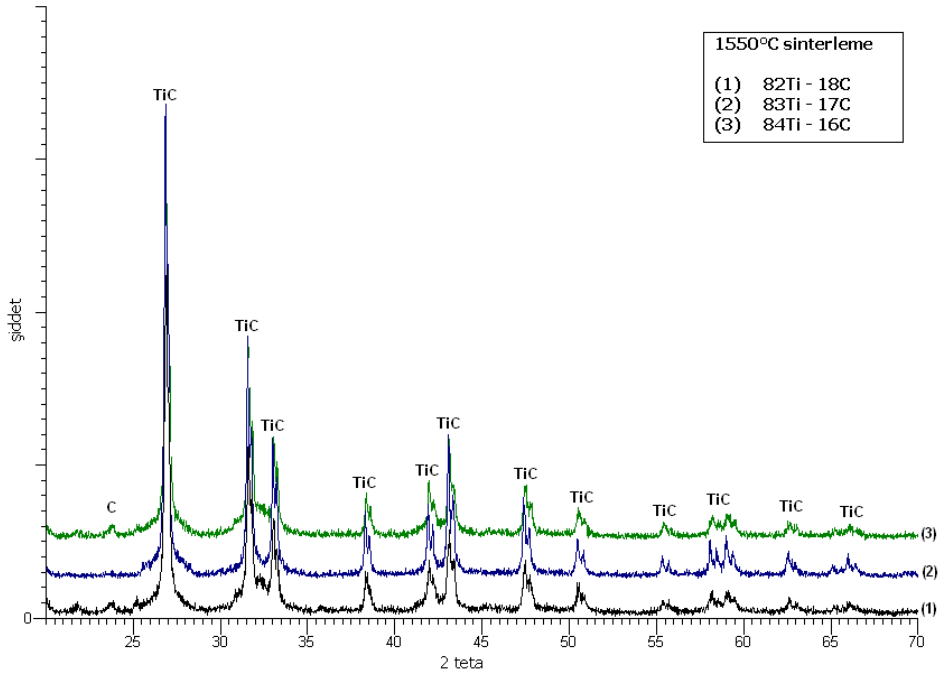
1500°C’ de yapılan sinter sonucunda yapılan öğütme işlemi ile değişen kompozisyon yüzdelere göre elde edilen XRD analiz sonuçları Şekil 7.3’ te verilmiştir.

1500°C sıcaklıkta yapılan sinter sonrasında XRD sonuçlarındaki Ti piklerinin büyük oranda yok olduğu ve sıcaklık artışının TiC oluşumunda olumlu etki yarattığı gözlenmiştir. En düşük C/TiC oranı dikkate alınarak en iyi 3 kompozisyon seçilmiş ve 1500°C’ de gözlenen C pikini yok etmek ve C- Ti arasındaki etkileşimi arttırmak amacıyla sıvı hal sinterlemesine geçmeden deneylere 1550°C sinter sıcaklığı ile devam edilmesine karar verilmiştir.

1550°C’ de 3 saat boyunca Ağ. %82-83-84Ti içeren numunelere uygulanan sinter işleminden sonra öğütülen tozların çekilen XRD analizi sonuçları Şekil 7.4’ te verilmiştir.



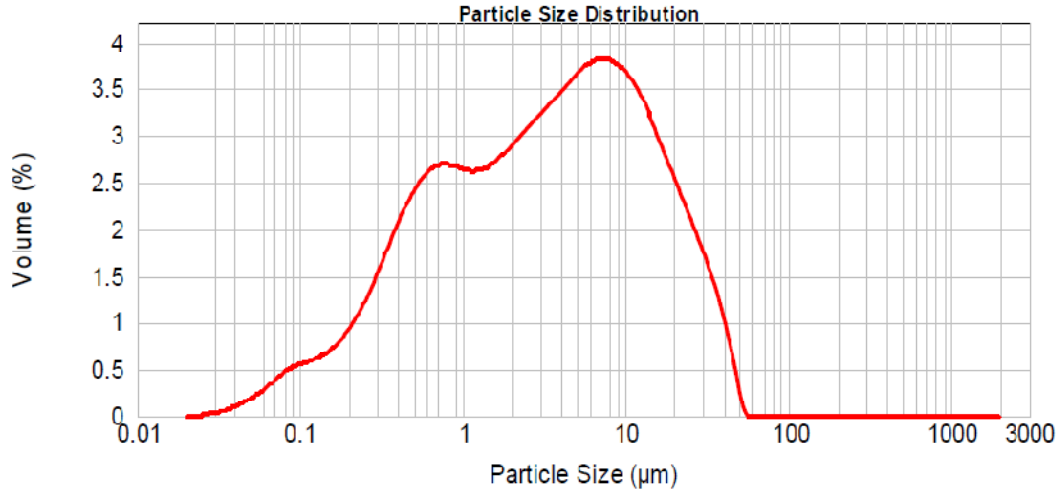
**Şekil 7.3 :** Ağ. %82-83-84-85-86-88 Ti içeren ve 1500°C’ de 3 saat sinter işleme tabi tutulan numunelerin XRD analizi sonuçları



**Şekil 7.4 :** Ağ. %82-83-84 Ti içeren ve 1550°C’ de 3 saat sinter işleme tabi tutulan numunelerin XRD analizi sonuçları

Çıkan XRD sonuçları incelendiğinde Ağ. 83Ti-17C içeren numunenin 1550°C’ de 3 saat boyunca uygulanan sinter işlemi sonucunda en iyi sonucu verdiği, C ve Ti piklerinin gözlenmediği ve %100’ e çok yakın oranda TiC üretiminin gerçekleştiği

sonucuna varılmıştır. Üretilen bu tozun tane boyut dağılımı Şekil 7.5’ te verilmiş olup, ortalama tane boyutu 3,4µm olarak bulunmuştur. Bu kompozisyona sahip numunenin XRD analiz sonucu EK A.4’ te verilmiştir. Ölçülen tane boyutunu küçültmek amacıyla yapılan ilave öğütme işlemleri sonrasında tane boyutu değişimleri izlenmiş ve öğütme süresi arttıkça aglomerasyonun artmasından dolayı tane boyutunun da büyüdüğü görülmüştür.



**Şekil 7.5:** Laboratuvar koşullarında üretilen nihai TiC tozunun partikül tane boyutu dağılımı

### 7.1.2 TiC üretiminin ekonomik değerlendirmesi

Bu çalışmanın yapılma amaçlarından biri olan ekonomik üretim ve geri dönüşüm amacıyla laboratuvar koşullarında üretilen TiC tozunun temel üretim basamaklarında kullanılan cihaz ve hammaddeler üzerinden maliyeti hesaplanmıştır. Maliyet hesaplamasına cihaz maliyetleri, aşınmalar ve insan gücü hesaba katılmamış olup yalnızca harcanan enerji ve malzeme açısından hesaplama yapılmıştır. Söz konusu üretim maliyetleri Şekil 7.6’ da gösterilmiştir.

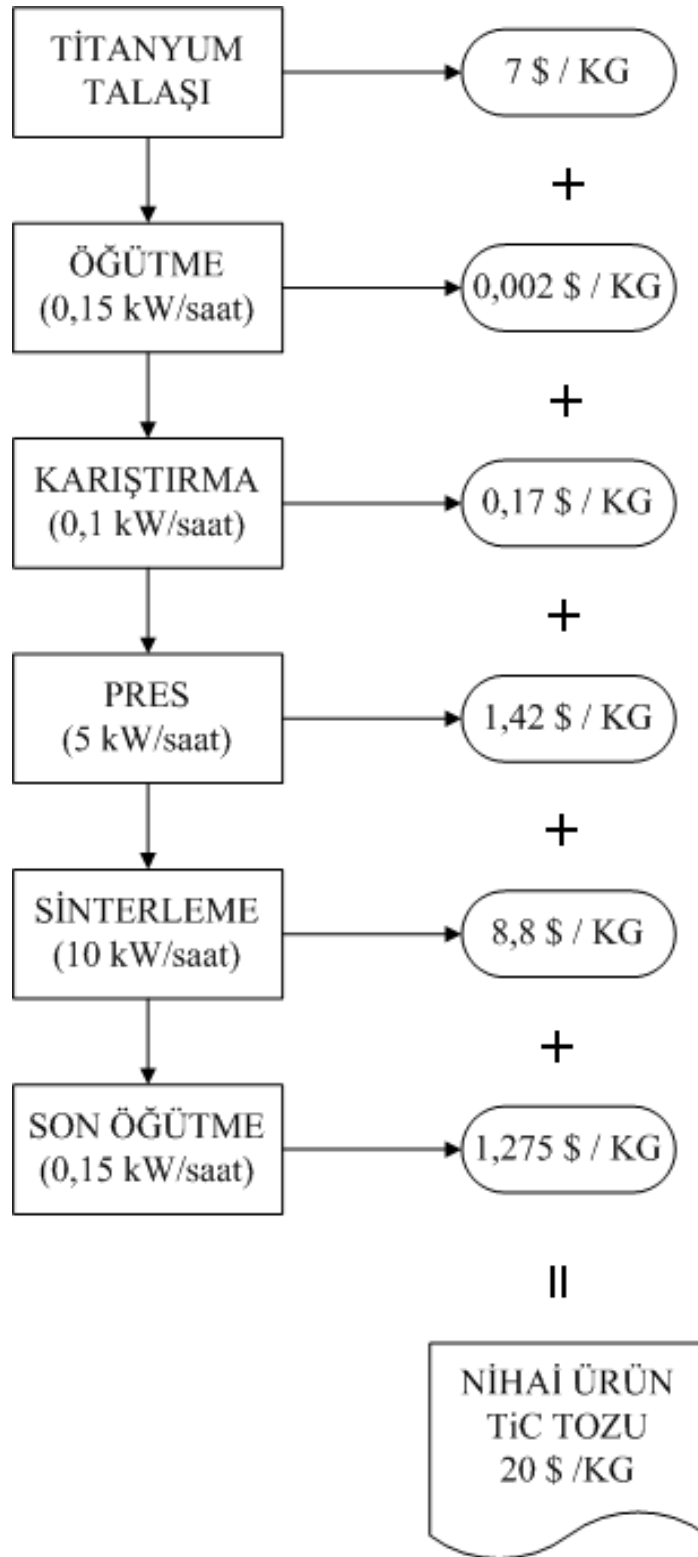
Bu maliyet değerleri göz önüne alınarak Çizelge 2.5’ te verilen fiyatlar ile karşılaştırma yapılmış, yapılan üretimin ekonomik açıdan değer vaat ettiği sonucuna varılmıştır.

