

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BİYOMEDİKAL ATIĞI TİTANYUM TALAŞLARINDAN MEKANİK ÖĞÜTME
YÖNTEMİ İLE YÜKSEK SAFLIKTA TİTANYUM TOZU SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Oğuzhan ÇUVALCI

TEMMUZ 2025
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOMEDİKAL ATIĞI TİTANYUM TALAŞLARINDAN MEKANİK ÖĞÜTME
YÖNTEMİ İLE YÜKSEK SAFLIKTA TİTANYUM TOZU SENTEZİ**

Oğuzhan ÇUVALCI

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 / 06 / 2025

Tezin Savunma Tarihi : 01 / 07 / 2025

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Temel VAROL

Trabzon 2025

ÖNSÖZ

“Biyomedikal Atığı Titanyum Talaşlarından Mekanik Öğütme Yöntemi İle Yüksek Safılıkta Titanyum Tozu Sentezi” başlıklı çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu yüksek lisans tezi Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 122M371 numaralı proje kapsamında finansal olarak desteklenmiş olup, desteklerinden dolayı TÜBİTAK’ a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim sürecinde çalışmaları ve başarıları ile öğrencilerine ilham olan ve bilgi birikimini bizimle paylaşan değerli danışman hocam Prof. Dr. Temel VAROL başta olmak üzere lisans eğitimimden itibaren yanımda olan, çalışkanlığını ve hoşgörüsünü örnek aldığım Arş. Gör. Serhatcan Berk AKÇAY’a, yüksek lisans sürecinde desteklerini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Serdar ÖZKAYA, Arş. Gör. Mücahit KOCAMAN, Yüksek Mühendis Furkan Emre BAŞKARA’ya, sensör test deneylerindeki katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Soheil MOBTAKERİ’ye ve son olarak KTÜ Metalurji ve Malzeme bölümünde görev alan bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca koşulsuz sevgilerini ve desteklerini hissettiğim ve bu günlere gelmeme vesile olan annem Semra ÇUVALCI, babam Metin ÇUVALCI ve sevgili ablam Büşra ORUÇ’a teşekkür ederim.

Oğuzhan Çuvalcı

Trabzon 2025

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Biyomedikal Atığı Titanyum Talaşlarından Mekanik Öğütme Yöntemi İle Yüksek Saflıkta Titanyum Tozu Sentezi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Temel VAROL’un sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 01/07/2025

Oğuzhan ÇUVALCI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Titanyumun Tarihçesi.....	1
1.2. Titanyumun Temel Özellikleri	1
1.3. Saf Titanyum (CP-Ti).....	5
1.4. Saf Titanyumun Üretilmesi	6
1.4.1. Kroll Prosesi	7
1.5. Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması.....	10
1.5.1. α Alaşımları	11
1.5.2. $\alpha+\beta$ Alaşımları.....	11
1.5.3. β Alaşımları	12
1.6. Titanyum Kullanım Alanları	14
1.7. Toz Metalurjisi	15
1.8. Toz Metalurjisi Tarihçesi	16
1.9. Toz Metalurjisinin Genel Tanımı	16
1.10. Toz Metalurjisi Üretim Yöntemleri.....	17
1.10.1. Mekanik Yöntemler.....	18
1.10.2. Kimyasal Yöntemler.....	19
1.11. Titanyum Dioksit (TiO_2)	19
1.12. Literatür Taraması	20
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
2.1. Atık Ti Talaşından Toz Üretimi	23
2.1.1. Ti Talaşların Ön Temizliği ve Kurutulması	24
2.1.2. Ti Talaşlarının Kırılma İşlemi	26

2.1.3. Islak Öğütme ve Kurutma	27
2.1.4. Kuru Öğütme.....	32
2.2. Karakterizasyon Deneyleri	38
2.2.2. Ti Tozlarının Morfolojik İncelenmesi	38
2.2.2. Ti Tozlarının Elementel ve Faz Yapısı Analizi.....	39
2.2.3. Ti Tozlarının Boyutsal Analizi.....	40
2.2.4. Görünür Yoğunluk Hesabı	41
2.2.5. Sertlik Deneyi.....	42
2.2.6. Termo-Gravimetrik Analiz.....	43
2.2.7. TiO_2 Sensör Testi	44
3. BULGULAR	45
3.1. Mekanik Öğütme Öncesi Ti Talaşlarının Morfolojisi	45
3.2. Ti Tozunun Morfolojik İncelemesi	46
3.2.1. 5:1 Bilye-Toz Parametresiyle Üretilen Ti Tozlarının Morfolojik İncelemeleri.....	46
3.2.2. 10:1 Bilye-Toz Parametresiyle Üretilen Ti Tozlarının Morfolojik İncelemeleri.....	50
3.2.3. 15:1 Bilye-Toz Parametresiyle Üretilen Ti Tozlarının Morfolojik İncelemeleri.....	54
3.3. Ti Tozlarının EDS Spektrumu ve Haritalandırılması.....	57
3.4. Ti Toz Boyutu Analizi.....	59
3.5. Görünür Yoğunluk Hesabı	63
3.6. XRD Analizi.....	65
3.7. Partikül Sertliği.....	67
3.8. Oksidasyon Analizi	68
3.9. TiO_2 Sensör Analizi.....	70
4. SONUÇLAR.....	72
5. ÖNERİLER	74
6. KAYNAKÇA	75
ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans

ÖZET

BİYOMEDİKAL ATIĞI TİTANYUM TALAŞLARINDAN MEKANİK ÖĞÜTME YÖNTEMİ İLE YÜKSEK SAFLIKTA TİTANYUM TOZU SENTEZİ

Oğuzhan ÇUVALCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Temel VAROL
2025, 82 Sayfa

Bu çalışmada, Cp-Ti parçacıkları, farklı bilye-toz oranları ve öğütme süreleri kullanılarak, talaşlı üretim yöntemlerinden biri olan tornalamadan elde edilen titanyum talaşları ıslak ön öğütme ile desteklenip mekanik öğütme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ile elde edilen en küçük parçacık boyutu, 5:1 oranı ile üretilen tozlara kıyaslandığında yaklaşık 15 kat daha küçük olduğu gözlenmiştir. 15:1 bilye-toz oranında 4 saatlik öğütme işlemi sonrasında, Cp-Ti parçacıklarının yapısında TiO_2 (Anataz ve Rutil) fazları gözlemlenirken daha düşük bilye-toz oranları (5:1 ve 10:1) kullanılarak yapılan öğütme işlemlerinin XRD analiz sonuçlarında oksidasyon belirtileri bulunmamıştır. 0,5 saatlik öğütme süresinde, en düşük görünür yoğunluk ve sertlik sırasıyla 2,8 g/cm³ ve 126 HV olarak tespit edilmiştir. 7 saatlik öğütme süresinde ise, en yüksek görünür yoğunluk ve sertlik sırasıyla 3,45 g/cm³ ve 325 HV olarak ölçülmüştür. Ayrıca geri dönüşümden kazanılmış Ti tozlarından elde edilen TiO_2 tozlarının hidrojen gazına karşı tepkisi test edilmiş olup 1000 ppm'den 40000 ppm'e kadar lineer artan bir tepki alınmıştır. Karakterizasyon işlemleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını difraktometresi (XRD), enerji dağılım spektrometresi (EDS), Termogravimetre analiz (TGA) ve toz boyutu ölçümü için lazer ışık saçılımı prensibi ile çalışan Mastersizer cihazı kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Titanyum, Titanyum talaşı, Metalik toz, Mekanik öğütme, TiO_2

Master Thesis

SUMMARY

HIGH PURITY TITANIUM POWDER SYNTHESIS FROM BIOMEDICAL WASTE TITANIUM SHAVINGS BY MECHANICAL GRINDING METHOD

Oğuzhan ÇUVALCI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgical and Material Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Temel VAROL
2025, 82 Pages,

In this study, Cp-Ti particles were produced by using mechanical grinding method by supporting the wet pre-grinding of titanium chips obtained from turning, which is one of the machining methods, by using different ball-powder ratios and grinding times. It was observed that the smallest particle size obtained with 15:1 ball-powder weight ratio was approximately 15 times smaller compared to the powders produced with 5:1 ratio. After 4 hours of grinding process with 15:1 ball-powder ratio, TiO₂ (Anatase and Rutile) phases were observed in the structure of Cp-Ti particles, while no oxidation signs were found in the XRD analysis results of the grinding processes performed using lower ball-powder ratios (5:1 and 10:1). At 0.5 hours of grinding time, the lowest apparent density and hardness were determined as 2.8 g/cm³ and 126 HV, respectively. In the 7-hour milling period, the highest apparent density and hardness were measured as 3.45 g/cm³ and 325 HV, respectively. In addition, the response of TiO₂ powders obtained from recycled Ti powders to hydrogen gas was tested, and a linear increase in response was observed from 1000 ppm to 40,000 ppm. For characterization processes, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), energy dispersive spectrometer (EDS), thermogravimeter analysis (TGA) and a master sizer device operating with the laser light scattering principle for powder size measurement were used.

Keywords: Titanium, Titanium shavings, Metallic powder, Mechanical grinding, TiO₂

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Titanyumun sıkı paket hegzagonal (HCP) yapının hacim merkezli kübik (BBC) kristal yapıya dönüşümü	2
Şekil 2.	Dünya'daki çıkarılabilir titanyum yataklarının dağılımı 7	
Şekil 3.	Kroll prosesi ile saf titanyum üretim akış şeması	9
Şekil 4.	Sünger titanyumdan vakum ark eritme yöntemiyle ingot eldesi.	10
Şekil 5.	2017 yılında titanyum kullanımının sektörlere göre dağılım oranları	15
Şekil 6.	Metal tozunun presleme ile şekillendirilme işlemi.	17
Şekil 7.	Yüksek enerjili mekanik öğütme işleminin şematik gösterimi.....	19
Şekil 8.	Biyomedikal implant malzemesi talaşlı üretim öncesi.	23
Şekil 9.	Titanyum tozu üretim iş akış şeması.	24
Şekil 10.	Ön temizleme işleminde kullanılan kimyasal ve su arıtma cihazı.....	25
Şekil 11.	Temizleme solüsyonunun hazırlanması.....	25
Şekil 12.	Ön temizleme işlemi.	26
Şekil 13.	Ti talaşlarının vakum atmosferli fırın içinde kurutulması.	26
Şekil 14.	a)Halkalı değirmen, b)Kırıcı Hazne.	27
Şekil 15.	Kırpma İşlemi; a)Kırpma işlemi öncesi ve b)kırpma işlemi sonrası Ti talaşları.....	27
Şekil 16.	Retsch Pm 200 Bilyeli Öğütücü.	28
Şekil 17.	Islak öğütülecek Ti talaşının hassas terazide tartılması.	28
Şekil 18.	Etanol ölçümü.....	29
Şekil 19.	Kırılmış talaş ve etanolün öğütücü hazneye ilavesi.....	29
Şekil 20.	Ti talaşlarının ıslak öğütülme işlemi sonrası.	30
Şekil 21.	Islak öğütme sonrası yapıdaki kirliliklerin yapıdan uzaklaştırılması.	31
Şekil 22.	Islak öğütme sonrası Ti talaşların makro görüntüsü.....	31
Şekil 23.	Ti talaşlarının etüv fırında kurutma işlemi.	31
Şekil 24.	Tungsten karbür öğütme haznesi ve bilye.	32
Şekil 25.	Islak öğütülmüş Ti talaşının tartılması.	34
Şekil 26.	Öğütücü bilyelerin tartılması.	35
Şekil 27.	Toz-bilye oranı hesaplanan tozun hazne içine yerleştirilmesi.....	35
Şekil 28.	Öğütme işlemi sonrası öğütücü hazne.	36
Şekil 29.	Öğütme işlemi biten Ti talaşın hazneden alınması.	36

Şekil 30.	Kuru öğütme sonrası elde edilen Ti parçacıkları.....	36
Şekil 31.	Hazne ve bilyelerin silisyum kumu ile temizlenmesi.	37
Şekil 32.	Ti talaşlarının üretim öncesi ve sonrası makro karşılaştırılması.	37
Şekil 33.	Thermo Scientific Apreo 2S model taramalı elektron mikroskobu (SEM).	38
Şekil 34.	PANalytical X'Pert3 Pro XRD test cihazı.	40
Şekil 35.	Mastersizer Hydro 2000e Model boyut bnaliz cihazı.....	41
Şekil 36.	Hacmi bilinen bir hazneye Ti tozunun doldurulması.	41
Şekil 37.	Ti tozu ile doldurulan haznenin hassas terazi ile tartılması.	42
Şekil 38.	Reçine ile kalıplanmış Ti tozları.....	42
Şekil 39.	Sertlik deneyi.	43
Şekil 40.	Perkin Elmer TGA 4000 TGA cihazı.	43
Şekil 41.	a) Sensör Test Düzeneği, b) elektrot.....	44
Şekil 42.	a) Kırpma işlemi öncesi Ti talaşı, b) kırpma işlemi sonrası Ti talaşı.	45
Şekil 43.	Islak öğütme sonrası Ti talaşının mikro görüntüsü.....	46
Şekil 44.	5:1-30 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	48
Şekil 45.	5:1-60 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	48
Şekil 46.	5:1-120 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	48
Şekil 47.	5:1-180 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	49
Şekil 48.	5:1-240 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	49
Şekil 49.	5:1-300 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	49
Şekil 50.	5:1-360 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	50
Şekil 51.	5:1-420 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	50
Şekil 52.	10:1-30 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	51
Şekil 53.	10:1-60 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	51
Şekil 54.	10:1-120 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	52

Şekil 55.	10:1-180 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	52
Şekil 56.	10:1-240 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	52
Şekil 57.	10:1-300 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	53
Şekil 58.	10:1-360 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	53
Şekil 59.	10:1-420 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü.	53
Şekil 60.	15:1-30 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü	54
Şekil 61.	15:1-60 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü	55
Şekil 62.	15:1-120 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü	55
Şekil 63.	15:1-180 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü	55
Şekil 64.	15:1-240 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü	56
Şekil 65.	15:1-300 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü	56
Şekil 66.	15:1-360 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü	56
Şekil 67.	15:1-420 dk bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen Ti parçacıklarının morfolojik görüntüsü	57
Şekil 68.	240 dk öğütülmüş Ti parçacıklarının EDS spektrumu ve haritalama görüntüsü	58
Şekil 69.	300 dk öğütülmüş Ti parçacıklarının EDS spektrumu ve haritalama görüntüsü	58
Şekil 70.	360 dk öğütülmüş Ti parçacıklarının EDS spektrumu ve haritalama görüntüsü	59
Şekil 71.	420 dk öğütülmüş Ti parçacıklarının EDS spektrumu ve haritalama görüntüsü	59
Şekil 72.	Ti parçacıklarının boyut dağılım eğrileri; a) 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ile üretilmiş Ti parçacıkları, b) 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ile üretilmiş Ti parçacıkları ve c) 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ile üretilmiş Ti parçacıkları	62
Şekil 73.	10:1 bilye-toz oranında mekanik öğütme işleminin, Ti parçacıklarının görünür yoğunluk değerine etkisi	65

Şekil 74.	Farklı öğütme parametreleriyle üretilen Cp-Ti partiküllerinin XRD analizi; a) bilye-toz oranı 5:1, b) bilye-toz oranı 10:1, c) bilye-toz oranı 15:1 ve d) (101) düzlemi için bilye-toz ağırlık oranı 15:1'de kırınım desenlerinin detaylı görünümü.	66
Şekil 75.	Farklı öğütme süreleri ve 10:1 bilye-toz oranı ile üretilen Cp-Ti tozlarının ortalama kristalit boyutu, ortalama kafes gerilmesi ve ortalama dislokasyon yoğunluğu.	67
Şekil 76.	10:1 bilye-toz ağırlık oranında farklı öğütme süreleriyle üretilen Ti parçacıklarının sertlik ölçümleri.	68
Şekil 77.	5:1, 10:1 ve 15:1 bilye-toz ağırlık oranlarında; a) 0.5 saat, b) 1 saat, c) 2 saat, d) 3 saat, e) 4 saat, f) 5 saat, g) 6 saat ve h) 7 saat öğütme kullanılarak üretilen Cp-Ti partiküllerinin TGA analiz grafikleri.	70
Şekil 78.	TiO ₂ 'nin XRD analizi	71
Şekil 79.	TiO ₂ 'nin farklı konsantrasyonlarda Hidrojen gazına verdiği tepkiler	71

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Ti elementinin genel özellikleri	3
Tablo 2. Titanyum temel özelliklerinin endüstride sıklıkla tercih edilen bazı metaller ile karşılaştırılması.....	4
Tablo 3. Ticari saflıktaki titanyumun genel özellikleri	5
Tablo 4. CP titanyum ve α (alfa) titanyum alaşımları için kimyasal bileşim ve minimum akma dayanımı	6
Tablo 5. Titanyumun alaşım elementleri ve titanyumun yapısına etkileri.....	12
Tablo 6. Titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri	13
Tablo 7. Öğütme işlemi parametreleri	33
Tablo 8. Öğütülmüş Cp-Ti parçacıklarının parçacık boyut değerleri	63

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ti	: Titanyum
TiCl ₄	: Titanyum Tetraklorür
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
HSP	: Hekzagonal Sıkı Paket
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
CP-Ti	: Ticari Saf Titanyum
ASTM	: American Society for Testing and Materials
O	: Oksijen
Fe	: Demir
α	: Alfa Titanyum
β -Ti	: Beta Titanyum
TM	: Toz Metalurjisi
WC	: Tungsten Karbür
gr	: Gram
cm	: Santimetre
W	: Watt
IACS	: International Annealed Copper Standard
CNC	: Computer Numerical Control
İKK	: İşlem Kontrol Katkısı
TGA	: Termogravimetrik Analiz