Bu aşamadan sonra tez çalışmasının 2. bölümü olan sert metal üretimine geçilmiştir.

## 7.2 Sert metal üretimi sonuçları

Çalışmanın ikinci aşaması olan sert metal üretimi deneysel çalışmalarında deneysel sonuçlar yoğunluk ölçümü, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, XRD

analizi sonuçları, Vickers sertlik ölçümleri ve aşınma deney sonuçları olarak elde edilmiştir.

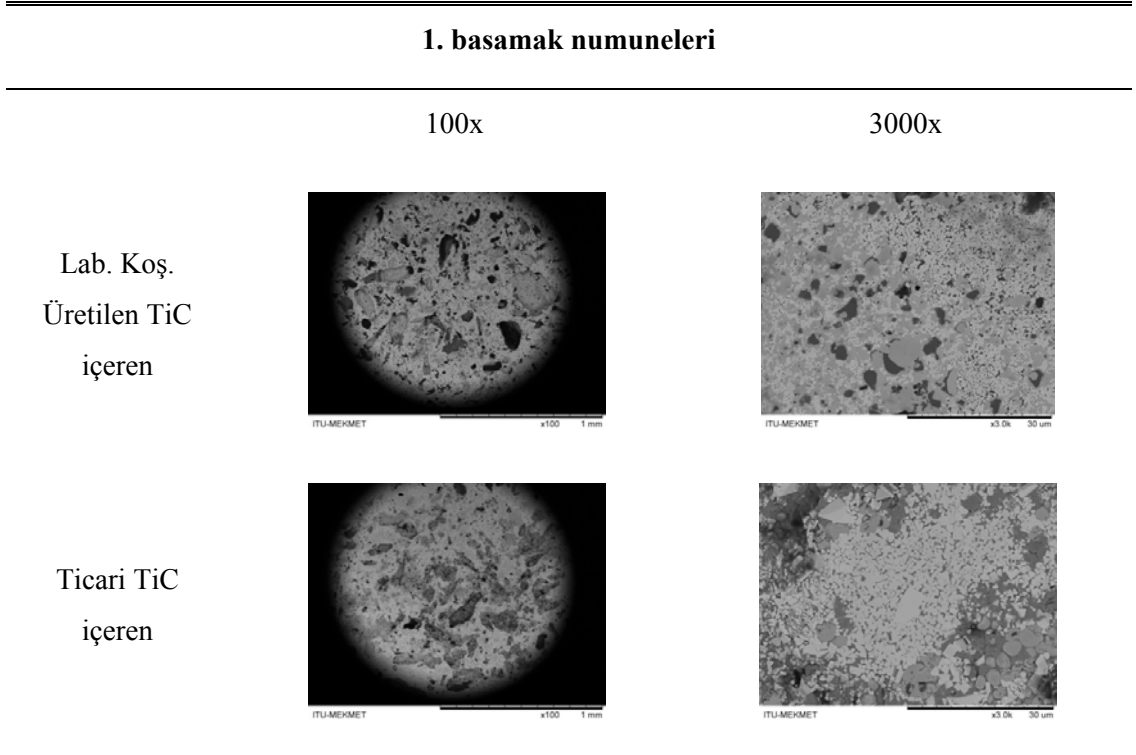


**Şekil 7.6 :** Laboratuar koşullarında üretilen TiC tozunun üretim maliyetleri

### 7.2.1 Üretim detayları ve görsel sonuçlar

Ek.2’ de gösterilen ayrıntılı akış şemasından da anlaşılabacağı üzere sert metal üretimi aşamaları 5 basamaktan oluşmaktadır.

1.basamakta belirlenen sert metal kompozisyonuna Ağ. %5 oranında stearik asit ilavesi yapılmış; tozlar, kuru karıştırma sonucunda prese tabi tutulmuş ardından bağlayıcı giderme ve deneysel çalışmalar kısmındaki Şekil 6.7’ de gösterilen 1. sinter rejimine tabi tutulmuşlardır. Sinter fırınından çıkarılan numunelerde büyük boyutlarda porlar (Şekil 7.7) ve boydan boya çatlamlar görülmüştür. İlave edilen bağlayıcı miktarının fazla olması, pres basıncının yüksek olması ve sinter rejiminden dolayı bu porların oluştuğu düşünülmüş ve bağlayıcı miktarının %5’ten %3’e düşürülmesine, pres basıncının 625 MPa’dan 200MPa’ya düşürülmesine ve sinter rejiminin de Şekil 6.8’de gösterilen rejim ile değiştirilmesine karar verilmiştir.

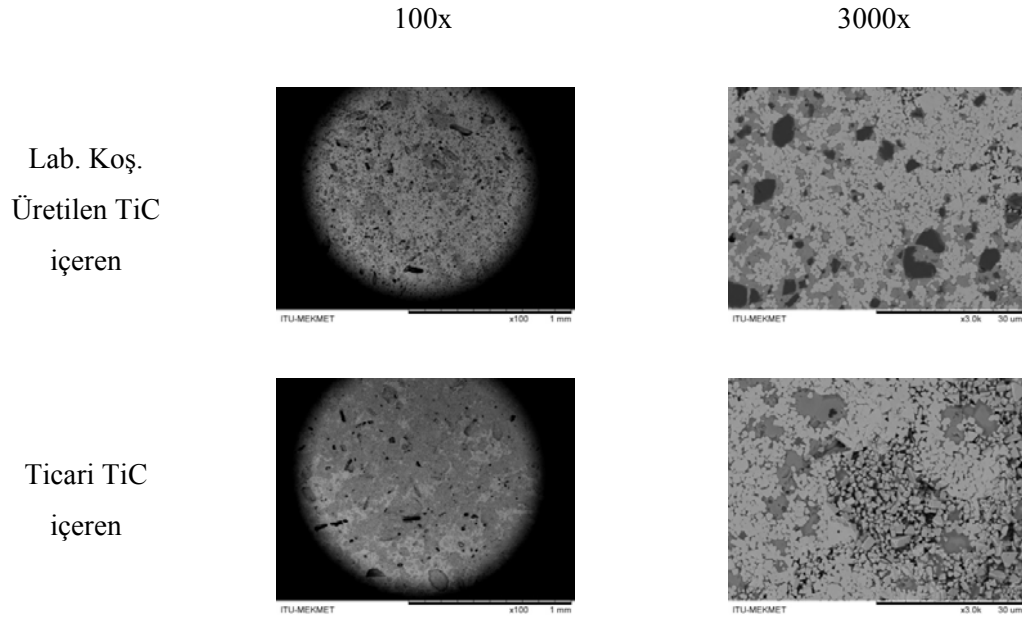


**Şekil 7.7 :** 1. Basamakta üretilen numunelerin mikro yapı ve SEM fotoğrafları

2. basamakta kararlaştırılan değişiklikler üzerinden hazırlanan yeni numunelerde çatlak ve porların mevcudiyetinin (Şekil 7.8) devam ettiği görülmüştür. Bunun üzerine bir sonraki basamak üretimlerinde bağlayıcı kullanılmamasına karar verilmiştir. Ayrıca kullanılan toz boyutlarının birbirinden farklı olmasından dolayı karışımın ve presin istenilen derecede gerçekleştirilemediği düşünülmüş bu nedenle

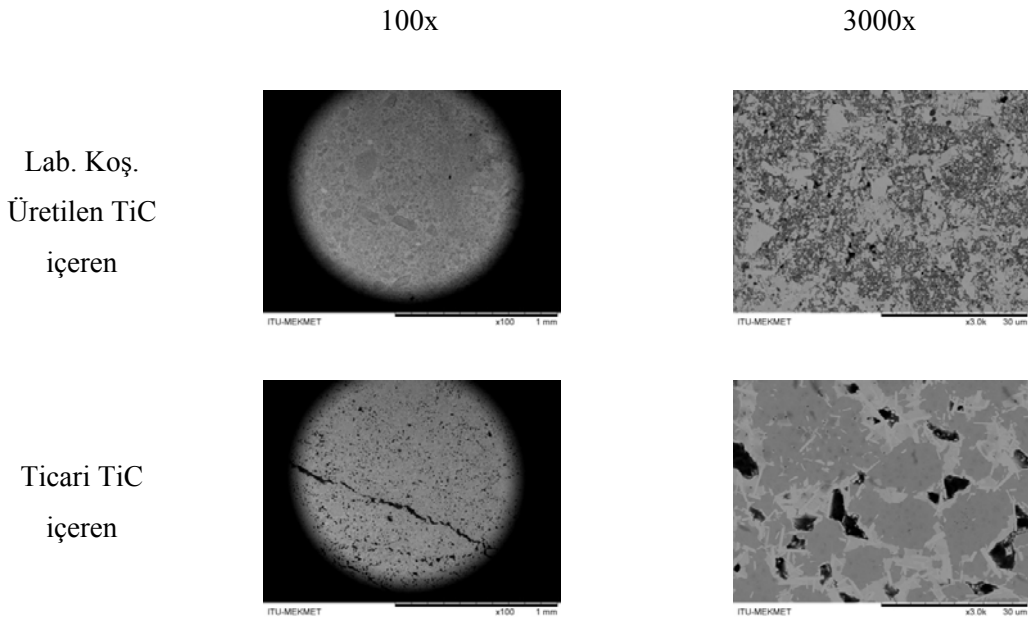
homojen toz boyutu ve karşımı sağlamak amacıyla sonraki aşamalarda pres öncesi mekanik alaşımlama (MA) yapılmasına karar verilmiştir.