1. GENEL BİLGİLER

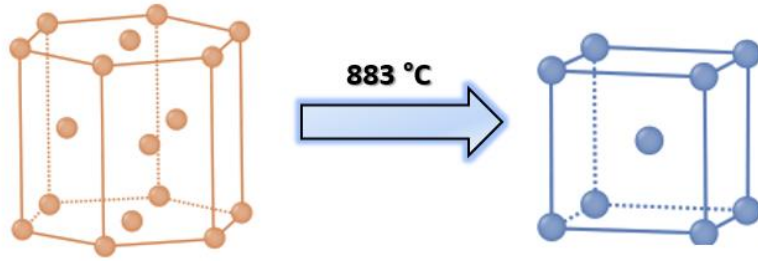
1.1. Titanyumun Tarihçesi

Titanyum (Ti), Dünya'da oldukça yaygın bir element olup meteoritlerde, Ay'da, Güneş'te ve diğer yıldızlarda da bulunmaktadır. Yerkabuğundaki yoğunluğu yaklaşık %0,6 civarındadır ve alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra metaller arasında dördüncü en bol bulunan elementtir (Zhecheva vd., 2005). Titanyumun başlıca mineralleri rutil, brookit ve anataz gibi oksitlerdir. Rutil ve anataz, tetragonal kristal yapıya sahipken, brookit ise ortorombik bir kristal yapıya sahiptir (Kaur ve Singh, 2019). İngiliz William McGregor, titanyum elementini 1789 yılında keşfetmiştir. Titanyum elementinin oksijen, azot ve hidrojen gibi gazlarla kolayca tepkimeye girme eğiliminde olduğu için doğada saf halde bulunmaz. Bu nedenle genellikle minerallerle bileşik halinde yer alır (Oyar, 2015). Ti elementinin saf olarak elde edilmesi ilk keşfedildiği yıllar için oldukça ileri teknoloji gerektiren zorlayıcı bir süreç olup, Nilson ve Petterson, saf titanyumu ancak 1887 yılında üretmişlerdir. Göreceli yüksek saflığa (%95) sahip metal ise 1919 yılında Hunter'ın çelik pota içinde titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) ve sodyumu birlikte pişirmesiyle elde edilmiştir (Yıldız 2010). 1940 yılına gelindiğinde Dr. Wilhelm Kroll, kendi adını verdiği "Kroll Yöntemi" ile ticari değere sahip olan saf titanyumu elde etmeyi başarmıştır. Bu işlem $TiCl_4$ bileşiğini koruyucu atmosferli bir fırında magnezyum ile indirgeyerek titanyum metaline dönüştürülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda, "titanyum süngeri" ya da "sünger metal" olarak bilinen, gözenekli yapıli titanyum elde edilmiştir (Kroll, 1940). Titanyum, yüksek erime sıcaklığı ve yüksek dayanımı nedeniyle nikel ve kobalt alaşımlarına alternatif olarak özellikle askeri donanımlarda ilgi çekmiştir. Titanyum, ABD Silahlı Kuvvetlerinde ilk endüstriyel kullanımını, 1952 yılında kullanıma alınan, DC-7 model uçağın motorundaki yanma odası ve motor bağlantılarında görülmüştür.

1.2. Titanyumun Temel Özellikleri

Titanyum ve Ti alaşımları, biyolojik uyumlulukları, yüksek erime sıcaklıkları, korozyona karşı dayanıklılıkları ve mükemmel mukavemet-ağırlık oranları gibi eşsiz özellikleri nedeniyle denizcilik, havacılık ve biyomedikal gibi zorlayıcı sektörlerde sıklıkla

tercih edilmektedir (Vangolu vd., 2010). Titanyum, düşük yoğunluğu, korozyona karşı yüksek direnci ve parlak yüzeyiyle dikkat çeken bir geçiş metalidir. Şekil 1’de görüleceği gibi oda sıcaklığında hekzagonal sıkı paket (hexagonal close-packed – (HCP)) kristal yapıdayken yüksek sıcaklıklarda (882,5 °C) ise yapısı değişerek hacim merkezli kübik (body-centered cubic – (BCC)) forma dönüşür. Bu kristalografik değişikliklerin, alaşım eklemeleri ve termokimyasal işlemlerle kontrol edilmesi, farklı alaşımların ve özelliklerin geliştirilmesinin temelini oluşturur. Alaşım elementleri titanyumun özellikleri üzerinde farklı etkilere sahiptir. Örneğin, alüminyum, vanadyum, demir, krom, kalay ve silisyum çekme dayanımı ve nihai çekme dayanımı değerini artırırken aynı zamanda sünekliği ve tokluğu azaltırlar. Alüminyum, zirkonyum ve molibden ısı direncini artırırken, korozyon direnci molibden, zirkonyum, niyobyum, tantal ve paladyum kullanımı ile artırılabilir. Öte yandan azot, karbon ve özellikle oksijen gibi elementler faz stabilizatörü olarak üretim aşamasında istenilen fazların oluşturulmasında kullanılabilir (Zhecheva vd., 2005).



Sıkı Paket Hekzagonal Yapı Hacim Merkezli Kübik Yapı

Şekil 1. Titanyumun hekzagonal sıkı paket (HSP) yapının hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıya dönüşümü (Zahiri vd., 2023)

Ti düşük yoğunluğu ($4,5 \text{ gr/cm}^3$), iyi mekanik ve kimyasal özellikleri ile kendisine endüstride birçok alanda yer bulmuştur. Titanyum ve alaşımları, yüksek maliyetlerine rağmen hafiflikleri, yüksek spesifik mukavemetleri (mukavemet / yoğunluk oranı), mükemmel korozyon direnci ve yüksek sıcaklıklarda sergiledikleri üstün performans özellikleri nedeniyle, belirli özel uygulamalarda kullanılacak parçaların üretiminde tercih edilen malzemelerdir (Atar, 2005). Ayrıca Ti elementinin yer kabuğunda bolca bulunması yüksek işletim maliyetine karşı ticari olarak ulaşılabilirliği artmıştır ve kullanımın yaygınlaşmasına olanak vermiştir. Ti elementinin bazı karakteristik özellikleri Tablo 1’ de gösterilmiştir.

Tablo 1. Ti elementinin genel özellikleri (Donachie, 2000).

Ergime Noktası (°C)	1670
Kaynama Noktası (°C)	3260
Yoğunluk (g/cm^3)	4.51
Atom numarası	22
Atomik ağırlık (g)	47.9
Kristal Yapı	<882,5 °C; HSP >882,5 °C; HMK
Isıl İletkenlik ($Wm^{-1}K^{-1}$)	11.4 (oda sıcaklığında)
Elektrik İletkenliği	%3 IACS (bakıra göre)
Renk	Koyu gri

Titanyum ve titanyum alaşımları, hafifliklerine rağmen sundukları yüksek dayanım ve üstün korozyon direnci sayesinde havacılık sanayisinde özellikle alüminyum alaşımları ve çelik gibi malzemelere alternatif olmuşturlar (Boyer, 1996). Tablo 2’de titanyum elementinin endüstride sıklıkla tercih edilen bazı metaller ile temel özelliklerin karşılaştırılması verilmiştir. Titanyum ve titanyum alaşımlarının üretim teknikleri metalurji tarihinde benzeri görülmemiş bir hızla gelişmiş ve titanyumun farklı mühendislik gereksinimleri olan ve insan güvenliği ile yaşam kalitesini doğrudan etkileyen çok çeşitli alanlarda kullanımı büyük ölçüde artmıştır. Fakat titanyumun daha geniş bir kullanım alanına yayılmasının önündeki en büyük engel hala yüksek maliyetidir. Bu maliyetin önemli bir kısmı, titanyum oksitlerinin veya klorürlerinin metalik forma indirgenmesi sürecinden kaynaklanmaktadır. Halihazırda kullanılan Kroll yöntemi oldukça enerji yoğun ve kesintili bir prosestir. Günümüzde, daha düşük maliyetli alternatif indirgeme yöntemleri üzerine çeşitli araştırmalar yapılmasına rağmen bu yöntemlerin bazıları yalnızca laboratuvar ölçeğinde başarılı olmuştur (Banerjee ve Williams, 2013). Bu nedenle, titanyumun sağladığı yüksek mukavemet, düşük yoğunluk ve üstün korozyon direnci gibi avantajlar, üretim ve işleme süreçlerindeki maliyetlerin yüksekliği göz önünde bulundurularak dikkatli bir şekilde analiz edilip kullanıma alınmalıdır (Boyer, 1996).

Tablo 2. Titanyum temel özelliklerinin endüstride sıklıkla tercih edilen bazı metaller ile karşılaştırılması (Yılmaz, 2012)

Özellikler	Ti	Fe	Ni	Al
Ergime Noktası(°C)	1670	1538	1455	660
Kristal Yapı	HSP. HMK	YMK, HMK	YMK	YMK
Elastiklik Modülü	115	215	200	72
Yoğunluk (g/cm^3)	4,5	7,9	8,9	2,7
Korozyona Direnç	Çok yüksek	Düşük	Orta	Yüksek
Oksijenle Reaktivlik	Çok yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek
Fiyat	Çok yüksek	Düşük	Yüksek	Orta

Havacılık sektöründe titanyum kullanımının temel nedenleri şunlardır:

- Çelik yerine tercih edilerek sağlanan ağırlık tasarrufu,
- Sınırlı alanlarda alüminyum alaşımlarına alternatif oluşturması,
- Yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi (alüminyum, nikel ve çeliğe göre daha iyi performans),
- Yüksek korozyon direnci sayesinde düşük alaşımlı çelik ve alüminyumun yerine geçebilmesi,
- Kompozit malzemelerle uyumlu olması.

Titanyumun havacılık alanındaki en önemli avantajı, yüksek dayanım/ağırlık oranıdır. Çelikten daha hafif olması, benzer dayanım gerektiren parçalarda ciddi ağırlık tasarrufu sağlar. Alüminyum alaşımlarına göre daha yüksek mekanik özelliklere sahip olan titanyum, yoğunluğu %60 fazla olmasına rağmen kalınlık sınırlaması olmayan tasarımlarda daha hafif çözümler sunabilir. Ayrıca, 130 °C üzerindeki sıcaklıklarda çalışabilme yeteneği sayesinde motor kaplamaları, yardımcı güç sistemleri ve buz önleme bölgelerinde alüminyuma kıyasla avantaj sağlar. Nikel ve çelik alaşımları, Ti elementine alternatif olsa da, yüksek yoğunlukları nedeniyle ağırlık açısından dezavantaj yaratırlar (Boyer, 1996).

1.3. Saf Titanyum (CP-Ti)

Alfa (α) titanyum alaşımları, titanyumun düşük sıcaklıklarda hekzagonal sıkı paket kristal yapıda bulunur. α fazı oda sıcaklığı içerisinde %100 alfa fazından oluşmaktadır. CP-Ti; oksijen, karbon ve azot gibi α fazında çözünebilen arayer elementleri yanında demir (Fe), vanadyum (V) ve molibden (Mo) gibi sınırlı çözünürlüğe sahip elementler de düşük oranlarda yapı içerisinde bulunabilir (Tablo 3). Bu alaşımların sınıflandırması, American Society for Testing and Materials (ASTM) standartlarına göre yapılmış olup titanyum ve α alaşımların çevresel dayanımını artırmak amacıyla veya paladyum gibi yüksek maliyetli alaşım elementlerinin yerine daha ekonomik çözümler sunmak için yeni alaşım türleri geliştirilmeye devam edilmektedir. (Lütjering ve Williams, 2003). Saf ticari titanyumun elastik modülü, soy metallerle benzerlik gösterse de bazı diğer metallere göre daha düşük olabilmektedir. Korozyon direnci ise son derece yüksek olup, yapısında bulundurduğu oksijen elementi ile eğilme ve metal yorgunluğu direnci artar (Shen, Rawls ve Anusavice, 2012). Ayrıca oksijen ve demir, titanyumun önemli katkı elemanlarıdır ve bu elementlerin oranı arttıkça alaşımın akma ve çekme mukavemeti de yükselir (Massaro vd., 2002).

Tablo 3. Ticari saflıktaki titanyumun genel özellikleri (Lamet, 1978)

Malzeme	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4
ASTM	F67	F67	F67	F67
Akma muk. (MPa)	170	280	380	480
Çekme muk. (MPa)	240	340	450	550
Young Modülü (GPa)	103	103	107	107
N miktarı (mak % ağırlıkça)	0,03	0,03	0,05	0,05
C miktarı (mak % ağırlıkça)	0,1	0,1	0,1	0,1
H miktarı (mak % ağırlıkça)	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe miktarı (mak % ağırlıkça)	0,20	0,30	0,30	0,30
O miktarı (mak % ağırlıkça)	0.18	0.25	0.35	0.40

Endüstride standartlaşmış ve yaygın şekilde kullanılan yaklaşık 16 farklı alfa ya da CP-Ti sınıfı tanımlanabilir durumdadır. Bu sınıflar, içerik sınırları ve minimum akma dayanımı gibi özellikleriyle birlikte tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. CP titanyum ve α titanyum alaşımları için kimyasal bileşim ve minimum akma dayanımı (Lütjering ve Williams, 2003)

CP-Ti	O (max.)	F (max.)	Diğer İlaveler	$\sigma_{0,2}$ (MPa)
CP Titanyum Grade 1	0,18	0,20		170
CP Titanyum Grade 2	0,25	0,30		280
CP Titanyum Grade 3	0,35	0,30		380
CP Titanyum Grade 4	0,40	0,50		480
Ti-0.2Pd (Grade 7)	0,25	0,30	0.12-0.25Pd	275
Ti-0.2Pd (Grade 11)	0,18	0,20	0.12-0.25Pd	170
Ti-0.05Pd (Grade 16)	0,25	0,30	0.04-0.08Pd	275
Ti-0.05Pd (Grade 17)	0,18	0,20	0.04-0.08Pd	170
Ti-0.1Ru (Grade 26)	0,25	0,30	0.08-0.14Ru	275
Ti-0.1Ru (Grade 27)	0,18	0,20	0.08-0.14Ru	170
α Titanyum Alaşımı	O (max.)	F (max.)	Diğer İlaveler	$\sigma_{0,2}$ (MPa)
Ti-0.3Mo-0.9Ni (Grade 12)	0,25	0,30	0.2-0.4Mo, 0.6-0.9Ni	345
Ti-3Al-2.5V (Grade 9)	0,15	0,25	2.5-3.5Al, 2.0-3.0V	485
Ti-3Al-2.5V-0.05Pd (Grade 18)	0,15	0,25	2.5-3.5Al, 2.0-3.0V, (+Pd)	485
Ti-3Al-2.5V-0.1Ru (Grade 28)	0,15	0,25	2.5-3.5Al, 2.0 3.0V, (+Ru)	485
Ti-5Al-2.5Sn (Grade 6)	0,20	0,50	4.0-6.0Al, 2.0-3.0Sn	795
Ti-5Al-2.5Sn ELI	0,15	0,25	4.75-5.75Al, 2.0-3.0Sn	725

1.4. Saf Titanyumun Üretilmesi

Titanyum, Dünya’da en çok bulunan elementlerden biridir ve üstün mekanik özellikleri ile dikkat çeker. Ekonomik açıdan verimli şekilde çıkarılabilen ana titanyum kaynakları rutil ve ilmenit olup, küresel titanyum üretiminin yaklaşık %89’unu karşılamaktadırlar. Şekil 2’de Dünya’da bulunan çıkarılabilir titanyum yataklarının dağılımı gösterilmiştir. Titanyumun ticari ölçekte üretilmesi oldukça maliyetlidir; çünkü bu süreç yüksek enerji ve yoğun iş gücü gerektirmektedir. Buna rağmen son yıllarda teknolojiye ilerlemeler titanyum ve alaşımlarına olan ihtiyacın belirgin şekilde artmasına yol açmıştır (Matsanga, Wa Kalenga ve Nheta, 2024).

Titanyum, günümüzde yaygın olarak Kroll prosesi ile üretilmektedir, bu yöntem yüksek saflıktaki $TiCl_4$ 'ün magnezyumla indirgenmesine dayanır. Ancak bu süreç, parti bazlı üretim yapısı ve yüksek enerji tüketimi gerektiren ayrıştırma adımları nedeniyle önemli sınırlamalara sahiptir. Titanyumun yer kabuğunda oldukça bol bulunmasına rağmen, onu ekonomik olarak erişilebilir bir metal haline getirmek uzun süredir zorluk teşkil etmektedir. Bu nedenle, titanyum üretiminde maliyetleri düşürmeyi hedefleyen yeni ve daha verimli teknolojilerin geliştirilmesi, araştırmacıların öncelikli çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Arıtılmış $TiCl_4$ 'ün indirgenerek titanyum metali elde edilmesine kıyasla, titanyum dioksit (TiO_2) indirgeme işlemi, alternatif bir yaklaşım olarak ön plana çıkmaktadır. Bunun temel nedeni, TiO_2 'nin bol miktarda bulunan ve ekonomik açıdan erişilebilir bir kimyasal olması ve TiO_2 'nin hem elektrokimyasal hem de metal-termokimyasal yollarla indirgenebilmesidir. 2000'li yılların başlangıcından itibaren elektrokimyasal veya metal-termokimyasal prosesler geliştirilmiştir. Bu proseslere; Fray–Farthing–Chen Cambridge Prosesi, Katı Oksit Membran Prosesi, Seçici Oksijen Giderme Prosesi, Elektrokimyasal Metalurjik İndirgeme ve Ergimiş Tuz Elektrolizi Prosesleri örnek verilebilir (Cai vd., 2024).



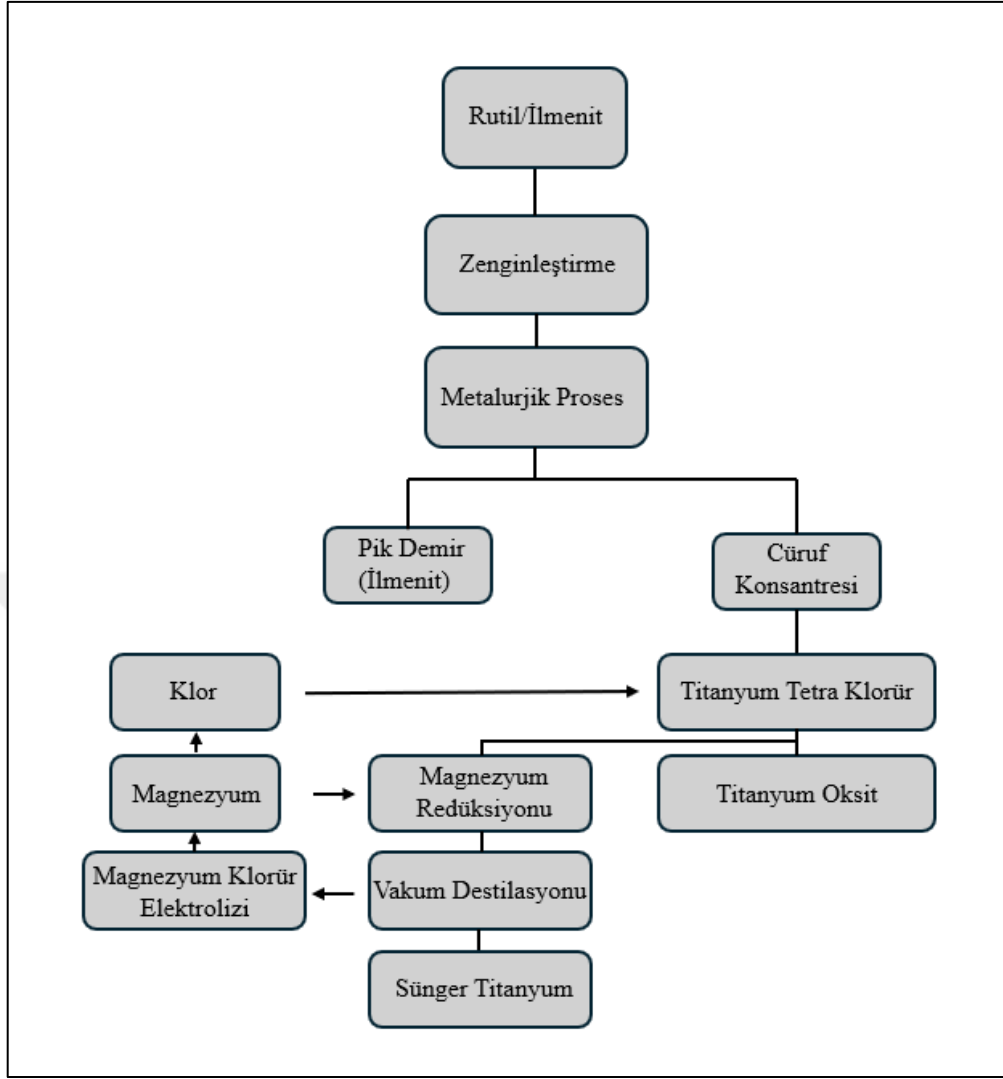
Şekil 2. Dünya'daki çıkarılabilir titanyum yataklarının dağılımı (El Khalloufi, Drevelle ve Soucy, 2021)

1.4.1. Kroll Prosesi

Günümüzde titanyumun cevherlerden ticari ölçekte üretiminde en yaygın yöntem, Kroll prosesi olarak bilinmektedir. Bu süreç; klorlamayla başlayan, ardından indirgeme,

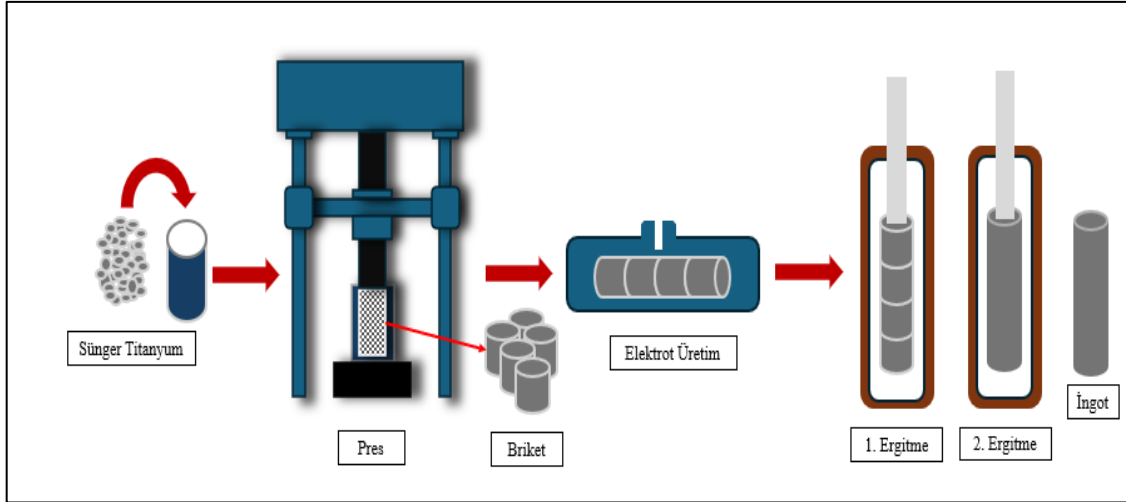
vakumla damıtma ve en sonunda kesme/kırma işlemleriyle devam eden çok aşamalı bir yapıya sahiptir. Proses sırasında gerekli olan klor, magnezyotermik indirgeme evresinden elde edilen $MgCl_2$ 'nin elektroliziyle sağlanır. Ancak bu elektroliz işlemi büyük ve pahalı donanımlara ihtiyaç duyar ve enerji tüketimi oldukça yüksektir. $MgCl_2$ 'nin oksijen kullanılarak piroliziyle hem klor hem de MgO elde etmeye dayanan yeni bir yöntemin geliştirilmesiyle bu sorunun üstesinden gelinmeye çalışılmıştır. Bu işlemde açığa çıkan MgO daha sonra ergitilerek $TiCl_4$ 'ün indirgenmesinde kullanılmak üzere metalik magnezyuma dönüştürülür. Kroll yöntemine dair genel akış şekil 3'te yer almakta olup, gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar denklem 1 ile 3 arasında gösterilmiştir. Denklem 1'de belirtilen karboklorlama işlemi, yaklaşık $1000\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıktaki akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilir. İndirgeme adımı ise denklem 2'de tanımlanmıştır ve bu aşamada $TiCl_4$, yaklaşık $800\text{ }^{\circ}C$ 'de, hava bulunmayan ortamda, oldukça ekzotermik bir reaksiyonla ergimiş Mg kullanılarak yaklaşık 36–50 saat süresince indirgenir. Vakumla damıtma aşamasında indirgeme işlemi sırasında oluşan tüm istenmeyen bileşenler ortamdan uzaklaştırır ve denklem 3 ile açıklanan elektroliz işlemi sayesinde $MgCl_2$ ayrıştırılır ve oluşan ürünler tekrar kullanılmak üzere geri kazanılır (Matsanga vd., 2024).





Şekil 3. Kroll prosesi ile saf titanyum üretim akış şeması (Brunette vd., 2001)

Sünger titanyumun ingot haline getirilme işlemi, genellikle Elektron Işımasıyla Eritme (Electron Beam Melting) veya Vakum Ark Eritme (Vacuum Arc Remelting) gibi yöntemlerle gerçekleştirilir. Bu işlemler, titanyum süngerini veya metalin yüksek saflıkta ve uygun formda metal ingotlarına dönüştürülmesini sağlar. Şekil 3'te sünger titanyumun vakum ark eritme yöntemi ile ingot haline getirilmesi şematik olarak verilmiştir (Doğu, 2019).



Şekil 4. Sünger titanyumdan vakum ark eritme yöntemiyle ingot eldesi

1.5. Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Titanyum alaşımları genel olarak üç temel sınıfa ayrılır; alfa (α) alaşımları, alfa+beta ($\alpha+\beta$) alaşımları ve beta (β) alaşımları. Alfa alaşımlarında mikroyapı tamamen α fazından oluşur. Buna karşılık beta alaşımlarında yapı esas olarak β fazına dayanır ve bu faz, yüksek sıcaklıktan kontrollü bir şekilde soğutulularak elde edilir. $\alpha+\beta$ alaşımları ise her iki fazın bir arada bulunduğu yapılar olup, oda sıcaklığında hem α hem de β fazını içerirler. Yapısında β fazına göre daha baskın oranda α fazı bulunan alaşımlar “near-alpha” (yarı-alfa) olarak tanımlanır. Bu gruptaki bazı alaşımlar için literatürde “süper-alfa” ya da “lean-beta” gibi terimler de kullanılmaktadır (ASM, 1972).

Titanyumun yapısında bulunan hidrojen, oksijen, azot ve karbon gibi elementler, malzemenin mekanik özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Hidrojen, oksijen ve azot, titanyum içinde yüksek çözünürlük gösterirken; karbonun çözünürlüğü, karbür oluşturma eğilimi nedeniyle sınırlıdır. Hidrojenin küçük atomik boyutu, onun titanyuma düşük sıcaklıklarda dahi kolayca nüfuz etmesine olanak tanır. Bu etki özellikle nemli, asidik veya hidrokarbon içeren ortamlarda sıcaklık arttığında daha da belirginleşir. Titanyumda biriken hidrojen, malzemenin sünekliğini düşürür ve kırılgan davranışını artırarak çatlama eğilimini yükseltir. Bu nedenle, ticari saflıktaki titanyumda hidrojen içeriği genellikle %0.015'in altında tutulur (Tablo 3). Hidrojenin zararlı etkilerinden korunmak için, titanyumun vakum altında tavlınması önerilir. Oksijen, azot ve karbon ise genellikle malzemenin dayanımını artırıcı rol oynamasına rağmen, karbon oranı %0.3'ü aştığında bu etki doygunluğa ulaşır ve mukavemet değerlerinde anlamlı bir artış gözlenmez (Brooks, 1982).

1.5.1. α Alaşımları

Ticari saf titanyum, mekanik dayanımı diğer titanyum alaşımlarına göre daha düşük olsa da, yüksek korozyon direnci gerektiren uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra, yüksek sıcaklıklarda daha iyi sünme direnci göstermesi ve diğer titanyum alaşımlarına kıyasla daha ekonomik olması önemli avantajları arasındadır (Bieler, Trevino ve Zeng, 2005). Bu grup titanyum alaşımları temelde ikiye ayrılır. İlki, başlıca alaşım elementleri olarak O ve Fe içeren ticari saflıkta titanyum kaliteleridir (Grade 1,2,3 ve 4). İkinci grup ise, yapısına alfa fazı sabitleyici elementler (örneğin Al ve Sn) kasıtlı olarak eklenmiş alaşımlardan oluşur. Bazı alaşımlar az miktarda beta fazı dengeleyici elementler (örneğin molibden ve vanadyum) de içerir. Ancak bu tür katkılara rağmen, oda sıcaklığında yapıda çok az miktarda beta fazı kalır. Bu tür katkılar genellikle alaşımın üretim sürecini kolaylaştırmak ve mikroyapı üzerinde daha iyi kontrol sağlamak amacıyla tercih edilir. Ticari saflıkta titanyum alaşımları, yaklaşık 170 - 480 MPa aralığında akma dayanımına sahiptirler. Dayanımı yüksek olan sınıflar, genellikle daha yüksek oranda O ve Fe içerir. Bu alaşımların en dikkat çekici özellikleri, mükemmel korozyon direnci ve kolay şekillendirilmeleridir. Mekanik özellikleri, tavlanmış 300 serisi paslanmaz çeliklerle benzerlik gösterse de, yaklaşık %40 daha düşük yoğunlukları onları daha hafif kılmaktadır. Ayrıca bu alaşımlar ısıtılma işlemle sertleştirilemezler, bu da onları kaynak işlemleri açısından oldukça uygun hale getirir. Fakat titanyumun; oksijen, hidrojen gibi gazlar ile kolaylıkla reaksiyona girebilmesinden dolayı kaynaklama işleminin inert ortamda yapılması gerekmektedir. Alfa ve near-alfa alaşımlara; Ti-3Al-2.5V, Ti-5Al-2.5Sn ve Ti-5Al-2.5Sn gibi bazı alaşımlar örnek gösterilebilir. Yapı içerisine eser miktarda katılacak Si elementi yüksek sıcaklık alaşımlarının sünme direncini artıracak da unutulmamalıdır. (Boyer, 1996).

1.5.2. $\alpha+\beta$ Alaşımları

$\alpha+\beta$ titanyum alaşımları, oda sıcaklığında hem α hem de β fazlarını içeren bir mikro yapıya sahiptir. Yapılarında genellikle %4-6 oranında β fazı dengeleyici element (Tablo 5) barındıran bu alaşımlar, yüksek mukavemet sunmasının yanında ısıtılma işlemi de uygundur. Özellikle Ti-6Al-4V, üstün mekanik özellikleri ve iyi işlenebilirliği sayesinde endüstride en yaygın kullanılan $\alpha+\beta$ alaşımıdır. Plastik şekillendirme işlemi için genellikle ılık veya sıcak şekillendirme yöntemleri tercih edilir. Ancak 400 °C üzerindeki ısıtılma işlemlerde, α fazının

oksijenle tepkimesi sonucu kırılabilirlik oluşabileceği için işlemlerin koruyucu atmosferde yapılması istenilen mekanik özelliklere ulaşılmada katkı sağlayacaktır (Töre, 2007).

Tablo 5. Titanyumun alaşım elementleri ve titanyumun yapısına etkileri (Zhecheva vd., 2005)

Alaşım Elementi	Oranı %	Etkisi
Alüminyum	2 - 7	α -dengeleyici
Kalay	2 - 6	α -dengeleyici
Vanadyum	2 – 20	β -dengeleyici
Molibden	2 - 20	β -dengeleyici
Krom	2 - 12	β -dengeleyici
Bakır	2 – 6	β -dengeleyici
Zirkonyum	2 - 8	Nötr
Silisyum	0,2 - 1	Sürünme Dayanımı Arttırma

1.5.3. β Alaşımları

Yüksek oranda β fazı dengeleyici elementler (örneğin V, Mo, Fe) içeren titanyum alaşımları, oda sıcaklığında β fazının kararlılığını sürdürebilmesi nedeniyle near- β (β 'ya yakın) ve β titanyum alaşımları olarak isimlendirilir (Semiatin, 2020). Beta titanyum (β -Ti) alaşımları, 1980'li yıllardan bu yana yoğun ilgi gören bir araştırma alanı olup, bu alaşımların teknolojisi ve uygulama alanları açısından ısıtılma işlem, temel belirleyici unsur konumundadır (Santhosh, Geetha ve Rao, 2017). β -Ti alaşımları, β dönüşüm sıcaklığı olan 882 °C'nin üzerinden soğutulduğunda yapının tamamında β fazından oluşması sağlanır. Bu alaşımlar, oda sıcaklığında sağladıkları yüksek şekillendirilebilirlik, yaşlandırma sonrası elde edilen üstün mekanik özellikler ve mükemmel korozyon dirençleriyle α ve $\alpha+\beta$ alaşımlarından ayrılır ve endüstride bu avantajları sayesinde yaygın kullanım alanı bulurlar. Özellikle Ti-10V-2Fe-3Al ve Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn gibi bazı β alaşımları, yüksek yorulma dayanımlarıyla öne çıkmaktadırlar (Bania, 1994; Boyer, 1994; Santhosh vd., 2017). Tablo 6'da bazı titanyum alaşımları ve bu alaşımların mekanik özellikleri verilmiştir.