## 2. basamak numuneleri



Şekil 7.8 : 2. Basamakta üretilen numunelerin mikro yapı ve SEM fotoğrafları

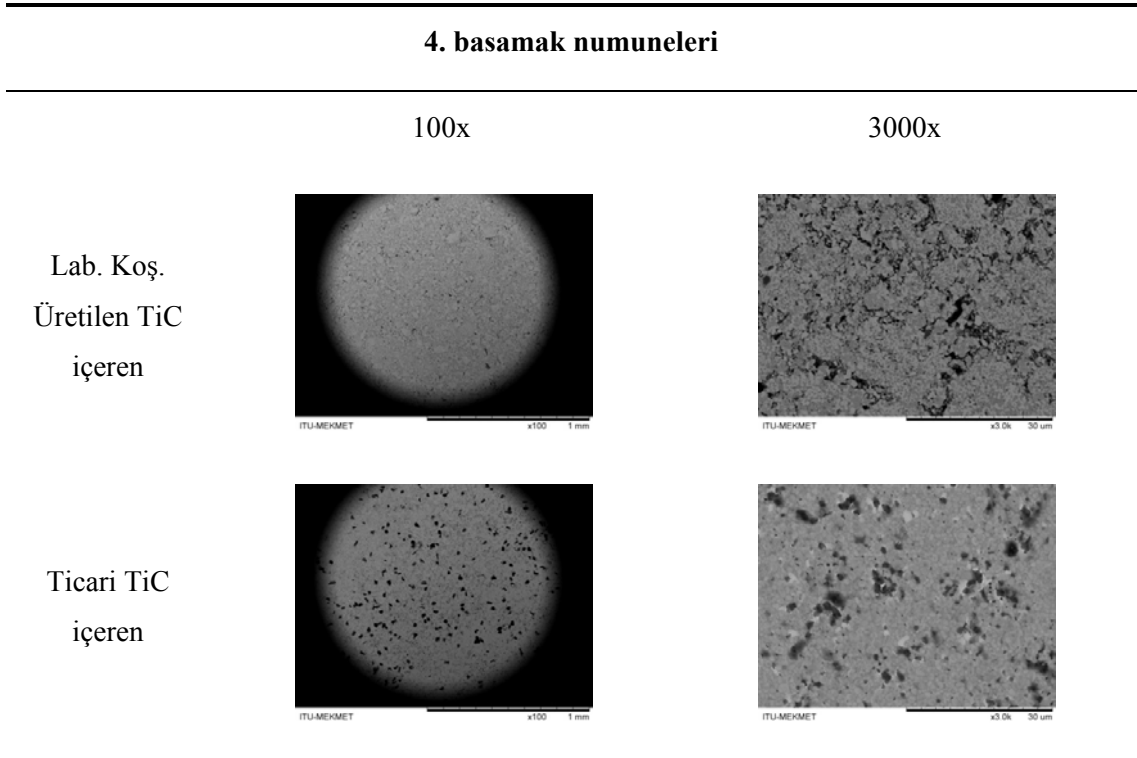
## 3. basamak numuneleri



Şekil 7.9 : 3. Basamakta üretilen numunelerin mikro yapı ve SEM fotoğrafları

3. basamakta toz karışımları öncelikle 6 saat MA işlemine tabi tutulmuş ardından 200MPa basınç altında preslenip 2. sinter rejimine tabi tutulmuştur. Bu numunelerde bağlayıcı kullanılmadığından bağlayıcı giderme işlemi uygulanmamıştır. Sinter sonrası elde edilen numunelerde çatlak görülmemiş fakat az miktarda porlara (Şekil 7.9) rastlanmıştır. Porlu yapıyı minimize etmek amacıyla MA süresinin 6 saatten 9 saate çıkarılmasına karar verilmiş, kompaktlama işleminin daha iyi yapılabilmesi için pres basıncı 450MPa'ya çıkarılmıştır.

4. basamakta numunelere 9 saat MA sonrası 450MPa basınçta pres ve 2. sinter rejimi uygulanmış ve elde edilen numunelerin görsel incelemeleri (Şekil 7.10) sonucunda optimum üretim şartlarına ulaşıldığına karar verilmiştir.

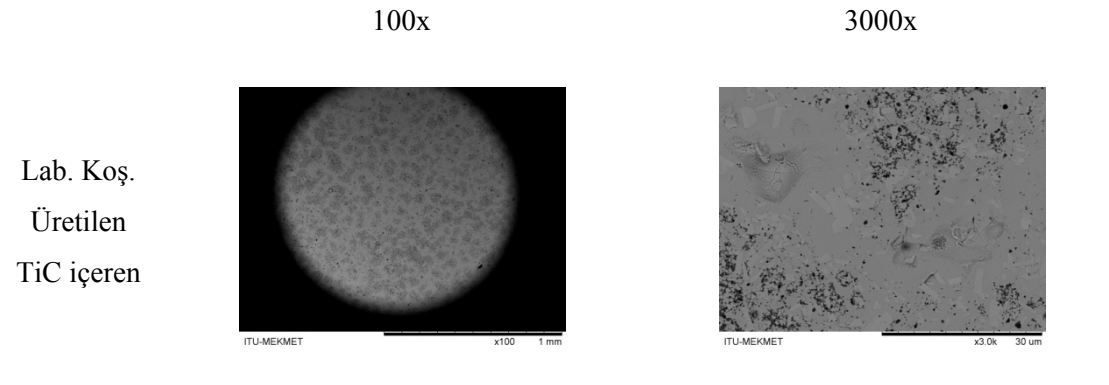


**Şekil 7.10 : 4. Basamakta üretilen numunelerin mikro yapı ve SEM fotoğrafları**

5. basamak olan son basamak sadece laboratuvar koşullarında üretilen TiC içeren numuneye uygulanmış olup (Şekil 7.11), ticari TiC içeren numuneye uygulanmamıştır. 4. basamaktaki üretim akışıyla tek farkı MA süresinin 12 saat olarak uygulanmasıdır. Bunun sebebi mikro yapı incelemeleri sırasında ticari ve laboratuvar koşullarında üretilen TiC içeren numunelerin farklı görüntüler vermesi sonucu MA süresinin tane oluşumu üzerindeki etkiyi görmektir. Ticari TiC kullanılarak üretilen sert metal numunelerinin SEM görüntülerinde taneler ve tane

sınırları çok net görünürken, laboratuvar koşullarında üretilen TiC ile üretilen sert metal numunelerinde taneler tam olarak görünmemektedir.

### 5. basamak numuneleri



**Şekil 7.11 :** 5. Basamakta üretilen numunelerin mikro yapı ve SEM fotoğrafları

Bütün üretilen numunelerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş SEM görüntüleri EK A.3’te verilmiştir. Aşağıda, sert metal üretim basamaklarında üretilen numunelerin toplu olarak yoğunluk, SEM görüntüleri, sertlik ve aşınma değerleri karşılaştırılacak olup üretim basamakları boyunca kaydedilen gelişmeler gösterilecektir.

#### 7.2.2 Yoğunluk Değerleri

5 basamak sonunda üretilen 78WC-16TiC-6Co sert metallerinin yoğunluk ölçüm sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir. 78WC-16TiC-6Co sert metalinin teorik yoğunluğu  $13.50 \text{ g/cm}^3$ ’tür.

Üretilen numunelerin yoğunluk değerlerine bakıldığında teorik yoğunluktan daha düşük değerlerin elde edildiği fakat üretim parametrelerinin değişmesiyle yoğunluğun artış gösterdiği görülebilmektedir. 1. ve 2. basamak üretimlerinde toz karışımı içerisinde bulunan stearik asit, sinterleme öncesi bağlayıcı giderme sonucu yapıdan uzaklaştırılmış ve numunelerde porlu yapı ve çatlak oluşmasına neden olmuştur. Bu çatlak ve porlar yoğunluk değerlerini düşürmüştür. Son 3 basamakta üretilen numunelerde, laboratuvar koşullarında üretilen TiC içeren numunelerin yoğunluk değerlerinde MA süresinin arttıkça yoğunluğun da arttığı söylenebilmektedir.

**Çizelge 7.1 : Yoğunluk Değerleri**

| Numune                                           | Yoğunluk<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Göreceli<br>Yoğunluk<br>(%) |
|--------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| <b>1. Basamak üretim numuneleri</b>              |                                  |                             |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 8,50                             | 63                          |
| Ticari TiC içeren                                | 9,40                             | 70                          |
| <b>2. Basamak üretim numuneleri</b>              |                                  |                             |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 9,60                             | 71                          |
| Ticari TiC içeren                                | 9,41                             | 70                          |
| <b>3. Basamak üretim numuneleri (6 saat MA)</b>  |                                  |                             |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 10,52                            | 78                          |
| Ticari TiC içeren                                | 10,44                            | 77                          |
| <b>4. Basamak üretim numuneleri (9 saat MA)</b>  |                                  |                             |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 10,62                            | 79                          |
| Ticari TiC içeren                                | 10,19                            | 76                          |
| <b>5. Basamak üretim numuneleri (12 saat MA)</b> |                                  |                             |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 10,77                            | 80                          |

### 7.2.3 Sertlik Değerleri

Numunelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla Vickers mikro sertlik testi uygulanmış ve sertlik ölçüm sonuçları üretim basamaklarına bağlı olarak Çizelge 7.2 'de verilmiştir.

Sonuçlardan, üretim parametreleri üzerinde yapılan değişiklikler sonucunda her yeni basamakta üretilen numunenin sertliğinin artış gösterdiği ve bu durumun hem ticari hem de laboratuvar koşullarında üretilen TiC içeren numunelerde gözlemlendiği görülmüştür. İlk üretim basamaklarında numunelerde gözlenen porlar ve çatlaklar, son aşama numunelerde büyük oranda azaldığından sinter işleminin daha başarılı yapılması sağlanmış ve numunenin sertliğini oldukça arttırmıştır.

### 7.2.4 Aşınma değerleri

Aşınma deneyleri en iyi sonuçların elde edildiği 4. ve 5. basamak üretim numunelerine uygulanmış olup numuneler ve top üzerine yapılan mikroskopik incelemeler sonucunda aşınma izi görülmemiştir. Numunelere ait yük – ortalama sürtünme katsayısı verileri Çizelge 7.3' te gösterilmiştir.

**Çizelge 7.2 : Tüm Üretilmiş Numunelerin Ortalama Sertlik Değerleri**

| Numune                                           | Ortalama Sertlik Değeri (HV) | Standart Sapma Değerleri |
|--------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| <b>1. Basamak üretim numuneleri</b>              |                              |                          |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 1799                         | 225                      |
| Ticari TiC içeren                                | 1699                         | 425                      |
| <b>2. Basamak üretim numuneleri</b>              |                              |                          |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 2053                         | 224                      |
| Ticari TiC içeren                                | 1934                         | 403                      |
| <b>3. Basamak üretim numuneleri (6 saat MA)</b>  |                              |                          |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 2256                         | 157                      |
| Ticari TiC içeren                                | 2215                         | 261                      |
| <b>4. Basamak üretim numuneleri (9 saat MA)</b>  |                              |                          |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 1951                         | 268                      |
| Ticari TiC içeren                                | 1737                         | 389                      |
| <b>5. Basamak üretim numuneleri (12 saat MA)</b> |                              |                          |
| Lab. koşullarında üretilen TiC içeren            | 1986                         | 157                      |

Sürtünme katsayısı değerlerine bakıldığında 10N normal yük altındaki aşınma testleri sadece 12 saat MA uygulanan numunelere başarıyla uygulanabilmiştir.

Mikro yapı görüntüleri ve yoğunluk değerleri açısından en iyi sonuçlar, ticari TiC içeren numunelerde 9 saat MA uygulanmış numune, lab. koşullarında üretilen TiC içeren numunelerde de 12 saat MA uygulanmış numunede elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre her 2 numuneye ait 5 ve 7N normal yük ve 5000mm aşınma mesafesi uygulanarak gerçekleştirilmiş aşınma testi sonuç grafikleri Ek A.5' de verilmiştir.

**Çizelge 7.3 :** 4. ve 5. basamak numunelerine ait yük – ortalama sürtünme katsayı değerleri

| Numune                                                  | Uygulanan yük/aşınma test mesafesi |           |            |             |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------|------------|-------------|
|                                                         | 5N/5000mm                          | 7N/5000mm | 10N/5000mm | 10N/15000mm |
| 9 saat MA                                               |                                    |           |            |             |
| uygulanmış ticari TiC içeren numune                     | 0,212                              | 0,309     | -          | -           |
| 9 saat MA                                               |                                    |           |            |             |
| uygulanmış lab. koşullarında üretilen TiC içeren numune | 0,195                              | 0,251     | -          | -           |
| 12 saat saat MA                                         |                                    |           |            |             |
| uygulanmış lab. koşullarında üretilen TiC içeren numune | 0,202                              | 0,178     | 0,179      | 0,222       |



## 8. SONUÇLAR

Grade 4 kalite titanyum talaşından titanyum karbür tozu üretmek ve bu tozu sert metal üretiminde kullanmak amacıyla yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

TiC tozu üretimi ile ilgili sonuçlar;

1. Titanyum talaşlarına grafit ilavesi yapılarak oluşturulan toz-talaş karışımlarından sinterleme metoduyla TiC tozu üretiminde kompozisyon, sinter süresi ve sinter sıcaklığı önemli üretim parametreleridir.
2. Talaştan başlayarak yapılan TiC tozu üretimi için optimum üretim parametreleri olarak; kompozisyonun Ağ. %83Ti - 17C ve sinterleme sıcaklığı ve süresinin 1550°C ve 3 saat olduğu belirlenmiştir.
3. Sinterleme işlemi sonrasında yapılan öğütme işlemi ile ortalama 3,4µm tane boyutuna sahip titanyum karbür tozu elde edilmiştir.

Sert metal üretimi ile ilgili sonuçlar;

4. Sert metal üretimindeki en önemli parametreler bağlayıcı miktarı, pres basıncı, sinter rejimi ve mekanik alaşımlama süresidir.
5. Bu çalışma kapsamında üretilen TiC tozu (3,4µm) ve ticari TiC tozu (1µm) Ağ. %78WC-16TiC-6Co kompozisyonunu oluşturacak şekilde karıştırılıp sinterlendikten sonra sert metal üretimi yapılmıştır. En uygun sert metal üretim parametreleri ticari TiC içeren numunelerde 9 saat MA süresi iken laboratuvar koşullarında üretilen TiC içeren numunelerde 12 saat MA süresi olarak bulunmuştur.
6. MA işlemi ile göreceli yoğunluk değerleri kuru karıştırmaya nazaran %12 oranında artmıştır. Kuru karıştırma ile %70 oranında elde edilen göreceli yoğunluk değerleri MA süresinin artmasıyla %80 değerine çıkmıştır.
7. Tüm üretim basamakları sonuçları irdelendiğinde gerek SEM görüntüleri gerekse sertlik ve yoğunluk değerlerinde, laboratuvar koşullarında üretilen sert

metal numunelerinin, ticari TiC ile üretilen numuneler göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

8. Aşınma deneyleri 4. ve 5. basamak üretim numunelerine uygulanmış olup numuneler ve top üzerine yapılan mikroskopik incelemeler sonucunda aşınma izi görülmemiştir
9. Tüm bu genel sonuçlar irdelendiğinde; atık olarak ticari açıdan önem ifade etmeyen titanyum talaşından, kullanılabilir ve ticari olarak üretilen sert metallerle karşılaştırılabilir nitelikte yeni malzeme üretiminin yapılabileceği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- ASM Metals Handbook**, 1992. *Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Species-Purpose Metals Titanium and Titanium Alloys*, 9. Ed., **3**, p.352.
- Brookes, K.J.A.**,1998. *Hardmetals and Other Hard Materials*, 3rd ed., p.220, East Barnet, Hertfordshire, UK: International Carbide Data..
- Cook, F G., Skinner, M. and Haddad, R.**, 1984. Fatigue properties of carbon and porous Ti-6Al-4V alloy, *J Biomed Mater Res*, **18**, pp. 497–512.
- Debouzy, S.**, 1994. Sintering of Ti-TiC metal matrix composites, *Y.Lisans Tezi*, McGill University, Montreal.
- Donachie**, 2000, Titanium a technical guide, ASM international, 1st ed., p.11.
- DPT İhtisas Raporu**, 2001. Sekizinci Beş Yıllık kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I (Asbest-Grafit-Kalsit-Fluorit-Titanyum) Çalışma Grubu Raporu, DPT:2618 – ÖİK:629, **s.91**, Ankara.
- Eloff, C.P.**,1984. *Production of Metal Carbides, Metals Handbooks*, 9th Ed., **7**, p.158.
- Erdoğan, M.**, 2001. *Mühendislik Alaşımların Yapı ve Özellikleri*, 2. Baskıdan Çeviri, Cilt 2, Ankara.
- Farhat, Z.N.**, 2003. Microstructural Characterization of WC-TiC-Co Cutting Tools During High-Speed Machining of P20 Mold Steel, *Materials Characterization*, **51**, p.117– 130.
- Froes, F.H. and Eylon, D.**, 1985. *Titanium, Science and Technology*, **1**, Eds. G. Lutjering, U. Zwickler and W. Bunk, West Germany, p. 267.
- Froes, F.H.**,1984. *Production of Titanium Powder, in Metals Handbooks*, 9th edition, **7**, p.164.
- Geçkinli, E.**, 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, İ.T.Ü matbaası, İstanbul.
- German, R.M.**, 1985. *Liquid phase sintering*, New York.
- German, R.M.**, 1994. *Powder Metallurgy Science*, Princeton, New Jersey.
- German, R.M.**, 1996. *Sintering Theory and Practice*, Princeton, New Jersey.
- Goetzel, G.C.**,1984. *Cermets, Metals Handbooks*, 9th edition, **7**, p.806.
- Gökdemir, Y.**, 2005, Saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımlarının yüksek sıcaklıkta oksidasyon davranışı, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Günyüz, M.**, 2007. Titanyum alaşımlarının mikroark oksidasyonu, *Y.Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Hill, S., (2001): Titanium Revolution. *New Scientist Magazine*, **170**, no. 2297.
- Holt, J.B. and Munir Z.A., 1986. Combustion Synthesis of Titanium carbide: Theory and Experiment, *Journal of Material Science*, **21**, p.251-259
- Hornbogen, E., Eggeler, G., Werner, E., 2008. *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von keramik, Metall, Polymer und Verbundwerkstoffen*, 9th. Ed., p.467.
- Isakov, E., 2008. *Cutting Data for Turning of Steel, Chapter 2: Cutting Tool Materials*, Industrial Press, p.155.
- Journal of Phase Equilibria*, **20**, No.3, 1999
- Kang, S.J.L., 2005. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, United Kingdom.
- Kecskes, L.J., Benck, R.F. ve Netherwood, P.H., 1990. *The Journal Of The American Ceramic Society*, **73**, p.383.
- Lassner E. ve Schubert W.D., 1999. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds, Kluwer Academic, New York.
- Lee, J.H., 1997. Synthesis of TiC by shock- assisted solid-state reaction sintering, *Phd. Thesis*, Georgia University, USA.
- Lengever W., Dreyer K., 2002. Functionally Graded Hardmetals, *Journal of Alloys Compounds*, Switzerland.
- Leyens, C. and Peters, M., 2003. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Liu, Y.B., Lim, S.C., Lu, L. ve Lai, M.O., 1994. Recent development in the fabrication of metal matrix particulate composites using powder metallurgy techniques. *Journal of Materials Science*, **29**, 1999-2007.
- Lütjering, G. and Williams, C., 2003. *Titanium*, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Mahmutoglu, S.H., 2006. Toz metalurjisi yöntemiyle yüzeyine karbür takviye edilmiş düşük karbonlu çeliklerin üretimi ve mikro yapısı, *Y.Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Manley, B., Holt, J.B. ve Munir, Z.A., 1984. Sintering of combustion synthesized titanium carbide, sintering ans heterogeneous catalysis, *Materials Science Research*, **16**.
- Merzhanov, A.G., 1990. Self propagating high temperature synthesis: twenty years of search and findings, *Combustion and Plasma Synthesis of High temperature materials*, VCH Publishers, New York, p.1.
- Munir, Z.A. and Anselmi T.U., 1989. Self propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion, *Materials Science Reports*, Amsterdam, **3**, p.277-365
- Newkirk, J.W. ve Kosher, R.A., 2004. Designing with powder metallurgy alloys, in *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Eds. Totten, G.E., Xie, L. And Funatani, K, M. Dekker, New York.
- Oberg, E., 1992. *Machinery's Handbook*, Industrial Press; **24**. Ed., New York.