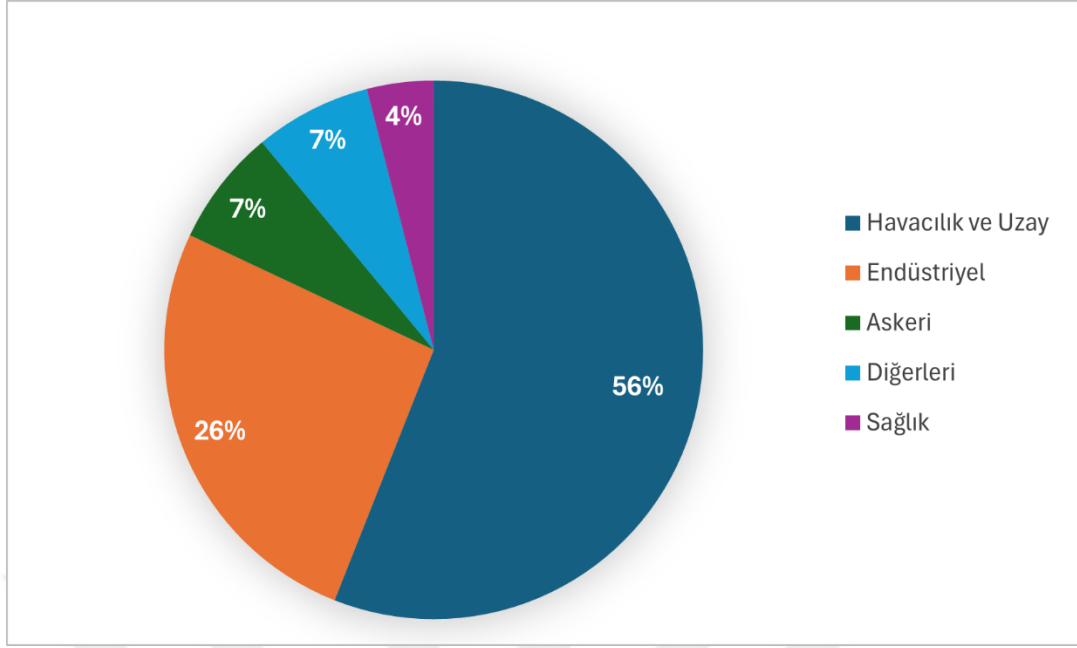
Tablo 6. Titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri (Niinomi, 1998)

Alaşım	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (σ_y)	Young Modülü (GPa)	Alaşım Fazı
Ti-6Al-4V ELİ (Tavlanmış)	860-965	795-875	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V (Tavlanmış)	895-930	825-869	110-114	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	114	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	112	$\alpha+\beta$
Ti 5Al 1,5B	925-1080	820-930	110	$\alpha+\beta$
Ti-15Su-4Nb-2Ta-0,2Pd (Tavlanmış) (Yaşlandırılmış)	860 1109	790 1020	89 103	$\alpha+\beta$
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd (Tavlanmış) (Yaşlandırılmış)	715 919	693 806	94 99	$\alpha+\beta$
Ti13Nb13Zr (Yaşlandırılmış)	973-1037	836-908	79-84	β
TMZF(Ti-12Mo-6Zr-2Fe) (Tavlanmış)	1060-1100	700-1060	74-85	β
Ti 15Mo (Tavlanmış)	874-851	544-736	78-81	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST) (Yaşlandırılmış)	852 1060-110	838 1000-1060	80	β
21RX (Tavlanmış) (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si)	979-999	945-987	80	β

1.6. Titanyum Kullanım Alanları

Son yıllarda yalnızca hafiflik değil; aynı zamanda sertlik, aşınma direnci ve korozyon dayanımı gibi kritik özellikler sunan malzemelere olan ilgi artmış, bu da yapısal ve ileri teknolojik uygulamalarda malzeme tercihlerinde önemli bir paradigma değişimini beraberinde getirmiştir. Titanyum, demirin yaklaşık %66'sı kadar yoğunluğa sahip, hafif bir metaldir. Bu özelliğiyle birlikte alaşımlaştırma ve şekil verme işlemleri yoluyla mekanik açıdan önemli ölçüde güçlendirilebilir. Ayrıca, yüksek sıcaklık performansı ve manyetik olmama özelliği sayesinde özel mühendislik uygulamaları için oldukça uygundur (Babaremu vd., 2022). Titanyum ve titanyum alaşımlarının yüksek üretim maliyetlerine rağmen son yıllardaki ticari saf titanyum fiyatlarında yaşanan %30'luk bir düşüşle birlikte ekonomik olarak daha erişilebilir hale gelmiştir (El Khalloufi vd., 2021).

Titanyum, çevresel etkilere karşı son derece dayanıklı olmasıyla diğer metaller ile kıyaslandığında çok daha uzun bir kullanım ömrü verir. Titanyum ve alaşımları; korozyon direnci, yorulma, sürünme direnci gibi mükemmel mekanik özelliklerle birlikte çok ölçekli kademeli yapıya sahip bir malzemedir. Titanyum ve alaşımları, havacılık ve uzay motorlarında, endüstrilerde, otomobil sektöründe, inşaat ve mimaride geniş uygulama alanlarına sahiptir. Buna ek olarak, çevre ve insan uyumlu bir malzeme olmasıyla sağlık sektöründe de önemli kullanım alanları bulmaktadır (Pushp, Dasharath ve Arati, 2022). Titanyumun kullanım alanları, doğal özelliklerinin yanı sıra yeni alaşımların geliştirilmesiyle de genişlemiş ve genişlemeye devam edecektir. Günümüzde, titanyumun ana kullanım alanları değişkenlik göstermeyip hala motorlar, uçak gövdeleri, füzeler ve uzay araçları gibi havacılık ve uzay uygulamalarıdır. Bu uygulamalar, alaşımlandırılmış titanyumun yüksek sıcaklıklarda çalışma kabiliyeti, düşük yoğunluğu (Tablo 2) ve yüksek mukavemet/ağırlık oranı sunmasının avantajlarından faydalanır. Ayrıca korozyon direnci titanyumu denizcilik ve donanma uygulamaları için ideal bir malzeme yapar (El Khalloufi vd., 2021). Şekil 5'de 2017 yılında Batı dünyasında titanyumun sektörlere göre dağılım oranları verilmiştir.



Şekil 5. 2017 yılında titanyum kullanımının sektörlere göre dağılım oranları
(El Khalloufi vd., 2021)

Yapılan literatür incelemeleri, titanyum ve alaşımlarının yalnızca çeşitli mühendislik alanlarında değil, aynı zamanda spor ve tıp gibi farklı sektörlerde de yüksek potansiyele sahip malzemeler olarak öne çıktığı görülmüştür. Bununla birlikte; otomotiv, savunma ve havacılık endüstrileri, bu malzemelerin en yaygın ve yoğun kullanıldığı başlıca sektörlerdir. Titanyum alaşımlarına duyulan bu ilginin temelinde ise mühendislik uygulamaları için üstün kimyasal ve fiziksel özellik kombinasyonuna sahip olmasıdır. (Babaremu vd., 2022).

1.7. Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi (TM), geleneksel yöntemlere kıyasla seri üretimde daha esnek ve uyarlanabilir bir üretim tekniğidir. Optimize edilmiş süreçler ve yeni malzeme sistemleri sayesinde karmaşık geometrilerin kolayca üretilebilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntem, yüksek yoğunluklu malzemelerin verimli kullanımına, nihai ürün için uygulanan ek proseslerin azaltılmasına ve yüksek üretim hızına olanak tanır (Araoyinbo vd. 2022). Toz metalurjisi alanındaki ilerlemeler, metal şekillendirme teknolojilerinde sağladığı avantajlar ve geniş uygulama potansiyeli sayesinde yoğun şekilde araştırmalara konu olmaktadır. Bu yöntemin en önemli üstünlüğü, diğer üretim teknikleriyle elde edilmesi mümkün olmayan gelişmiş malzemelerin üretimine imkan tanımasıdır (Akhtar vd., 2018).

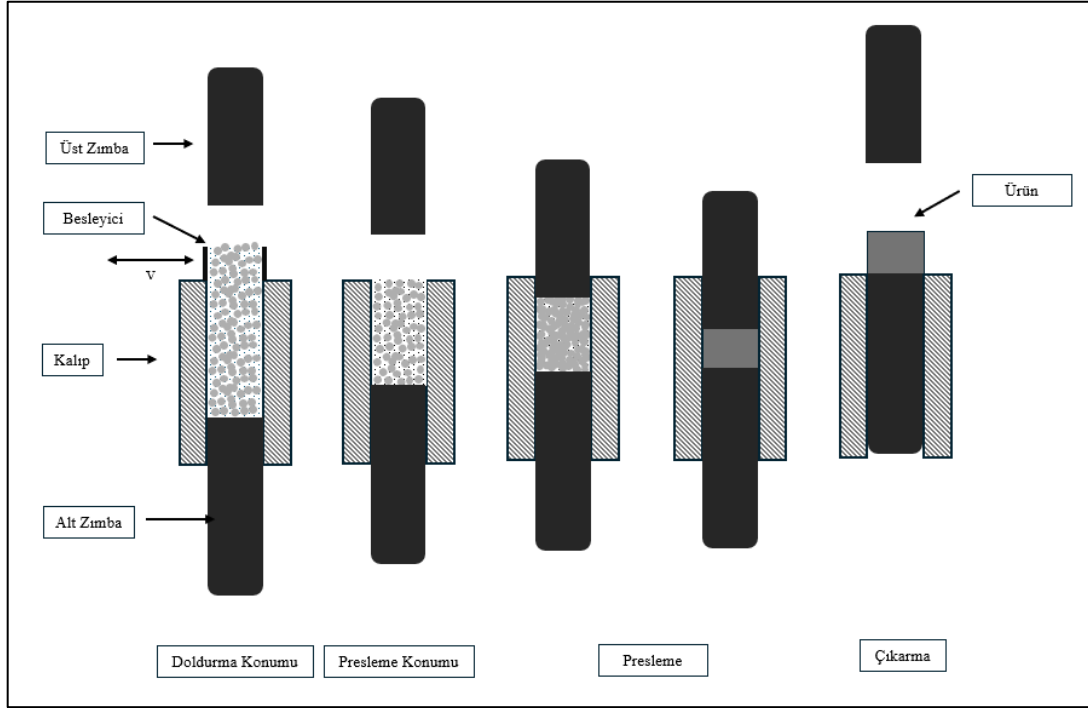
1.8. Toz Metalurjisi Tarihçesi

TM, metalik malzeme üretiminde hem en modern hem de köklü geçmişe sahip yöntemlerden biridir. Yaklaşık 5000 yıl öncesine dayanan tarihçesiyle, bilinen en eski imalat tekniklerinden biri olarak kabul edilir. Bu üretim tekniğinin en erken uygulamalarından biri, Eski Mısır dönemine aittir. Mısırlı ustalar, demir oksit (Fe_2O_3) cevherini taş kömürüyle birlikte yüksek sıcaklıklara maruz bırakıp körük yardımıyla hava üfleyerek "sünger demir" üretmeyi başarmışlardır. Bu işlem, toz metalurjisinin ilk örneklerinden biri olarak değerlendirilmektedir. Fakat on yedinci yüzyıllarda yüksek sıcaklık fırınlarının geliştirilmesiyle toz metalurjisinin bu ilkel yöntemleri unutulmaya yüz tutmuştur (Ramakrishnan, 1983). Modern toz metalurjisinin temelleri ise 1829 yılında Wollaston'un gerçekleştirdiği çalışmalarla atılmıştır. Wollaston, amonyak ve platin klorür içeren çözeltilerle çalışarak platin sünger tozu elde etmiş, ardından bu tozları sıkıştırıp yoğunlaştırarak kompakt platin üretmiştir. Bu gelişme, çağdaş toz metalurjisi uygulamalarının başlangıcı olarak kabul edilmektedir. 1980'li yıllardan itibaren teknoloji alanındaki ilerlemeler sayesinde toz metalurjisinde önemli gelişmeler ortaya çıkmıştır. Hızlı katılaşma, mekanik alaşımlama ve toz enjeksiyon teknikleri bu dönemde geliştirilen başlıca yöntemler arasında yer almaktadır. Bu yeniliklerin etkisiyle toz metalurjisi, metal filtrelerden tamamen yoğun yapılı nihai ürünlere kadar uzanan geniş bir ürün çeşitliliği sunar hale gelmiştir.

1.9. Toz Metalurjisinin Genel Tanımı

TM, şekil 6'da şematik olarak gösterildiği gibi ince metal parçacıklarının üretilmesi, işlenmesi ve bir araya getirilerek yarı mamul ya da nihai ürünün elde edilmesi sürecidir. Bu yöntemin en önemli avantajından birisi, malzeme kullanımında yüksek verimlilik sağlamasıdır. Ayrıca, şekil verme konusunda diğer yöntemlere göre daha fazla esneklik sunması ve üretim adımlarını azaltması da diğer önemli avantajları arasında yer alır. Uzun yıllardır demir, bakır ve nikel bazlı alaşımlar gibi malzemeleri kapsayan köklü ve geniş bir TM endüstrisi bulunmasına rağmen bu alandaki temel motivasyon, üretim maliyetlerini azaltmak olup mekanik özellikler ise genellikle ikinci planda değerlendirilmiştir. 1980'lerde titanyuma yönelik TM uygulamalarının başlamasıyla birlikte toz metalurjisindeki ana hedefler maliyet ve ürün tasarrufu olarak belirlenmiştir (Froes, 2015). TM ürünleri için toz üretimi mekanik ve kimyasal yöntemler olarak ikiye ayrılmakla birlikte nihai özellikler ve

fiyat büyük ölçüde hammadde maliyetine, üretim hacmine (büyük ölçekli ve küçük ölçekli), partikül şekline, boyutuna ve dağılımına, safsızlıklara ve oksijen duyarlılığına bağlıdır (Danninger, de Oro Calderon ve Gierl-Mayer, 2017).



Şekil 6. Metal tozunun basınç ile şekillendirilme işlemi

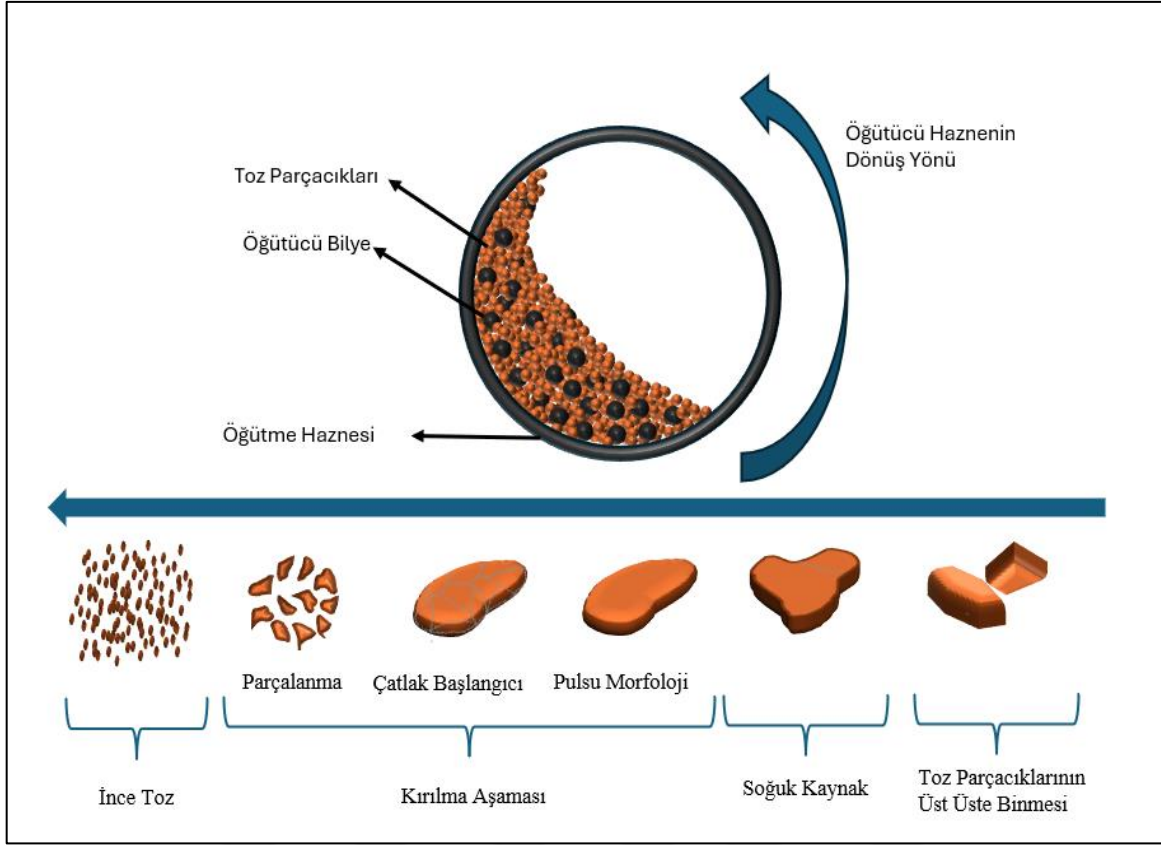
1.10. Toz Metalurjisi Üretim Yöntemleri

Metallik malzemelerin parçalanarak birkaç mikron ile birkaç yüz mikron arasındaki boyutlara düşürülmesi ile elde edilen ürün toz olarak isimlendirilir. Neredeyse tüm malzemeler doğru prosesler ile toz formuna dönüştürülebilir. Tozların şekli, uygulanan üretim tekniğine bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Ayrıca, her malzemenin toz haline getirilmesi için kendine özgü yöntemler tercih edilir. Kullanılan yönteme bağlı olarak tozların morfolojileri değişkenlik arz eder. Genel olarak, sanayide yaygın şekilde tercih edilen dört temel toz üretim tekniği bulunmaktadır. Bunlar ;

- Mekanik işlem yöntemi,
- Atomizasyon yöntemi,
- Elektrokimyasal yöntemler,
- Kimyasal yöntem (Şimşek, 2017).

1.10.1. Mekanik Yöntemler

Mekanik yöntemler ile ince talaş/toz üretimi, toz üretiminin en kolay yollarından biri olmasına rağmen en verimsiz yöntemlerden biridir. Bunun sebebi işlem verimliliğinin düşük ve üretilen tozların kirlenme tehlikesidir. Bu nedenle diğer yöntemler ile üretilmesi maliyetli ve/veya zor olan malzemelerin üretilmesi için uygulanan bir yöntemdir. Tornalama ve frezeleme bu yöntemle toz parçacığı üretme yöntemine örnek olarak gösterilebilir. Mekanik öğütme ise deformasyon yoluyla gerçekleşen kırılma ve parçalanma süreci olarak tanımlanabilir ve metal talaşlarının geri kazanımı açısından geleneksel yöntemlere kıyasla önemli üstünlükler sağlar. Bu yöntemin öne çıkan avantajları arasında; daha az enerji gereksinimi, yüksek toz verimliliği, minimum düzeyde metal kaybı ve çevreye zararlı gaz salınımının neredeyse hiç olmaması yer almaktadır. Mekanik öğütme (Şekil 7) sayesinde metalik talaşlar kısa sürede metal tozlarına dönüştürülebilir. Elde edilen bu tozlar ise, toz metalurjisi ve son yıllarda gelişmekte olan metal esaslı katmanlı üretim gibi ileri imalat teknolojilerinde kullanılabilir (Razumov vd., 2021). Buna ek olarak toz metalurjisi ve metal katmanlı üretim yöntemlerinde, parçaların üretim maliyetinin büyük bir kısmını toz malzemeler oluşturmaktadır. Bu durum, mekanik öğütme yoluyla elde edilen düşük maliyetli metal tozlarının ne denli önemli olduğunu ortaya koymaktadır (Fullenwider vd., 2019). Bir diğer toz üretim yöntemi ise atomizasyon yöntemidir. Atomizasyon yönteminde ergimiş metalin yüksek basınçlı bir gaz (gaz atomizasyonu) veya sıvı (su atomizasyonu) ile temas ettirerek küçük damlacıklar halinde dağıtılması ve katılaşması prensibine dayanır. Bu üretim yöntemindeki faz değişimi diğer mekanik üretim yöntemlerine göre en büyük farklılığı oluşturur (Danninger vd., 2017).