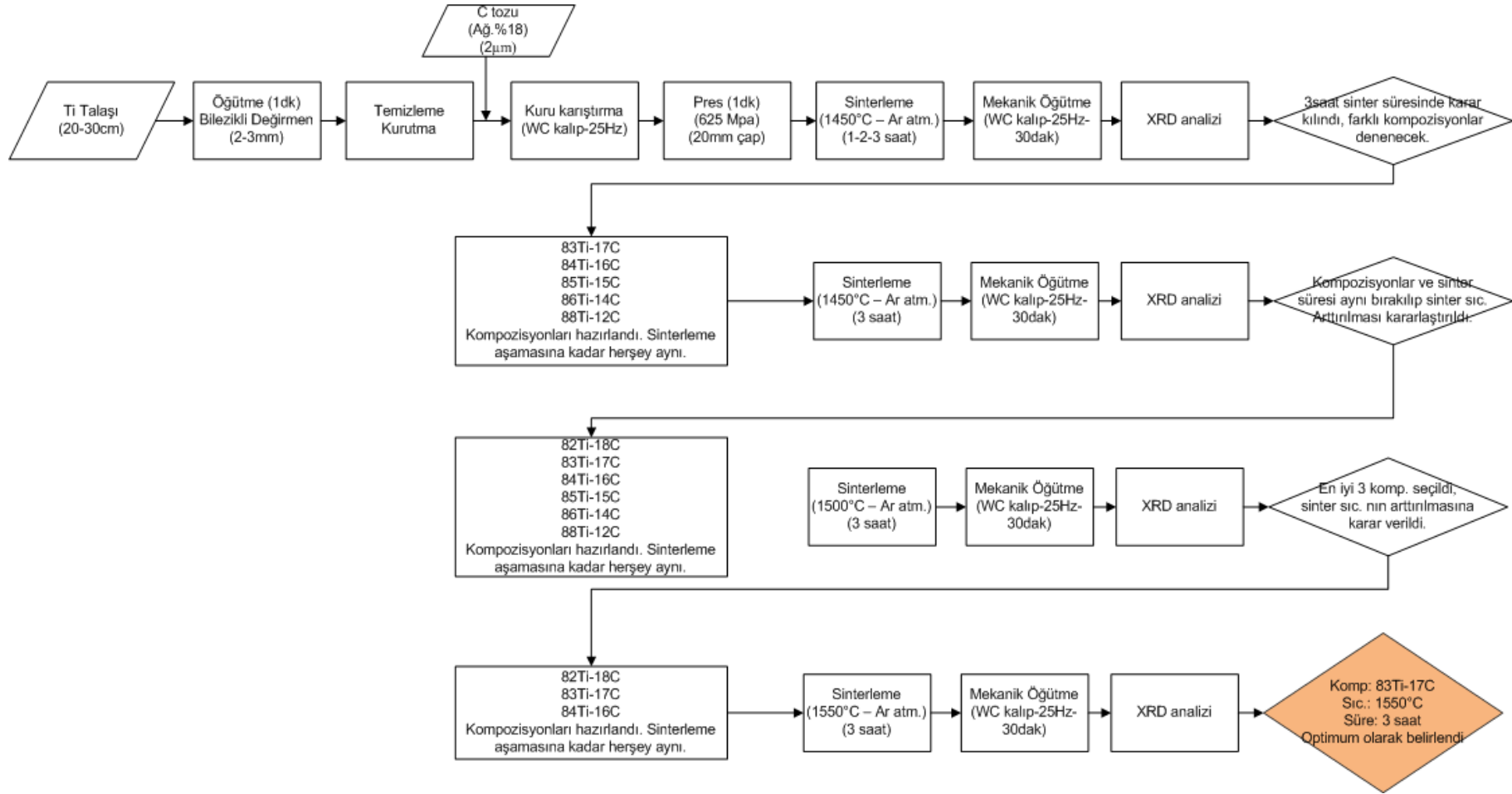
- Peştrelî, D.**, 2009. Mekanik alaşımlama yönteminin WC-Co sert metal sisteminin sinterleme davranışı üzerine etkisi, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.Ü, İstanbul.
- Pierson, H.O.**, 1996. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publications, USA.
- Sarıtaş, S., Türker, M., Durlu, N.**, 2007. *TM ve Parçacıklı malzeme işlemleri*, Ankara.
- Schwarzkopf, P. and Kieffer, R.**, 1953. *Refractory Hard Metals - Borides, Carbides, Nitrides and Silicides*, Macmillan, New York.
- Smith, J.F.**, 1999. Journal of Phase Equilibria And Diffusion, **20**, No.3, Metals Park; New York.
- Storms, E.K.**, 1967. *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York.
- Strzeciwlk D., Wokulski Z., Tkacz P.**, 2003: Microstructure of TiC Crystals Obtained from High Temperature Nickel Solution. *Journal of Alloys and Compounds*, **350**, pp. 256-263
- Suryanarayana, C.**, 2001: Mechanical alloying and milling, *Materials and Science*, **46**, 1-184.
- Suryanarayana, C., Ivanov, E. and Boldyrev, V.V.**, 2001: The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*, **304-306**, 151-158.
- Trent, E.M.**, 1991. *Metal Cutting*, Oxford, UK: Butterworth-Heinemann.
- Upadhyaya G.S.**, 2001. Materials science of cemented carbides - an overview, *Materials and Design*, **22**, 483-489.
- Url-1** : <<http://tr.wikipedia.org/wiki/Titanyum>>, alındığı tarih 02.11.2009.
- Url-2** : <<http://www.1bilgi.com/maden/5439/titan.html>> , alındığı tarih 10.11.2009.
- Url-3**: <<http://www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/alan.html>> , alındığı tarih 11.11.2009
- Url-4**:  
<[http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/fb134f258b1f786\\_ek.pdf?dergi=JEOL\\_OJ%DD%20M%DCHEND%DDSL%DD%D0%DD%20DERG%DDS%DD](http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/fb134f258b1f786_ek.pdf?dergi=JEOL_OJ%DD%20M%DCHEND%DDSL%DD%D0%DD%20DERG%DDS%DD)> , alındığı tarih 19.09.2009.
- Url-5** : <[http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium\\_carbide](http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_carbide)> , alındığı tarih 20.11.2009
- Url-6**: <[http://www.mansuroglu.com/kou/projeler/eberker\\_a.zip](http://www.mansuroglu.com/kou/projeler/eberker_a.zip)> alındığı tarih 01.12.2009
- Url-7** : <[http://ntp.niehs.nih.gov/files/Hard\\_MetalsBD-FINAL\\_%28SCG-17Mar09%29.pdf](http://ntp.niehs.nih.gov/files/Hard_MetalsBD-FINAL_%28SCG-17Mar09%29.pdf)>, alındığı tarih 21.07.2009.
- Url-8**: <<http://www.metalprices.com/FreeSite/metals/ti/ti.asp#Tables>>, alındığı tarih 01.11.2009.
- Url-9**: <<http://www.recycle.net/Metal-E/ti/xv066500.html>>, alındığı tarih 01.11.2009.
- Url-10**: <<http://www.advancedmaterials.us/>>, alındığı tarih 01.11.2009

- US 6.977.225 B2**, 2005. Chemical Vapor Deposition of Titanium from Titanium Tetrachloride and Hydrocarbon Reactants, United States Patents, ABD.
- Weimer, A.W.**, 1997. *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, p.333, Chapman and Hall, London.
- Yersel, G.**, 1978. Grafit Yataklarının Jeolojisi Madenciliği ve Dünya Üretimi, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, **5**, Sayfa 18, Ankara.
- Yılmaz, O.**, 2006. Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen kesici uçların proses, yapı ve mekanik özellik ilişkileri, *Y.Lisans tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Yue, R.P. and Weatherly, G.**, 1984. The fatigue strength of porous coated Ti-6Al-4V implant alloy, *J Biomed Mater Res*, **18**, pp. 1043–1058.
- Zhao J., Zhang S., Qiang Q., Wu S.**, 1998. The Combustion Synthesis of Titanium Carbide Used as Abrasive, Scientific Commons. USA.