Şekil 7. Yüksek enerjili mekanik öğütme işleminin şematik gösterimi

1.10.2. Kimyasal Yöntemler

Metal tozu üretiminin en eski ve klasik yöntemi indirgeme işlemidir. Bu işlem erken demir çağından itibaren bilinip kullanılmıştır. İndirgeme işlemi kısaca, cevherlerin kimyasal bir reaksiyonla metal hale dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Kimyasal yöntemlerde bir diğer üretim yöntemi ise elektrokimyasal indirgeme yöntemidir. Bu proses çözelti içinden ya da direkt anottan çözünmeyi katotta ise çökelmeyi içerir (Danninger vd., 2017).

1.11. Titanyum Dioksit (TiO_2)

Titanyum dioksit yılda altı milyon metrik ton üretim hacmi olan ve ticari olarak endüstride yaygın olarak kullanılan bir bileşiktir. Endüstriyel uygulamalarda TiO_2 pigmenti enerji uygulamalarında fotovoltaiik malzeme olarak, biyomedikal uygulamalarda ise dezenfektan veya katalizör desteği olarak geniş bir uygulama yelpazesine sahip çok yönlü bir malzemedir. TiO_2 , bazı yeni gelişen süreçlere dayalı olarak Ti metalinin üretiminde

hammadde olarak da kullanılabilir (Zhang vd., 2021). Ayrıca TiO_2 gaz sensörü uygulamalarında da kullanılan bir bileşiktir (Chen vd., 2017)

Gaz algılama teknolojilerinde metal oksit tabanlı sensörler önemli bir yer tutmakta olup, özellikle kalay oksit (SnO_2) ve çinko oksit (ZnO) gibi bileşiklerin literatürde oldukça kapsamlı olarak araştırıldığı görülmektedir. Buna karşın, TiO_2 üzerine yapılan araştırmalar literatürde göreceli olarak sınırlı kalmakta ve bu malzemenin gaz algılama potansiyelinin henüz yeterince ortaya koyulmadığı dikkat çekmektedir. Bu durum, TiO_2 'nin bu alandaki uygulamaları açısından önemli araştırma boşluklarına işaret etmektedir (Kumarage, Hakkoum ve Comini, 2023; Nunes, Fortunato ve Martins, 2022).

TiO_2 ; düşük üretim maliyeti, biyouyumluluğu, çevre dostu yapısı, yüksek elektron mobilitesi, yüksek kimyasal kararlılığı ve toksik olmaması gibi özellikleri sayesinde diğer geleneksel metal oksit sensör malzemelerine göre önemli avantajlar sunmaktadır. Söz konusu özellikler, TiO_2 'yi özellikle yüksek sıcaklık, nem ya da korozyon ortamları gibi zorlu koşullarda çalışabilen, aynı zamanda duyarlılık, tekrarlanabilirlik ve uzun vadeli kararlılık gibi kritik performans parametrelerini bir arada sağlayabilen bir sensör malzemesi olarak öne çıkarmaktadır (Haidry vd., 2024).

TiO_2 doğada üç farklı kristal yapıda bulunur: anatas, brookit ve rutil. Bu fazlar arasında rutil en kararlı yapı iken, anatas ve brookit fazları metastabildir. Anatas fazı, belirgin gaz tepkime kapasitesi ve yüksek oksijen boşlukları sayesinde, gaz sensörü uygulamalarında en yaygın kullanılan fazdır. Fakat 600–800 °C aralığında yüksek sıcaklıkta ısıtıldıklarında geri dönüşümsüz olarak rutil fazına dönüşebilmektedirler (Tian vd., 2021).

1.12. Literatür Taraması

Metaller, günlük yaşamda ve endüstride vazgeçilmezdir. Artan nüfus, teknolojik gelişmeler ve yeni ürün ihtiyaçları, metallere olan talebi sürekli artırmakta ve doğal kaynaklar üzerinde baskı oluşturmaktadır. Birincil kaynaklardan üretim yüksek miktarda enerji, su, arazi ve kimyasal tüketmesinin yanında yüksek miktarda atık üreterek çevre üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olurlar. Bu sebeplerle geri dönüşüm, yeşil dünya ve kaynak tasarrufu için önemli bir yaklaşımdır (Schüler vd., 2011). Ancak, günümüz teknolojileri üretilen bu metallerin/malzemelerin karmaşık yapıları ve küçük hacimli katkıları metallerin geri kazanımı zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte rüzgar türbinleri, güneş pilleri, enerji tasarruflu ampuller, yakıt hücreleri ve katalitik konvertörler gibi çevre dostu

olarak kabul edilen günümüz teknolojileri bile nadir ve değerli metaller gerektirdiği unutulmamalıdır (Pollmann vd., 2018).

19. yüzyılın sonlarında Alman fizikçi ve kimyager Friedrich Fischer tarafından yaratılan ilk bilyeli değirmenden beri; kullanım kolaylığı, uyarlanabilirliği ve ölçeklenebilirliği onu malzeme bilimi ve mühendisliği alanlarında yer edinmesine olanak sağlamıştır. Bilyeli öğütme, parçacık boyutunu küçültmek ve malzeme reaktivitesini artırmak için yaygın bir yöntem olarak kabul edilir (Wei vd. 2023). Buna ek olarak, talaşlı imalat proseslerinde (tornalama, delme, frezeleme vb.) ortaya çıkan atık malzemelerin (metal talaşların) metal tozlarına döndürülerek geri kazanımını da mümkün kılar (Mittal, Pahi ve Singh, 2019).

Havacılık, biyomedikal ve endüstriyel üretimlerde hala yüksek miktarda atık oluşturan talaşlı imalat yöntemleri tercih edilmektedir. Potansiyel faydalarına rağmen, kullanım sonrası titanyum ürünlerinin geri dönüşümü sanayi ölçeğinde yaygınlaşmamıştır. Eklemeli imalat proseslerinde gerekli olan metal tozu ise genellikle gaz atomizasyon yöntemi ile elde edilmektedir. Bu yöntemin sürdürülebilirlik açısından bazı dezavantajları bulunmasına rağmen hurda titanyumdan atomize toz üretimi, titanyumun cevherden elde edilmesine kıyasla daha çevreci ve ekonomik bir alternatiftir (Tebaldo vd., 2023).

Chen ve ark., eklemeli imalat süreci için düzensiz şekilli titanyum ve alaşımlarına ait parçacıkları iyileştirmek amacıyla yüksek sıcaklıklı bilyeli öğütme yöntemi uygulamışlardır. Çalışma sonucunda, düzensiz yapıdaki Ti tozlarının zamanla neredeyse küresel ve pulumsu bir morfolojiye dönüştüğü ortaya koyulmuştur. İyileştirilen Ti tozunun akışkanlık özellikleri; 46.1 ± 0.3 s/50 g kütle akış hızı, $35.5 \pm 0.5^\circ$ yığılma açısı ve işlemler sonrasında yapıda yalnızca 300 ppm'lik oksijen artışı analiz edilmiş ve bu özelliklerin eklemeli imalat gereksinimlerini karşıladığı sonucuna varılmıştır (Chen vd., 2024).

Dhiman ve ark., geliştirdikleri bilyalı değirmen prosesini, yaygın olarak tercih edilen gaz atomizasyonu prosesiyle karşılaştırdıklarında çok aşamalı bilyeli öğütme yönteminin; yaklaşık %59 daha az enerji tüketmekte, %82 daha düşük çevresel maliyete sahip olmakta ve %68 daha az sera gazı salımı yaptığını ortaya koymuşlardır. Buldukları sonuçlardan bir diğeri ise öğütme süresindeki artışla birlikte, tozun sertlik değeri doğrusal olarak artmıştır. Bu durum deformasyon sertleşmesi ve yapı üzerinde süreyle birlikte artan oksijene bağlanır (Dhiman vd., 2022).

Fullenwider ve ark., eklemeli imalat proseslerinde geniş bir kullanım alanı olan 304 L paslanmaz çeliği talaşının bilyalı değirmen ile geri dönüştürülmesi üzerine bir çalışma

yapmışlardır. Tutarlı bir bilye-toz oranıyla yapılan öğütme sürecinde, bilye boyutlarının toz parçacıkları üzerindeki etkisi açıkça gözlemlenmiştir. Büyük bilyeler ($\Phi = 20$ mm), 5–20 mm boyutundaki talaşları 24 saat içinde birkaç yüz mikronluk parçalara dönüştürmüştür. Ardından küçük bilyelerle ($\Phi = 6$ mm) devam ettirilen öğütme, daha sık ama düşük enerjili darbelerle parçacık boyutunu 38–150 μm aralığına indirmiş ve morfolojiyi neredeyse küresel hale getirmiştir. Bu deneysel sonuçlar, teorik verilerle paralellik göstererek, bizlere farklı bilye boyutlarının öğütme mekanizmasındaki tamamlayıcı rollerini net bir şekilde ortaya koymaktadır (Fullenwider vd., 2019).

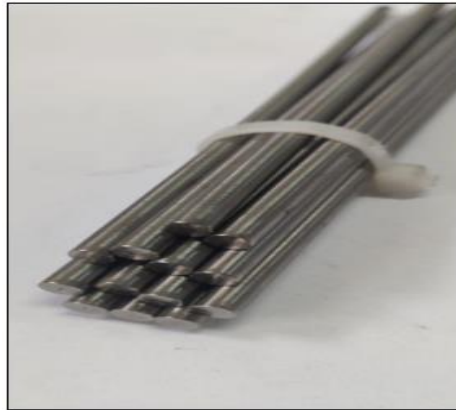
Alavizadeh ve arkadaşları, Ti6Al4V atık talaşlarının bilyalı öğütme işlemi ile geri dönüştürülmesi prosesinin parametre optimizasyonu hakkında araştırmalarda bulunmuştur. Çalışma kapsamında en küçük kristalit 51,6 nm ile 10:1 bilye-toz oranında bulunurken, 25:75 ağırlık oranında bilye boyutu dağılımı ve 20:1 bilye- toz oranında 220,09 nm’lik en küçük ortalama partikül boyutu tespit edilmiştir. Ayrıca elektron mikroskobu analizleri, bilye boyutu dağılımının partikül morfolojisi üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermiş; daha fazla küçük bilye içeren karışımların daha düzgün dağılımlı ve küresel morfolojiye sahip partiküller ürettiği gözlemlenmiştir (Alavizadeh vd., 2025).

Bilyeli öğütme işleminde diğer bir önemli etken ise proses kontrol ajanıdır. Ramezani ve Neitzert’in bilyeli öğütme işlemi ile alüminyum tozu üretimi üzerine yapmış oldukları bir çalışmada; proses kontrol ajanı kullanılmayan durumda, alüminyum parçacıklarının birbirine kaynak yapmaya başladığı ve pürüzlü yüzeye sahip büyük parçacıkların oluştuğunu rapor etmişlerdir. Bu sonuçlar proses kontrol ajanının toz morfolojisi ve boyutu üzerindeki yüksek etkisini kanıtlar niteliktedir (Ramezani ve Neitzert, 2012)

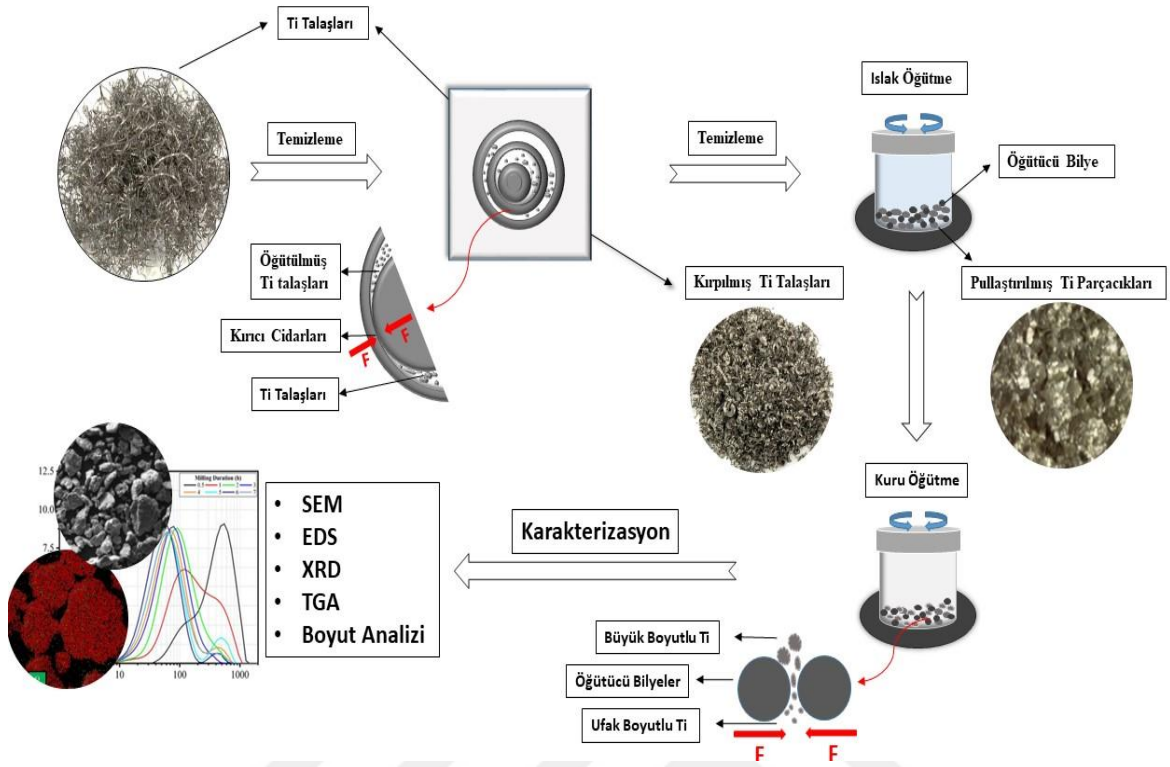
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Atık Ti Talaşından Toz Üretimi

Biyomedikal implant, vücuda yerleştirilerek tıbbi tedavilerde kullanılan, biyolojik sistemle uyumlu yapay cihazlardır. Bu implantlar, vücutta doğal dokuların yerini almak veya onarmak amacıyla tasarlanır ve genellikle uzun süreli kullanıma dayanacak şekilde üretilirler. Bu malzemelerin üretimi sürecinde CNC (Sayısal Kontrollü Bilgisayar) frezeleme ve tornalama sıklıkla kullanılmaktadır. Talaşlı imalat öncesi implant malzemelerinin yarı mamul hali şekil 8’de verilmiştir. Bu tezin deneysel çalışmalarında kullanılacak olan ticari saflıktaki titanyum talaşları ise Trabzon şehrinde diş implant malzemeleri üretimi yapan AGS Medikal’den elde edilmiştir. Ayrıca titanyum talaşlarının temizleme işlemleri için kullanılan kimyasallar ($\geq 99,9$ saflık) Darmstadt/Almanya menşeli Merck Group tarafından tedarik edilmiştir. Çalışmada, tornalama ile elde edilmiş talaşlardan Ti tozları üretmek amacıyla mekanik öğütme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem toz üretiminde oldukça yaygın ve etkili bir teknik olup, farklı materyallerin mikron boyutlarında toz hale getirilmesiyle bilinir. Tornalama talaşlarından Ti tozları elde etmek için uygulanan işlem sıralaması belirli bir düzene göre yapılmış olup şekil 9’da işlem akışı şematize edilmiştir. Bu süreç, titanyum tozlarının başarılı bir şekilde elde edilmesi için beş ana aşamadan oluşmaktadır.



Şekil 8. Biyomedikal implant malzemesi talaşlı üretim öncesi



Şekil 9. Titanyum tozu üretim iş akış şeması

2.1.1. Ti Talaşların Ön Temizliği ve Kurutulması

Ön temizleme işlemi, titanyum talaşları üzerinde birikmiş olan yağlama solisyonu ve diğer istenmeyen maddelerin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirildi. Bu işlem, tornalama işlemi sürecinde ve diğer üretim süreçleri sırasında talaş yüzeyine yapışan kirliliklerin giderilmesi için önemli bir adımdır. Temizleme işlemi için hazırlanan ön temizleme solüsyonu, ağırlıkça 1:1 oranında Merck marka aseton ve damıtılmış su karıştırılarak elde edilmiştir. Deney için kullanılan cihaz ve kimyasallar şekil 10'da, temizleme solüsyonunun hazırlanması ise şekil 11'de verilmiştir. Bu karışım, kirleticilerin etkin bir şekilde çözülmesini sağlamak amacıyla seçilmiş olup temizleme işlemi; 15 dakika, 250 rpm hızında karıştırma ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 12). Karıştırma işlemi, talaşların homojen bir şekilde temizlenmesini ve çözünmüş kirleticilerin düzgün bir şekilde yapıdan uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu ön temizleme işlemi, özellikle titanyum talaşlarının hassas yapısını bozmadan etkili bir temizlik sağlamak için tercih edilmiştir. Ön temizleme işlemi tamamlandıktan sonra şekil 13'de görüldüğü üzere Ti talaşları oksidasyon riskini önlemek amacıyla 100 °C sıcaklıkta, vakum atmosferi altında

kurutulmuştur. Bu adımlar, titanyum talaşlarının sonra ki aşamalarda işlenebilirliğini artırmaktadır.