## **EKLER**

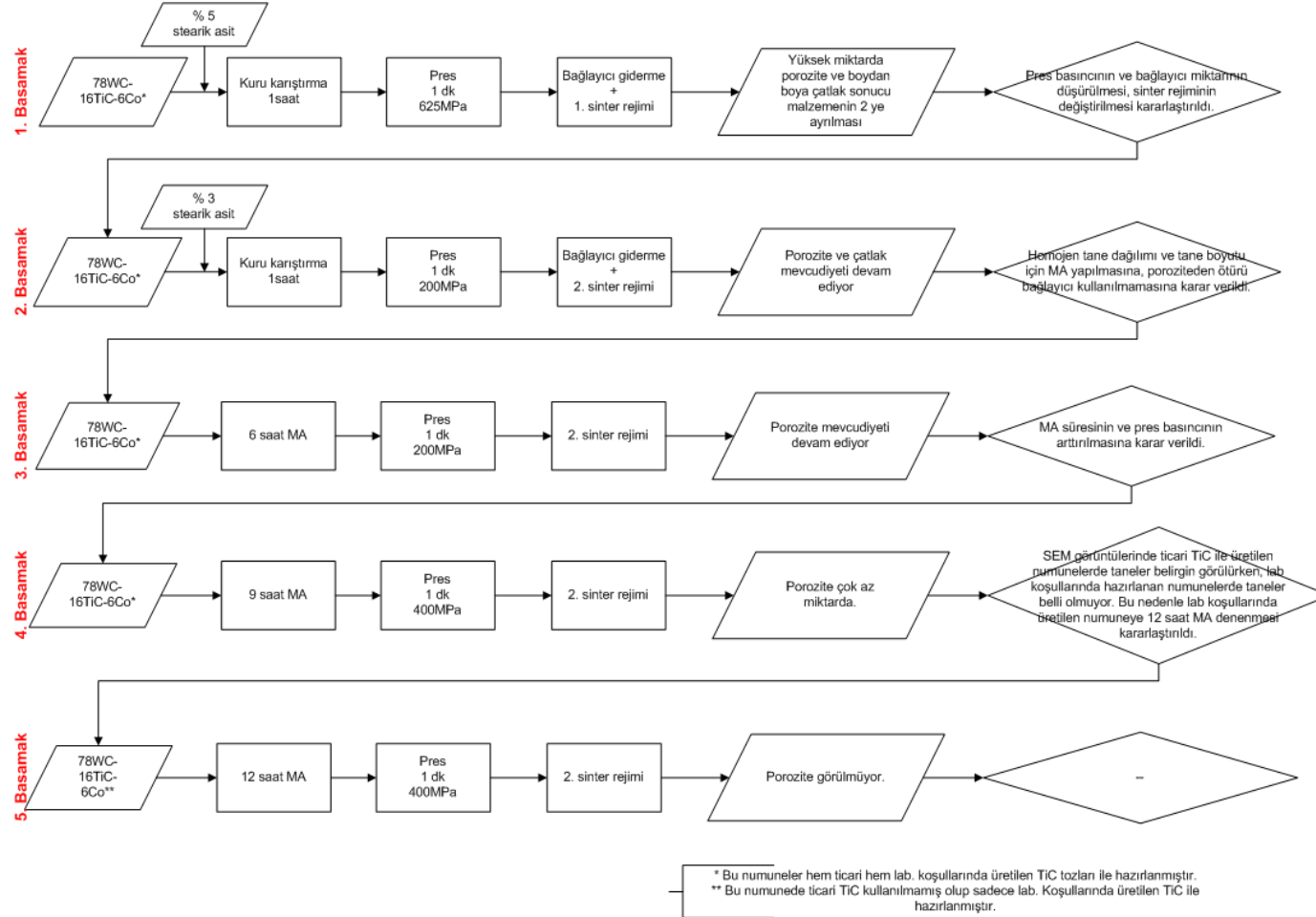
- EK A.1** : TiC üretimi aşamaları
- EK A.2** : Sert metal üretimi aşamaları
- EK A.3** : Sert metal numunelerinin SEM görüntüleri
- EK A.4** : Ağ. %83 Ti içeren ve 1550°C’ de 3 saat sinter işlemine tabi tutulan numunenin XRD analizi sonucu
- EK A.5** : En iyi sonuç elde edilen numunelerinin sürtünme katsayısı - sürtünme kuvveti / test süresi grafikleri

## EK A.1



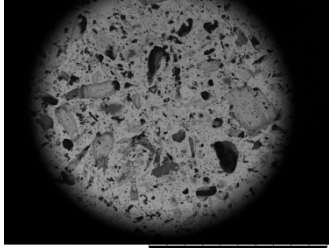
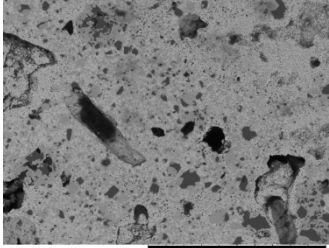
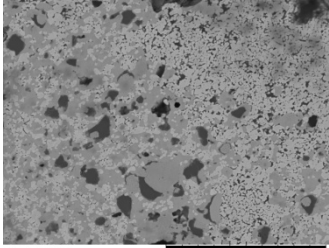
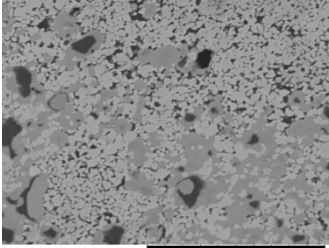
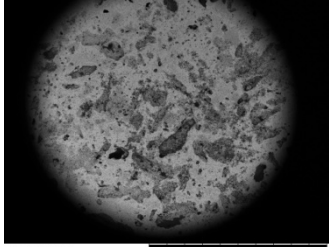
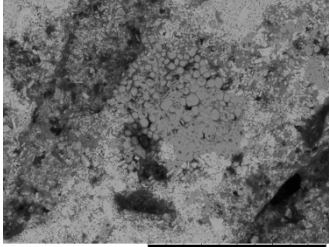
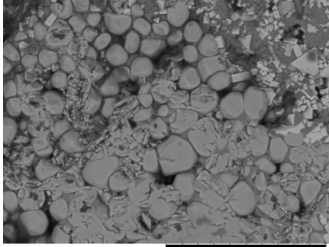
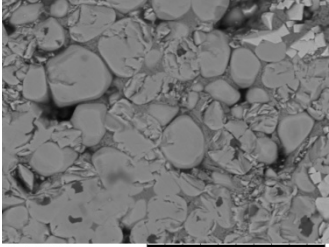
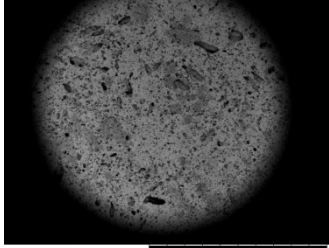
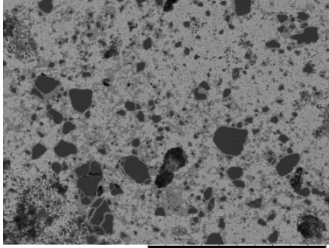
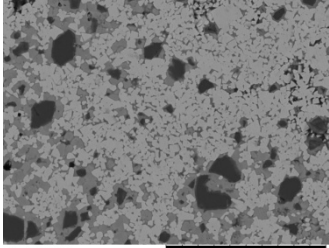
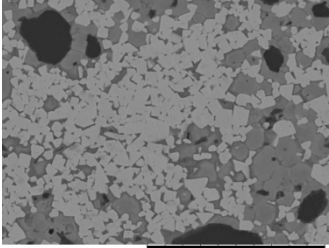
Şekil A.1 : TiC tozu üretim aşamaları

## EK A.2

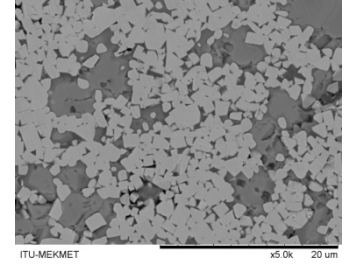
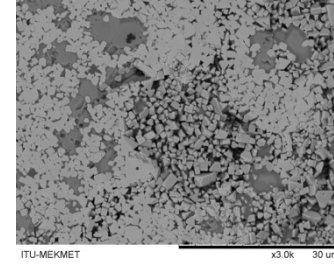
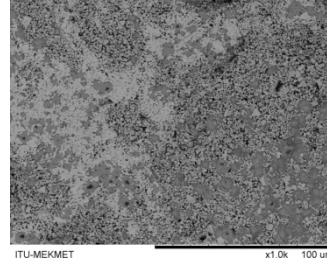
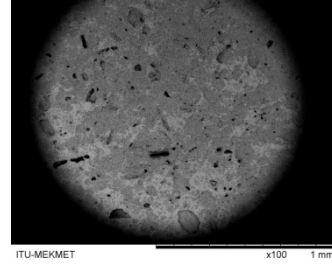