Şekil 10. Ön temizleme işleminde kullanılan kimyasal ve su arıtma cihazı



Şekil 11. Temizleme solüsyonunun hazırlanması



Şekil 12. Ön temizleme işlemi



Şekil 13. Ti talaşlarının vakum atmosferli fırın içinde kurutulması

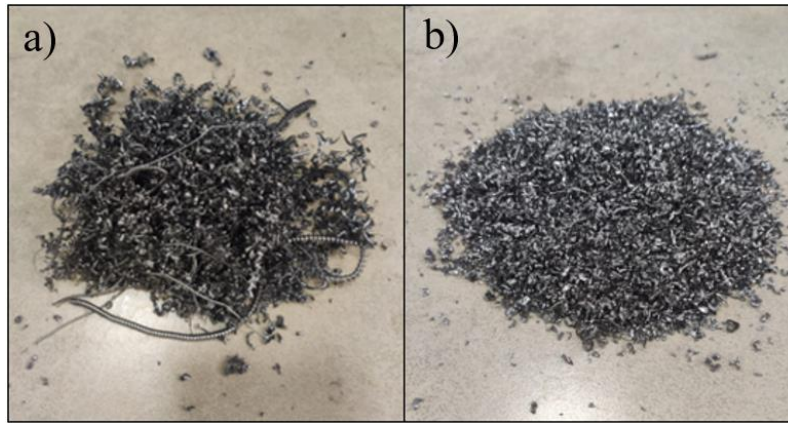
2.1.2. Ti Talaşlarının Kırılma İşlemi

Tornalama işlemi sırasında oluşan bu talaşlar genellikle homojen bir dağılım göstermeyen büyük hacimli ve karmaşık şekillere sahiptir. Kırpma işlemi, Ti talaşlarının sonraki işleme aşamalarında kullanılabilirliklerini artırmak amacıyla yapılmıştır. Bu işlem özellikle talaşların boyutlarını uygun aralıklara düşürerek işleme kolaylığı sağlamayı hedefler. Kırpma işlemi takım çeliğinden yapılmış ve şekil 14'te yer alan Ünal Mühendislik ve Makina Sanayi'den tedarik edilen halkalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değirmen, talaşları belirli bir hız ve basınçla büyük boyutlu ve spiral yapıda olan torna

talaşlarını homojen bir boyut aralığına getirirken talaşların karmaşık geometrisini de yok eder. Bu sayede şekil 15’te görüleceği gibi talaşların boyutları, 2 ile 10 mm arasında bir aralığa düşürülür. Bu işlem diğer aşamalarda üretim verimliliğini artırarak kaliteyi iyileştirirken, üretim süreci boyunca her aşamasında optimum sonuçlar elde edilmesine olanak tanır.



Şekil 14. a) Halkalı değirmen, b) Kırıcı Hazne



Şekil 15. Kırpma İşlemi; a) Kırpma işlemi öncesi ve b) Kırpma işlemi sonrası Ti talaşları

2.1.3. Islak Öğütme ve Kurutma

Kesme işlemiyle boyutları küçültülmüş torna talaşları (toplamda 30 g), 3:1 oranında bilye-toz ağırlık oranına sahip olacak şekilde şekil 16’da verilen Retsch Pm 200 Bilyeli Öğütücüde mekanik öğütme işlemi Tungsten Karbür (WC) bilyeler ve öğütme haznesi

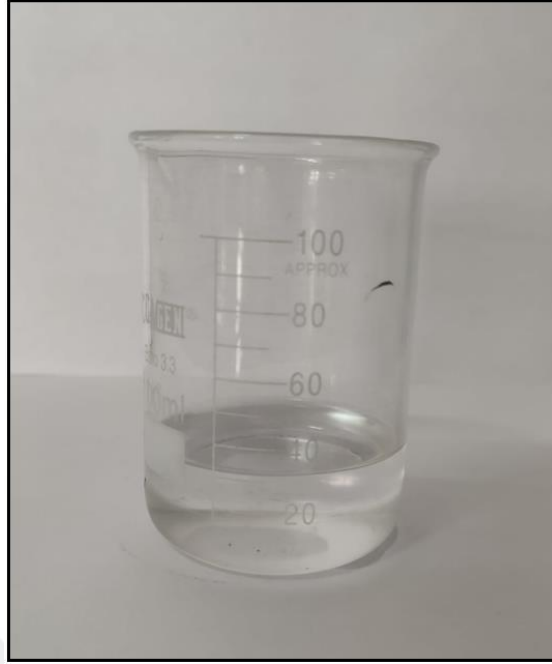
kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Islak tme prosesinde etanol (30 ml) kullanılmış ve şekil 17 - 19’da ıslak tme işlemi öncesinde tc hazne içeriğinin hazırlanışı verilmiştir.



şekil 16. Retsch Pm 200 Bilyeli tc



şekil 17. Islak tlecek Ti talaşının hassas terazide tartılması



Şekil 18. Etanol ölçümü



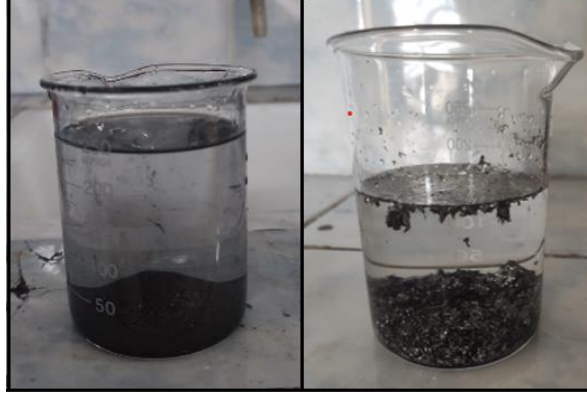
Şekil 19. Kırılmış Ti talaş ve etanolün öğütücü hazneye yerleştirilmesi

Islak öğütme olarak bilinen bu yöntemde talaşların daha küçük parçacıklara ayrılması hedeflenmiş olup Ti talaşlarının kuru öğütme prosesinden önce daha düzgün ve homojen bir başlangıç parçacık boyutunun elde edilmesine de olanak sağlamıştır. Bu duruma ek olarak şekil 20’de görüleceği üzere ön temizleme esnasında Ti talaşlarının tamamen

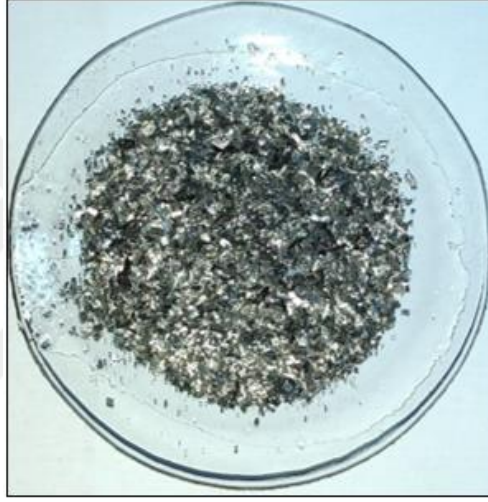
temizlenmediği fark edilmiş olup çıkan kirleticiler etanol ve saf su ile birden fazla şekilde yıkanarak tekrar temizlenmiştir (Şekil 21). Bu durum Ti talaşlarının şekillerinden dolayı yüzeylerinin temizleme solüsyonu ile yeterince etkileşime girmemesiyle açıklanabilir ve torna talaşlarının şekillerinin, temizleme işleminde belirleyici bir faktör olduğu sonucuna ulaşılabilir. Islak öğütme aşamasında kullanılan rotasyonlu hareketin karıştırıcı etkisi, talaşların etanol ile daha iyi ıslatılmasını sağlamış ve böylece talaşların daha etkili bir şekilde temizlenmesine yardımcı olmuştur. Ayrıca, 3:1'lik düşük bir bilye-toz ağırlık oranının, hafif de olsa, talaş yüzeylerini deforme ederek torna talaşlarındaki kirli yağ tabakasını giderdiği ve temizleme işlemine katkıda bulunduğu söylenebilir. Şekil 22'de Ti talaşının istenmeyen yapılardan tamamen ayrıştığı ve daha homojen bir boyut dağılımına ulaştığı görülebilmektedir. Son olarak, ıslak öğütme işlemi tamamlanan Ti talaşları, oksidasyonu engellemek amacıyla etüv fırında (Şekil 23) kurutulmuştur. Bu kurutma işlemi 70 °C'de ve vakum atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 20. Ti talaşlarının ıslak öğütülme işlemi sonrası



Şekil 21. Islak öğütme sonrası kirliliklerin yapıdan uzaklaştırılması



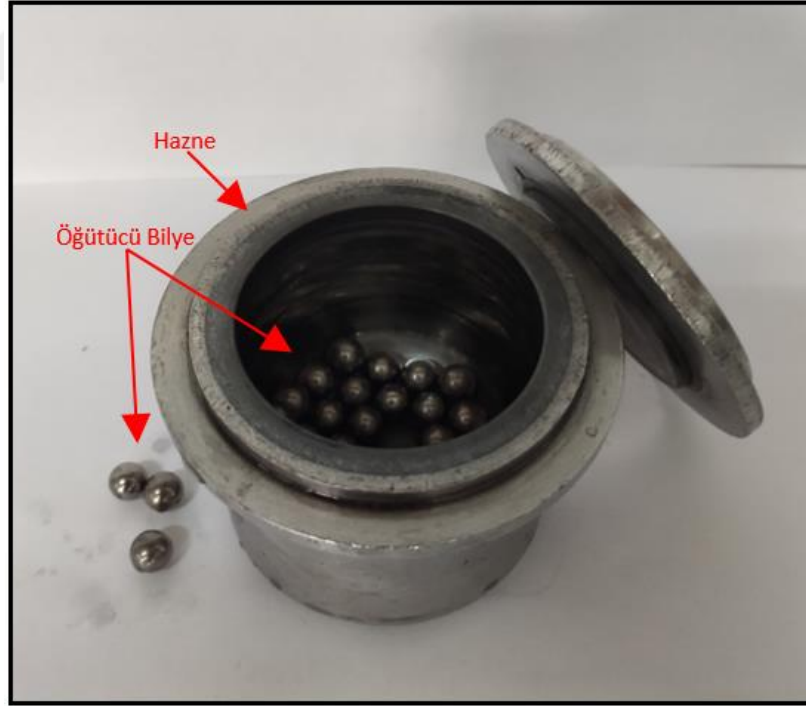
Şekil 22. Islak öğütme sonrası Ti talaşların makro görüntüsü



Şekil 23. Ti talaşlarının etüv fırında kurutulma işlemi

2.1.4. Kuru Öğütme

Boyutları homojenize edilmiş, temizlenmiş ve kurutulmuş talaş parçacıkları, Retsch marka PM 200 model planet bilyalı öğütme makinesi kullanılarak öğütülmüştür. Öğütme sürecinde değirmen çalıştığı her iki dakika için bir dakika dinlenme moduna geçmektedir, bu rotasyonun amacı haznelerin fazla ısınmasını önleyerek tozun ve cihazın zarar görmesini engellemektir. Ayrıca şekil 31’de görüldüğü gibi silisyum kumu kullanılarak hazneler ile bilyeler her bir deney sonrası temizlenmektedir. Bunun sebebi bir önceki deneyden kalan ve yeni deneyin sonuçlarına etki edecek tortu ve kirlerin hazne içerisinden uzaklaştırılmak istenmesidir. Metalik tozun elde edilmesinin son aşaması olan bu çalışmada öğütme kavanozu ve öğütme bilyeleri (Şekil 24) tungsten karbürden (WC) yapılmıştır. Tungsten karbür, yüksek sertlik ve dayanıklılığa sahip bir malzeme olup, bu tür öğütme işlemlerinde aşınmaya karşı yüksek direnç göstererek ekipmanın çalışma ömrünü uzatırken elde edilecek tozun saflığını korumaktadır. Öğütme işlemi için kullanılan bilyelerin çapı 10 mm olup kullanılan öğütme kavanozunun hacmi 125 ml’dir.



Şekil 24. Tungsten karbür öğütme haznesi ve bilye

Bu çalışmanın amacı, geri dönüştürülmüş Ti tozlarının özellikleri üzerinde bilye-toz ağırlık oranı ve öğütme süresinin etkilerini araştırmaktır. Bu doğrultuda, farklı bilye-toz

ağırlık oranları ve öğütme süreleri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir parametre, tozların özellikleri üzerinde farklı etkiler yaratabileceğinden parametrelerin optimize edilmesi elde edilecek metalik tozların kalitesini artırmak için oldukça önemlidir. Öğütme işlemi parametreleri, yapılan deneylerin verilerini daha iyi analiz edebilmek için Tablo 7’de ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur. Öğütme işlemleri sırasında, İKK (işlem kontrol katkısı) kullanılmamıştır, bu durum bilye-toz ağırlık oranı ve öğütme süresinin etkilerini izole bir şekilde incelemeye olanak vermiştir. Çanakçı ve Varol önceki çalışmasında 400 rpm dönüş hızı, 30:1 bilye-toz oranı ve %2 ağırlıkta proses kontrol maddesi kullanarak atık Al7075’ten metalik toz elde etmeyi incelemişlerdir (Canakci ve Varol, 2015). Bu çalışmadan farklı olarak İKK kullanılmasına rağmen dönüş hızı önceki çalışmaya benzer şekilde 400 rpm olarak seçilmiştir. Şekil 25 ile 31 arasında Ti talaşının kuru öğütme deneyi esnasında kayıt altına alınan görüntüler verilmiştir.

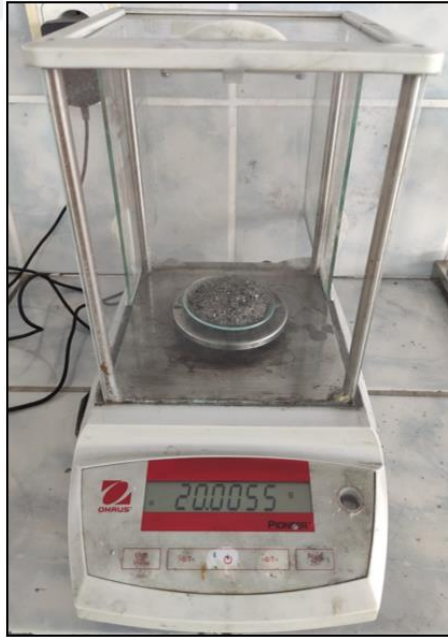
Tablo 7. Öğütme işlemi parametreleri

Numune Grubu	Numune Kodu	BTO	Dönüş Hızı (rpm)	Zaman (saat)
<i>A</i>	Ti-5-0.5	5:1	400	0.5
	Ti-5-1			1
	Ti-5-2			2
	Ti-5-3			3
	Ti-5-4			4
	Ti-5-5			5
	Ti-5-6			6
	Ti-5-7			7
	Ti-10-0.5	10:1	400	0.5
	Ti-10-1			1
	Ti-10-2			2
	Ti-10-3			3
	Ti-10-4			4
<i>B</i>	Ti-10-5			5
	Ti-10-6			6
	Ti-10-7			7

Tablo 7'nin devamı

Numune Grubu	Numune Kodu	BTO	Dönüş Hızı (rpm)	Zaman (saat)
<i>C</i>	Ti-15-0.5	15:1	400	0.5
	Ti-15-1			1
	Ti-15-2			2
	Ti-15-3			3
	Ti-15-4			4
	Ti-15-5			5
	Ti-15-6			6
	Ti-15-7			7

Sonuç olarak, bu çalışma, bilye-toz ağırlık oranı ve öğütme süresinin metalik tozların özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak için tasarlanmıştır. Bu parametrelerin optimize edilmesi geri dönüştürülmüş Ti tozunun özelliklerinin iyileştirilmesi için önemli olup sonraki çalışmalar için bir referans noktası oluşturması amaçlanmıştır.



Şekil 25. Islak öğütülmüş Ti talaşının tartılması



Şekil 26. Öğütücü bilyelerin tartılması



Şekil 27. Toz-bilye oranı hesaplanan ıslak öğütülmüş Ti talaşlarının hazne içine yerleştirilmesi



Şekil 28. Öğütme işlemi sonrası öğütücü hazne



Şekil 29. Öğütme işlemi biten Ti talaşın hazneden alınması



Şekil 30. Kuru öğütme sonrası elde edilen Ti parçacıkları



Şekil 31. Hazne ve bilyelerin silisyum kumu ile temizlenmesi

Nihayetinde ön temizleme, kırpma, ıslak öğütme ve kuru öğütme işlemleri neticesinde medikal implant malzemesi üretiminden elde edilen herhangi ticari ve mühendislik değeri olmayan Ti talaşları mikron boyutlara indirilerek toz metalürjisi kullanımına uygun bir yarı mamul haline getirilmiştir. Şekil 32’de titanyum malzemenin üretim sürecinden geçirilmeden önceki ve sonraki hallerinin makro görüntüleri verilmiştir.



Şekil 32. Ti talaşlarının üretim öncesi ve sonrası makro karşılaştırılması

2.2. Karakterizasyon Deneyleri

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen karakterizasyon deneyleri için kullanılan cihaz ve ekipmanlar 2.2.1. ve 2.2.6 numaralı başlıklar arasında açıklanmıştır.

2.2.2. Ti Tozlarının Morfolojik İncelenmesi

Bu çalışmada, talaşlı imalat prosesinden elde edilen Ti talaşlarından üretilmiş Ti tozlarının morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla bir dizi deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Bilyeli öğütme sürecinde farklı parametreler kullanılarak elde edilen Ti tozlarının morfolojik evrimini araştırmak için, Thermo Scientific Apreo 2S model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 33). SEM cihazında, toz örneklerinin yüzey yapılarının detaylı şekilde analiz edilebilmesi için SE1 ikincil elektron dedektörü tercih edilmiştir. Bu sayede, bilyeli öğütme parametrelerinin Ti tozlarının morfolojisi üzerindeki etkileri, parçacıkların şekil, büyüklük ve yüzey özellikleri açısından daha derinlemesine incelenebilmiştir. Elde edilen veriler, bilyeli öğütme parametrelerinin toz morfolojisi üzerindeki belirleyici etkilerini ortaya koymayı amaçlamaktadır.



Şekil 33. Thermo Scientific Apreo 2S model taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

2.2.2. Ti Tozlarının Elementel ve Faz Yapısı Analizi

Ti tozlarının elementel bileşenlerini ve faz yapısını belirlemek amacıyla enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. EDS analizi, toz örneklerinin elementel bileşenlerinin tespiti için kullanılmıştır ve bu sayede tozların kimyasal kompozisyonu hakkında detaylı bilgi elde edilmiştir. XRD analizi, PANalytical X'Pert3 Pro cihazı ile gerçekleştirilmiş olup toz örneklerinin kristal yapısının incelenmesi ve yapıda bulunan fazların tespitinden kullanılmıştır. Bu analizler, Cp-Ti tozlarının mekanik ve termal özelliklerini daha iyi anlayabilmek için önemli bir temel oluşturmuştur. EDS analizleri Thermo Scientific Apreo 2S model taramalı elektron mikroskobu ile yapılırken (şekil 33), XRD analiz cihazı şekil 34'de verilmiştir.

Ti tozlarının kristalit boyutları, Debye-Scherrer yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem 4).

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (4)$$

Burada λ , XRD'nin dalga boyu (Cu-K α :1.54056 Å), β ise ana tepe noktalarının (radyan) yarım maksimumda tam genişlik, θ tepe noktasının kırınım açısıdır ve D kristalit boyutudur (nm). K terimi, Scherrer sabitidir (0.98) (Hargreaves 2016; Mustapha vd. 2019).

Numunelerin dislokasyon yoğunlukları ise denklem 5 kullanılarak hesaplanmıştır (Hargreaves 2016; Mustapha vd. 2019).

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5)$$

Denklem 5'te D terimi denklem 1' den bulunan kristalit boyutu ifade ederken δ terimi dislokasyon yoğunluğunu gösterir.

Tozların kafes gerilme değerleri ise denklem 6 kullanılarak hesaplanmıştır. Burada β , yarım maksimumdaki tam genişliktir ve θ tepenin kırınım açısıdır (Bindu ve Thomas, 2014; Mote, Purushotham ve Dole, 2012).

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \times \tan \theta} \quad (6)$$



Şekil 34. PANalytical X'Pert3 Pro XRD test cihazı

2.2.3. Ti Tozlarının Boyutsal Analizi

Parçacık boyutu ölçümleri, tozların fiziksel ve mikro yapısal özelliklerini belirlemek için önemli bir analiz tekniğidir. Parçacık boyutları, Malvern markasına ait ve model adı Mastersizer Hydro 2000e (Şekil 35) olan lazer parçacık boyutu analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Lazer parçacık boyutu analizörleri, parçacıkların boyutlarını ve dağılımlarını ölçmek için optik yöntemler kullanır; bu cihazlar, özellikle geniş bir parçacık boyutu aralığında hassas ölçümler yapabilme kapasitesine sahip olduklarından tercih edilmektedir.

Parçacık boyutu dağılım testlerinde, tozların homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak doğru ölçümler elde edilebilmesi için baz süspansiyonu olarak damıtılmış su kullanılmıştır. Buna ilaveten her numune dört kez test edilmiş olup ortanca değerler kullanılmıştır. Literatürde kullanılan cihazın 52 dedektöre sahip olduğu ve bu dedektörlerin parçacıkların boyutlarını farklı açılarda algılayarak daha doğru bir dağılım analizi yapmasını sağladığı belirtilmektedir. Ayrıca, cihazın algılama limitlerinin yaklaşık 0,01 μm ile 10.000 μm arasında olduğu bildirilmiştir. Bu geniş algılama aralığı, cihazın nano boyuttan makro boyutlara kadar olan geniş bir parçacık boyutu yelpazesinde yüksek hassasiyetle ölçüm yapabilmesini sağlamaktadır (Callesen, Keck ve Andersen, 2018).



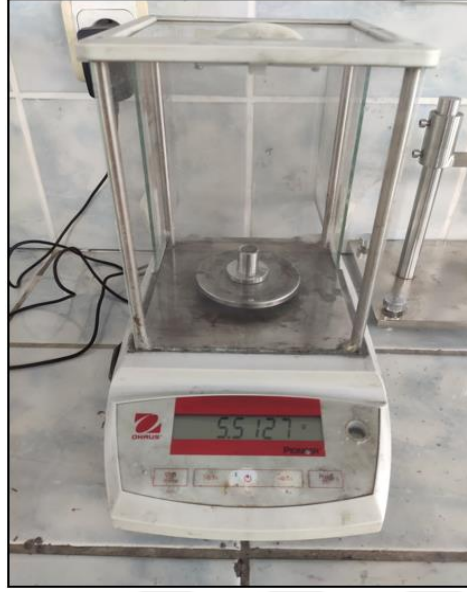
Şekil 35. Mastersizer Hydro 2000e model boyut analiz cihazı

2.2.4. Görünür Yoğunluk Hesabı

Görünür yoğunluk, malzemenin belirli bir hacme sahip birim alanındaki kütlesini ifade eden önemli bir fiziksel özelliktir, özellikle tozların sıkıştırma ve akışkanlık özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan basit bir yöntemdir. Görünür yoğunluk hesaplamaları için $1,7 \text{ cm}^3$ hacminde bir kavanoz kullanılmıştır. Tozlar bu kavanoza dikkatlice yerleştirilmiş ve çalkalama yapılmadan hassas bir şekilde tartılmıştır. Tartılan toz kütlesi kavanozun hacmine bölünmesiyle görünür yoğunluk değeri elde edilmiştir. Deney sırasında kayıt altına alınan görüntüler şekil 36 ve 37’ de verilmiştir.



Şekil 36. Hacmi bilinen bir hazneye Ti tozunun doldurulması



Şekil 37. Ti tozu ile doldurulan haznenin hassas terazi ile tartılması

2.2.5. Sertlik Deneyi

Tozların parçacık sertlik ölçümleri, malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek için önemli bir testtir. Ti tozları, şekil 37'de görülebileceği gibi sertlik deneyleri için tozlar reçine ile kalıplanmışlardır. Tozlar kalıplandıktan sonra numuneler 2000 grid numaralı zımpara kağıdı kullanılarak dikkatlice parlatılarak test için hazır duruma getirilmiştir. Bu çalışmada, tozların sertlik değerleri, Innovatest markalı Vickers sertlik test cihazı (Şekil 38) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testler sırasında Ti tozları üzerine 10 gramlık yük uygulanmış ve sertlik deneyleri her bir numune için üçer kez tekrarlanmıştır.



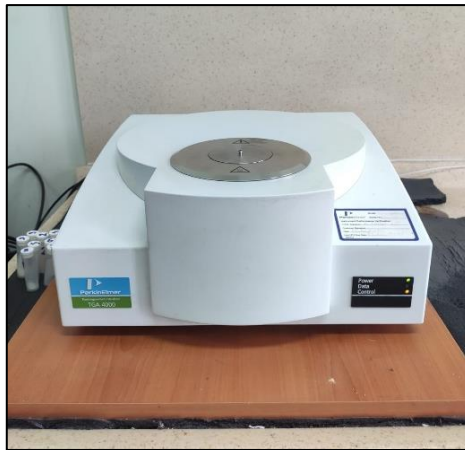
Şekil 38. Reçine ile kalıplanmış Ti tozları



Şekil 39. Sertlik deneyi

2.2.6. Termo-Gravimetrik Analiz

Termo-gravimetrik analizler (TGA), bilyeli öğütme parametrelerinin Ti tozlarının oksidasyon davranışı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla Perkin Elmer TGA 4000 cihazı (Şekil 40) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu testler, 20 °C/dakika ısıtma hızında ve hava atmosferinde yapılmıştır. Testler, 30 °C ile 700 °C arasındaki sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş olup, tozların oksidasyon ile kütle değişim süreçlerini gözlenmesi amaçlamıştır. Bu analizler, Ti tozlarının ısıl kararlılıklarını ve oksidasyon hızlarını belirlemek için kullanılmıştır.

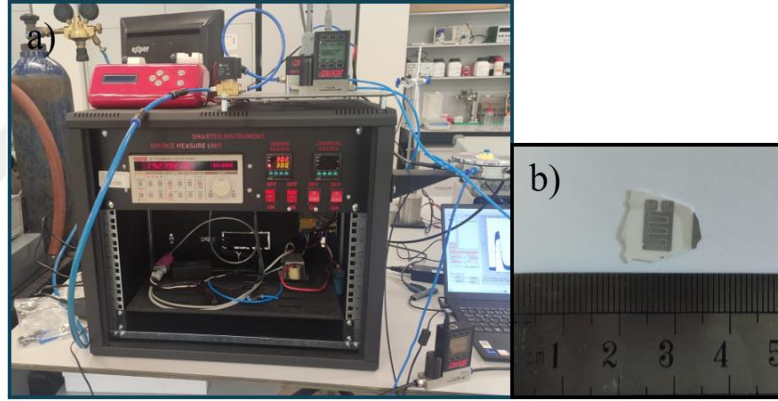


Şekil 40. Perkin Elmer TGA 4000 TGA cihazı

2.2.7. TiO_2 Sensör Testi

Bu çalışma, geri dönüşüm ile üretilmiş Ti tozlarının 800 °C’de oksitleyici atmosferde oksitlenerek elde edilmiş TiO_2 tozları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TiO_2 ’nin hidrojen (H_2) gazına karşı algılama performansı Smarter Instrument Sensör test cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 41a). Elektrot olarak ise alümina malzeme kullanılmıştır (Şekil 41b). Deneysel çalışmalar, sabit sıcaklıkta ve farklı gaz konsantrasyonlarında gerçekleştirilerek sensörün duyarlılığı değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışma, sabit 300 °C sıcaklıkta yürütülmüş olup. Uygulanan H_2 gazı konsantrasyonları sırasıyla 1000 ppm, 10.000 ppm, 20.000 ppm, 30.000 ppm ve 40.000 ppm olarak belirlenmiştir. Ölçümler sırasında sensör, her gaz maruziyetinden sonra tekrar temiz hava ile ortamın arındırılmasıyla başlangıç koşullarına döndürülmüştür. Böylece sensörün kararlılığı ve geri dönüşümlü çalışma kabiliyeti test edilmiştir.

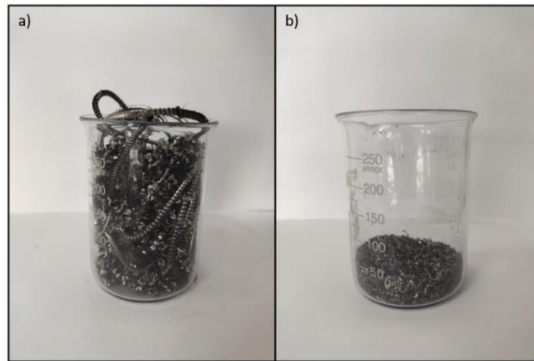


Şekil 41. a) Sensör Test Düzenegi, b) Elektrot

3. BULGULAR

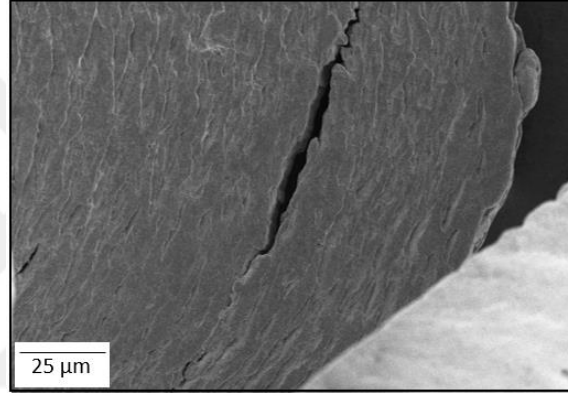
3.1. Mekanik Öğütme Öncesi Ti Talaşlarının Morfolojisi

Şekil 15a ve 15b, sırasıyla başlangıç ve boyutu küçültülmüş torna talaşlarının makro görüntülerini sunmaktadır. Şekil 15a'dan da anlaşılacağı üzere, başlangıç talaşları genellikle uzun ve spiral bir şekle sahiptir. Bu uzun ve spiral yapılı talaşlar, öğütme haznesinin hacminin büyük bir kısmını doldurmakta olup bu durumun mekanik öğütme sırasında bilye-talaş-bilye çarpışmalarının etkinliğini önemli ölçüde azalttığı bilinmektedir. Literatürde, bilyeli öğütme işleminin etkinliğinde hazne içerisinde bulunan materyal hacminin prosesi doğrudan etkilediği bilinmektedir, Cho ve diğerleri (2018) tarafından yapılan çalışmalarda bu konuya dikkat çekilmiş (Cho, Kim ve Lee, 2018) ve bilyeli öğütme işlemi sırasında, öğütme haznesinin yaklaşık %40-%45'inin dolu olması gerektiği belirtilmiştir. Bu oran aşıldığında, öğütme bilyeleri kavanoz içinde verimli bir şekilde hareket edemeyecek ve böylece gerekli deformasyon mekanizmaları oluşamayacaktır. Bu nedenle metalik talaşların temizlenip kurutulmasının ardından kırma işlemi olarak adlandırılabilen bir ön işleme tabi tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır. Şekil 15b'de, ön işlem sonrası elde edilen kırılmış torna talaşlarının makro görüntüsü yer almaktadır. Kırma işleminden sonra, talaş uzunluklarının belirgin bir şekilde kısaldığı ve boyut ile şekil açısından homojen bir talaş kütlesi elde edildiği gözlenmektedir. Şekil 42'de kırma işlemi öncesi ve sonrası 20 gr Ti talaşının belirli bir hacimde ne kadar yer kapladığı karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 42. a) Kırma işlemi öncesi Ti talaşı, b) Kırma işlemi sonrası Ti talaşı

Kırpma işlemi sonrası elde edilen Ti talaşlarına daha verimli bir öğütme süreci için ıslak ön öğütme işlemi uygulanmıştır. Islak ön öğütme işlemi sonucunda elde edilen talaşların morfolojileri şekil 43’de gösterilmektedir. Bu görüntüler, talaşların boyutunun öğütme için uygun seviyelere indirildiğini, aynı zamanda talaş yüzeylerinin kirleticilerden arındırılarak parlak hale geldiğini ve spiral şekilli talaşlardan pulumsu bir yapıya dönüşüm sağlandığını ortaya koymaktadır. Canakci ve Varol (2015) tarafından belirtildiği üzere, ıslak öğütme sürecinde gerçekleşen bilye-talaş-bilye çarpışmaları, talaşlarda mikro çatlakların oluşup yayılmasına neden olmaktadır; bu durum ise talaşların toz haline dönüşüm sürecini hızlandırmaktadır (Canakci ve Varol, 2015).



Şekil 43. Islak öğütme sonrası Ti talaşının mikro görüntüsü

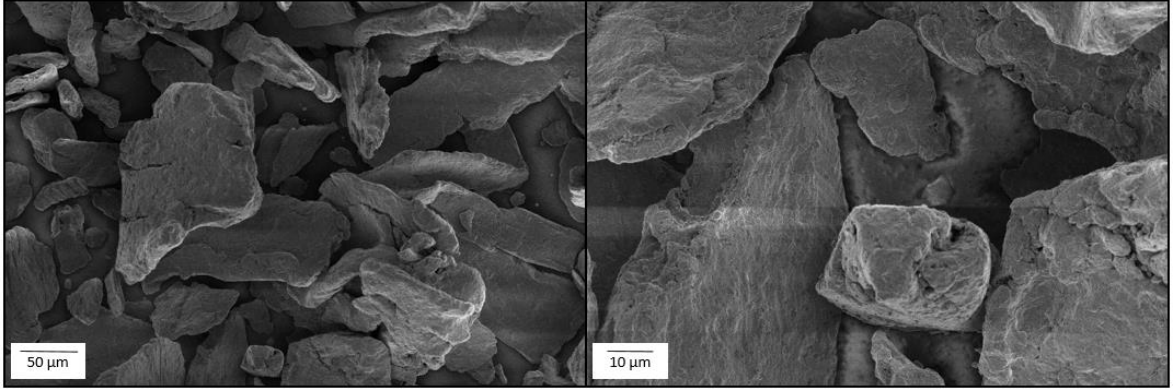
3.2. Ti Tozunun Morfolojik İncelemesi

3.2.1. 5:1 Bilye-Toz Parametresiyle Üretilen Ti Tozlarının Morfolojik İncelemeleri

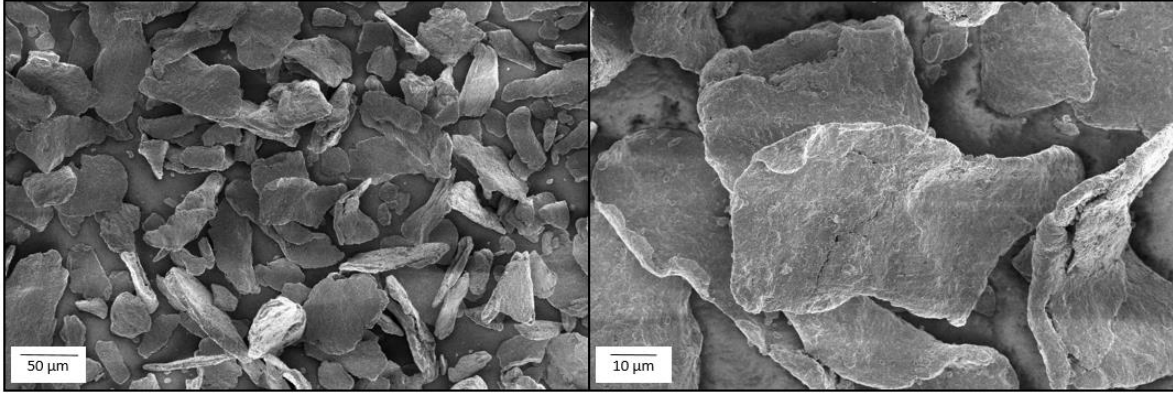
5:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 400 rpm dönüş hızıyla farklı öğütme sürelerinde (30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 ve 420 dakika) yapılan mekanik öğütme işlemleri sonucunda elde edilen Ti parçacıklarının morfolojik evrimini göstermektedir. Şekil 44-51’de verilen morfoloji görüntülerine göre, öğütme süresi arttıkça parçacık boyutunun belirgin bir şekilde azaldığı gözlenmektedir. Bu küçülme, mekanik öğütme sırasında parçacıkların sürekli olarak birbirine çarpması ve deformasyona uğramasıyla ilişkilidir. Mekanik öğütme işleminde, parçacık boyutu ve morfolojisinin öğütme süresi, dönme hızı ve bilye-toz ağırlık oranına bağlı olarak değiştiği göz ardı edilmemelidir (Varol, Canakci ve Ozsahin, 2018).