Şekil A.2 : Sert metal üretim aşamaları

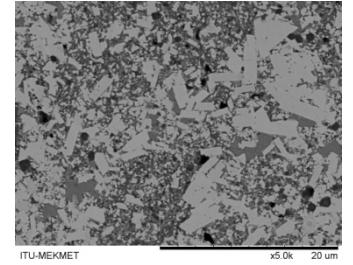
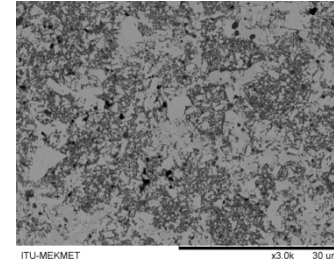
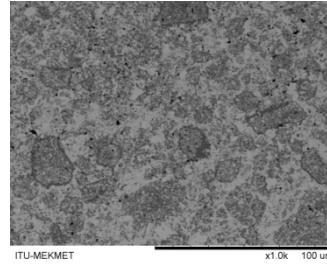
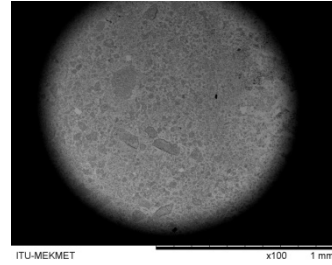
### EK A.3

|                         |                                     | 100X                                                                                | 1000X                                                                                 | 3000X                                                                                 | 5000X                                                                                 |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.basamak<br>numuneleri | Lab. Koş.<br>Üretilen<br>TiC İçeren |    |    |    |    |
|                         | Ticari TiC<br>İçeren                |   |   |   |   |
| 2.basamak<br>numuneleri | Lab. Koş.<br>Üretilen<br>TiC İçeren |  |  |  |  |

Ticari TiC  
İçeren

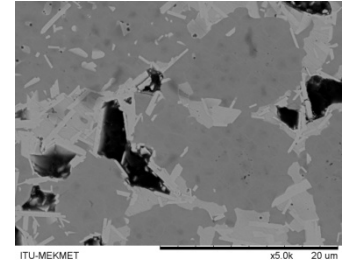
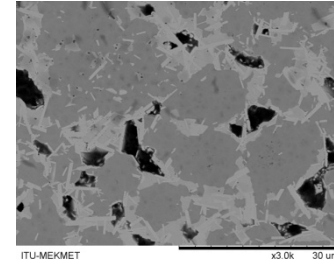
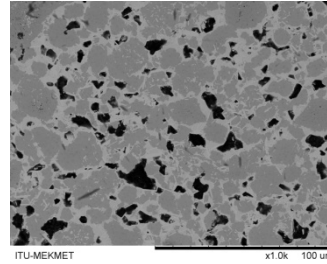
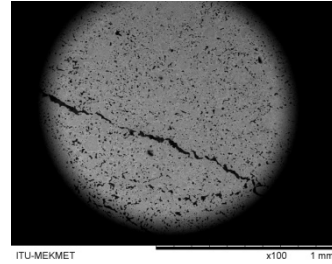


Lab. Koş.  
Üretilen  
TiC İçeren



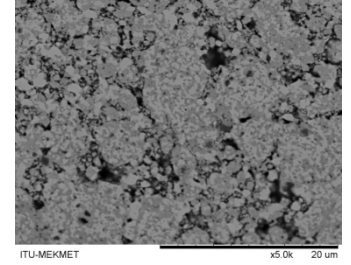
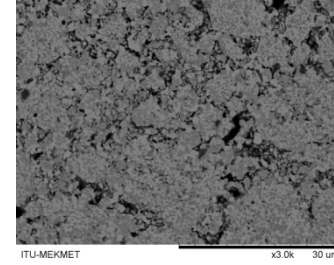
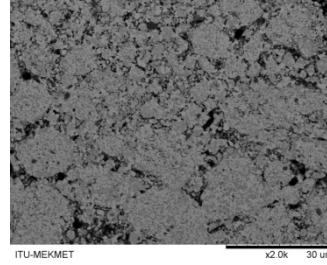
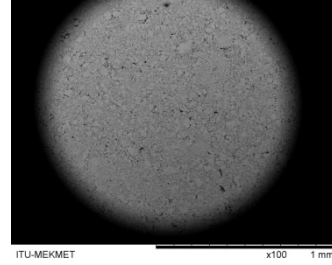
3.basamak  
numuneleri

Ticari TiC  
İçeren

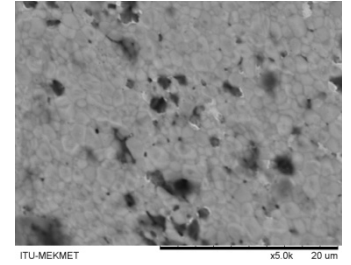
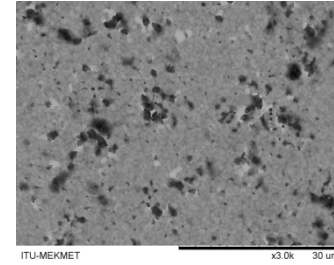
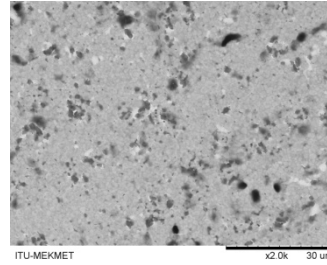
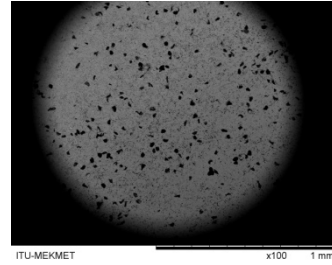


4.basamak  
numuneleri

Lab. Koş.  
Üretilen  
TiC İçeren

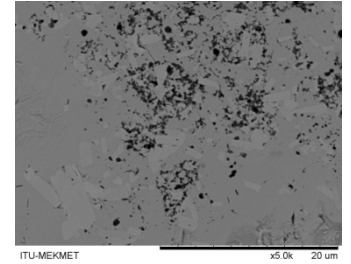
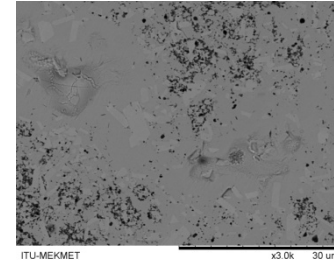
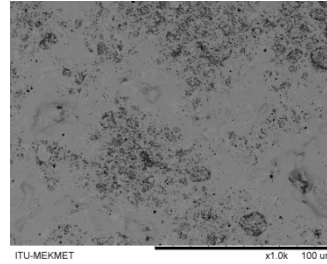
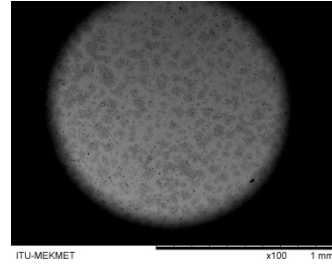


Ticari TiC  
İçeren



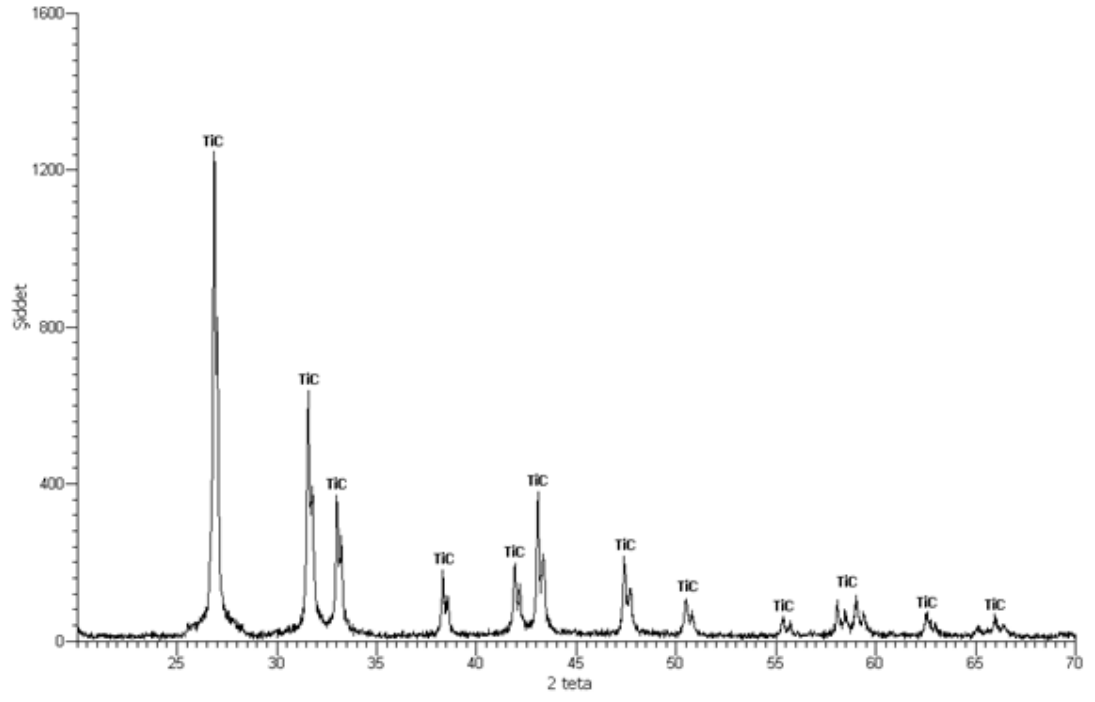
5.basamak  
numuneleri

Lab. Koş.  
Üretilen TiC  
İçeren



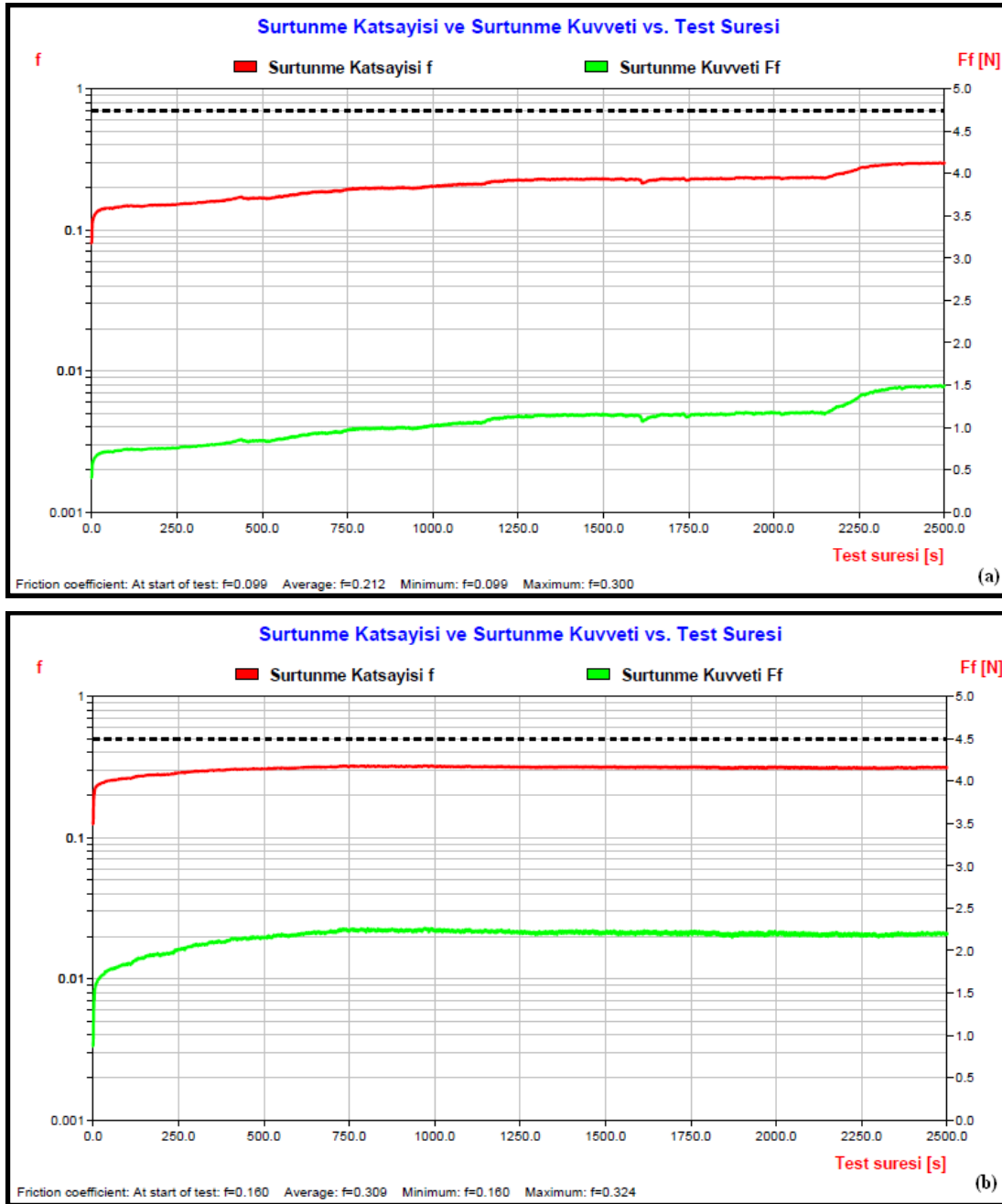
Şekil A.3 : Üretilen sert metal numunelerinin farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri

#### EK A.4

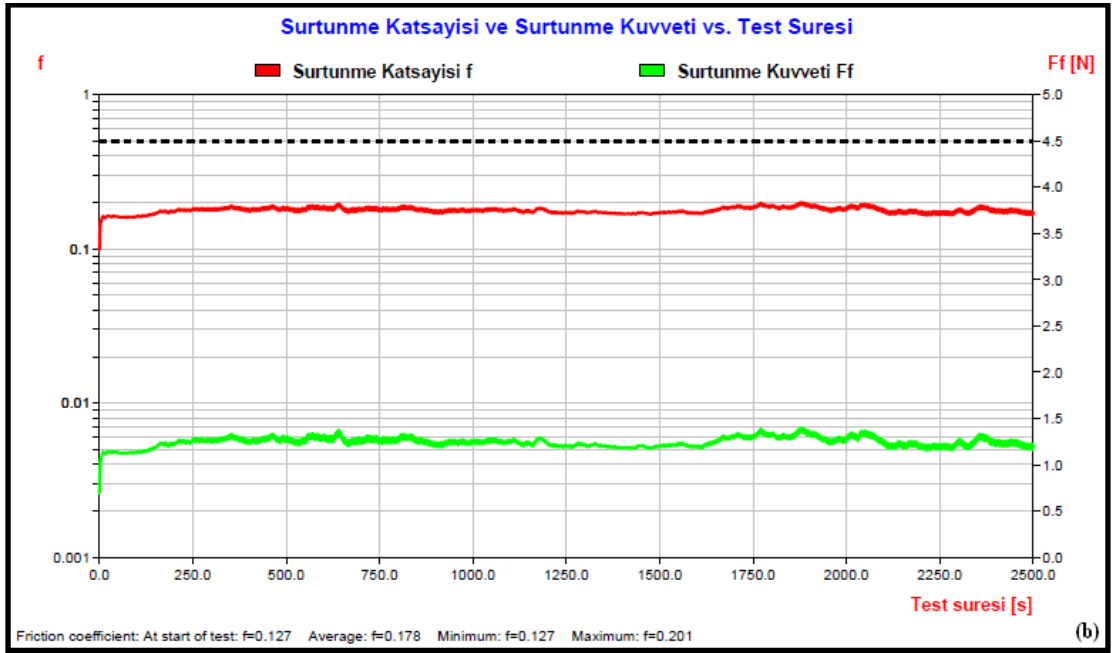
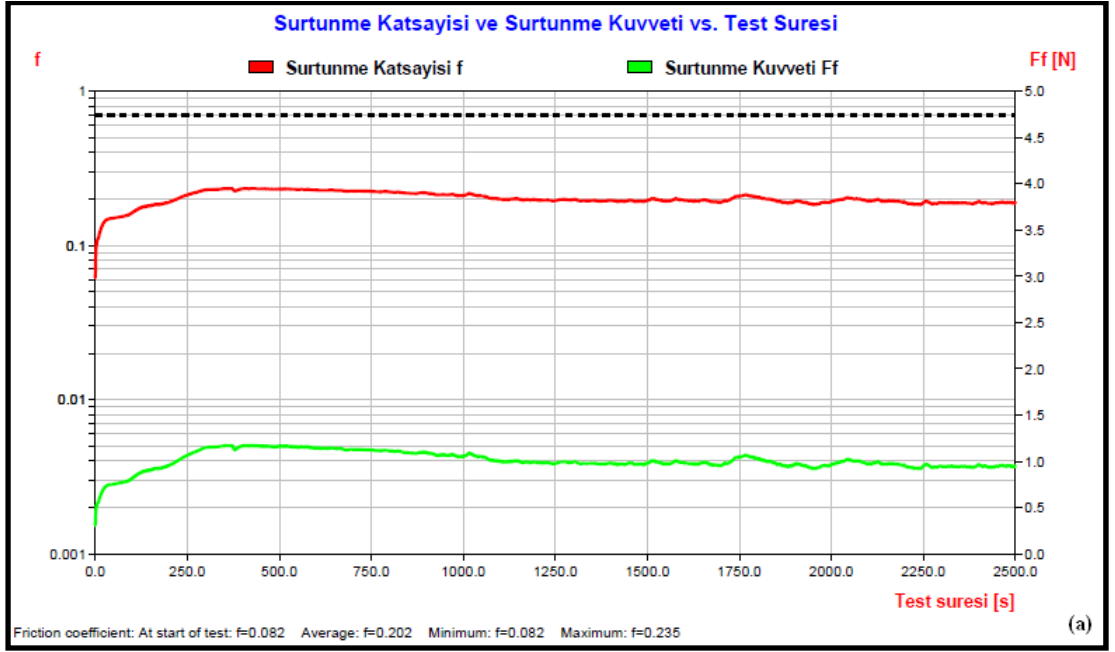


Şekil A.4 : Optimum koşullarda üretilen TiC tozunun XRD analiz sonucu

## EK A.5



**Şekil A.5 :** 9 saat MA uygulanmış, ticari TiC içeren numunenin (a) 5N (b) 7N yük altındaki sürtünme katsayısı grafiği



**Şekil A.6 :** 12 saat MA uygulanmış, lab. koşullarında üretilen TiC içeren numunenin  
(a) 5N (b) 7N yük altındaki sürtünme katsayısı grafiği



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Dilek DUMAN

**Adres:** Ataşehir - İSTANBUL

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul – 30.05.1984

**Lisans Üniversitesi:** İ.T.Ü. – Metalurji ve Malzeme Mühendisliği