Öğütme süresinin Ti parçacıklarının morfolojik evrimi üzerindeki etkisi, şekil 44 ile 51 arasında net olarak gösterilmiştir.

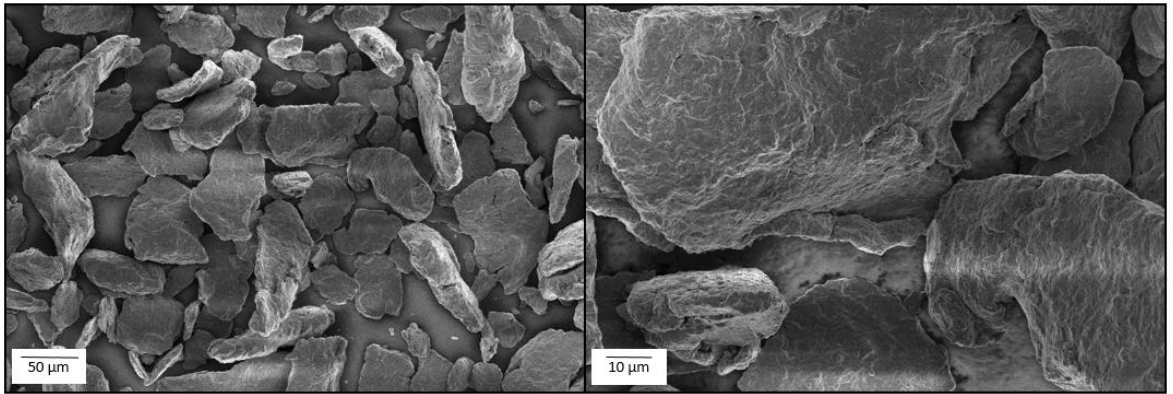
Şekil 44'te gösterildiği üzere, 30 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen pulumsu yapı, ıslak ön öğütme yöntemiyle üretilen tozların morfolojik özellikleriyle (Şekil 43) büyük ölçüde benzerlik göstermektedir. Bu benzerliğin temel nedeni, düşük bilye-toz oranı ve kısa sürede gerçekleşen öğütme işlemidir. Ayrıca, 30 dakika süren öğütme sonucunda ortaya çıkan morfoloji görüntülerine bakıldığında, dikkat çeken bir diğer bulgu parçacık boyutunda meydana gelen belirgin küçülmedir. Bu küçülme, düşük bilye-toz oranı ve kısa süredeki öğütme koşulları altında, Ti talaşlarda meydana gelen mikro çatlaklar ve talaşların kırılğan yapısından kaynaklanmaktadır (Şekil 43). Parçacık boyutundaki küçülmeye rağmen, 4 saate kadar yapılan öğütme işlemlerinde gözlemlenen hakim morfolojik yapı yine pul benzeri özellik göstermektedir (Şekil 44-48). Bu aşamadan sonra morfolojik görüntülerin incelenmesi bize artan öğütme süresi ile parçacık morfolojisinin yarım küre benzeri ya da düzensiz morfolojiye yaklaştığı saptanabilmektedir (Şekil 49-51). Soğuk kaynak mekanizması, her bir parçacık ve öğütme bilyesi arasındaki çarpışmalar nedeniyle bilyeli öğütme sistemlerinde meydana gelebilmektedir. Proses sırasında oluşan bu çarpışmalar yüksek enerji ortaya çıkarmaktadır ve bu enerji parçacıkların kümelenmesine veya kaynaklanmasına neden olabilir. Bu sebeple üretim esnasında büyük parçacıklar elde edilebilmektedir (Lü, Lai ve Zhang, 1995; Zhang 2004). Bu çalışmada da 300 dakikalık öğütme işleminden sonra, şekil 49 - 51'de gösterildiği gibi öğütülmüş parçacıklar arasında soğuk kaynak oluşumu meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca farklı araştırmalarda, öğütme süresinin parçacıkların boyut dağılımı ve morfolojik özellikleri üzerinde doğrudan belirleyici bir etkisi olduğu ifade edilmiştir. (Witharamage, Christudasjustus ve Gupta, 2021; Zhou vd., 2020).



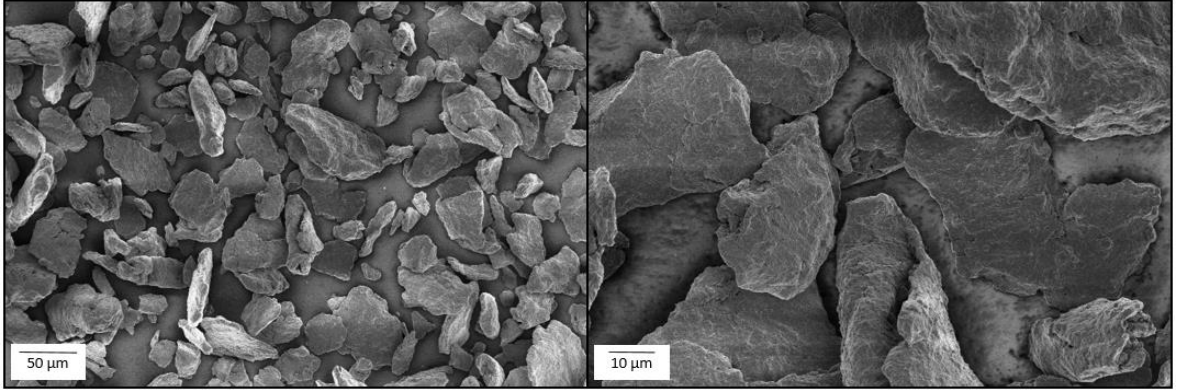
Şekil 44. 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 30 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



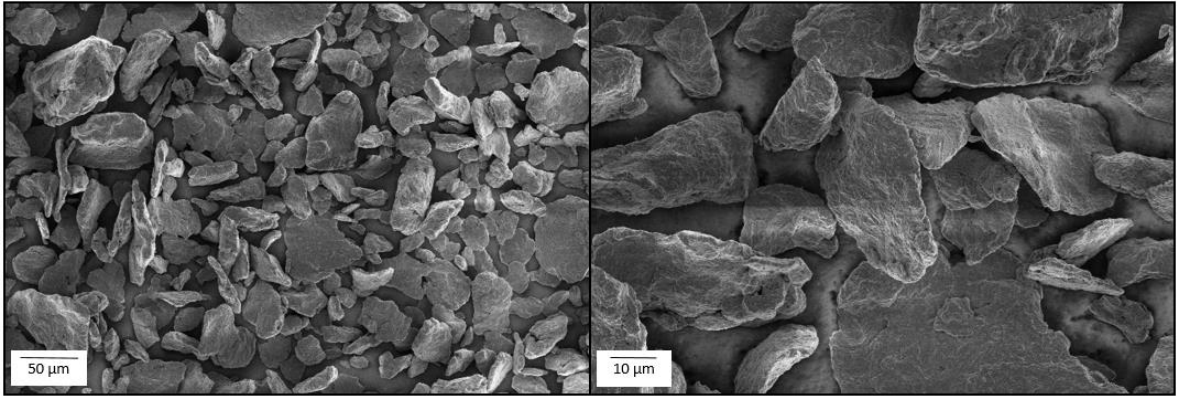
Şekil 45. 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 60 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



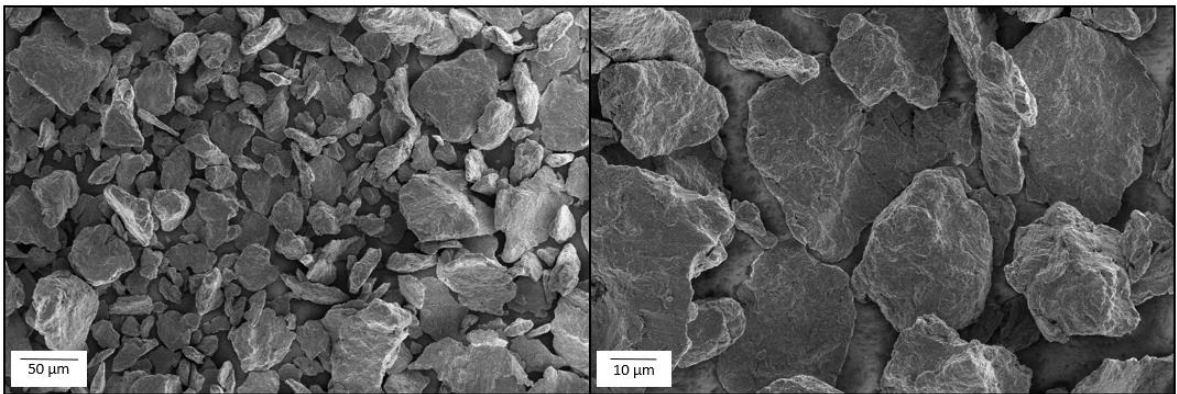
Şekil 46. 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 120 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



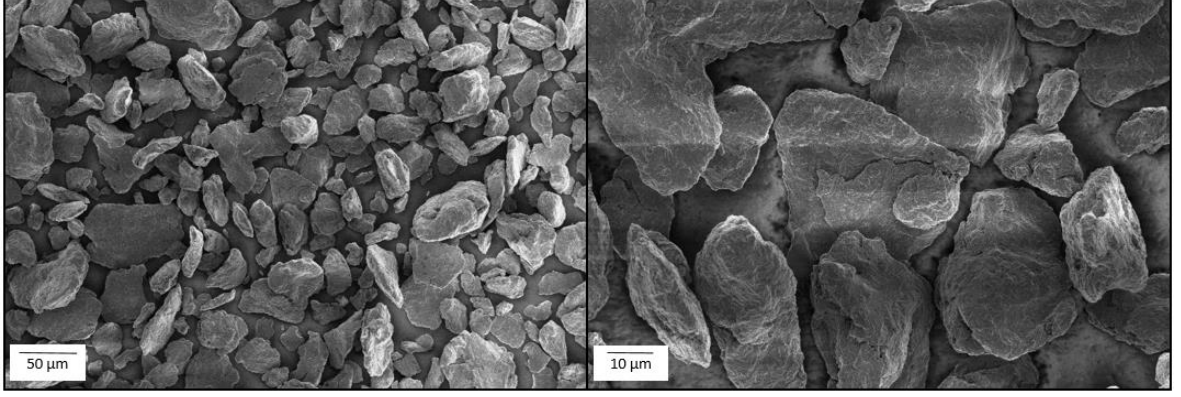
Şekil 47. 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 180 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



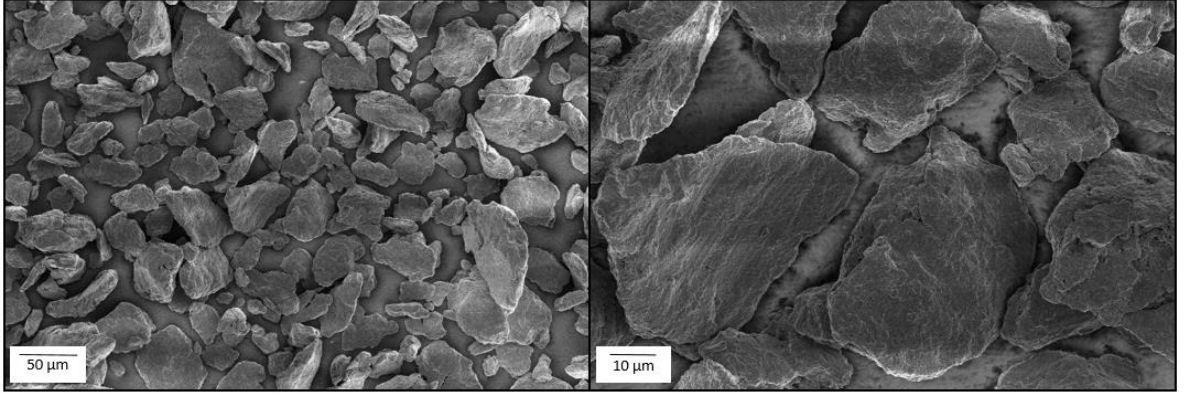
Şekil 48. 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 240 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



Şekil 49. 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 300 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



Şekil 50. 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 360 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü

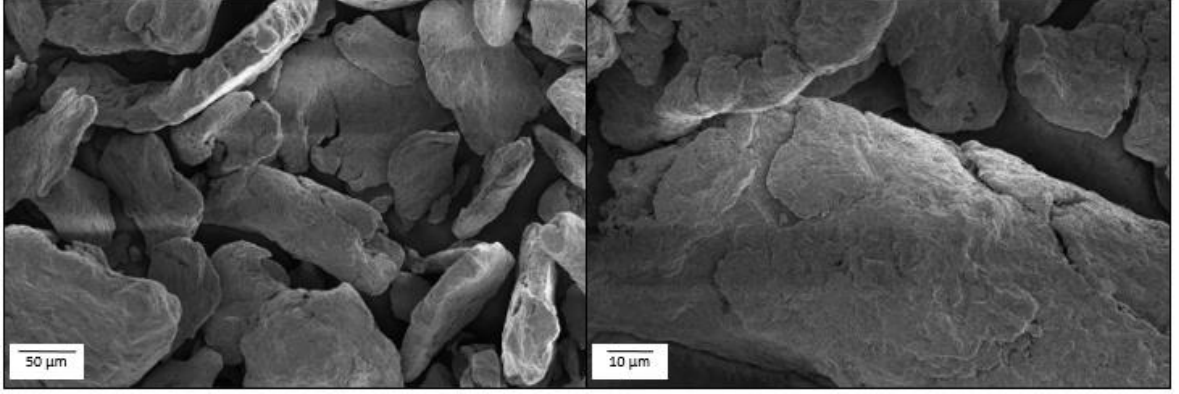


Şekil 51. 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 420 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü

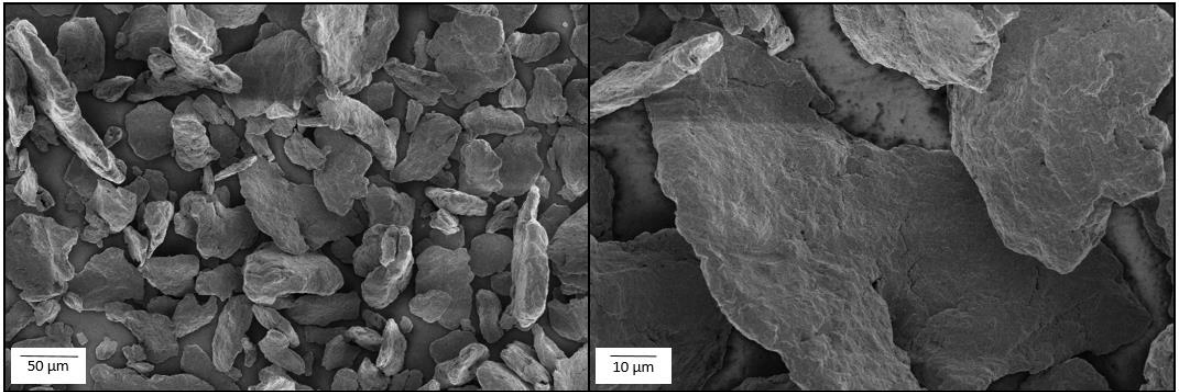
3.2.2. 10:1 Bilye-Toz Parametresiyle Üretilen Ti Tozlarının Morfolojik İncelemeleri

10:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 400 rpm dönüş hızı ile çeşitli öğütme süreleri için mekanik öğütme sonrasında elde edilen Ti parçacıklarının morfolojileri 52. ve 59. şekiller arasında gösterilmiştir. Artan bilye-toz ağırlık oranının, parçacık boyutu ve morfolojisi üzerinde doğrudan etkili olduğu net bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu durum, bilye-toz oranındaki yükselmeye bağlı olarak bilye-talaş-bilye ve bilye-toz-bilye temaslarının sayısında meydana gelen artışla açıklanabilir. Çarpışma sıklığındaki bu artış, parçacıklar üzerinde uygulanan deformasyon kuvvetini artırmakta ve bu da daha kısa öğütme sürelerinde pulumsu morfolojik yapıların baskın hale gelmesine yol açmaktadır. 3.2.1 ve 3.2.2 numaralı başlıklar altında bulunan morfolojik görüntüler karşılaştırıldığında aynı öğütme süresi ve dönüş hızı koşulları altında bilye-toz ağırlık oranının artırılmasının Ti parçacıklarının boyutu

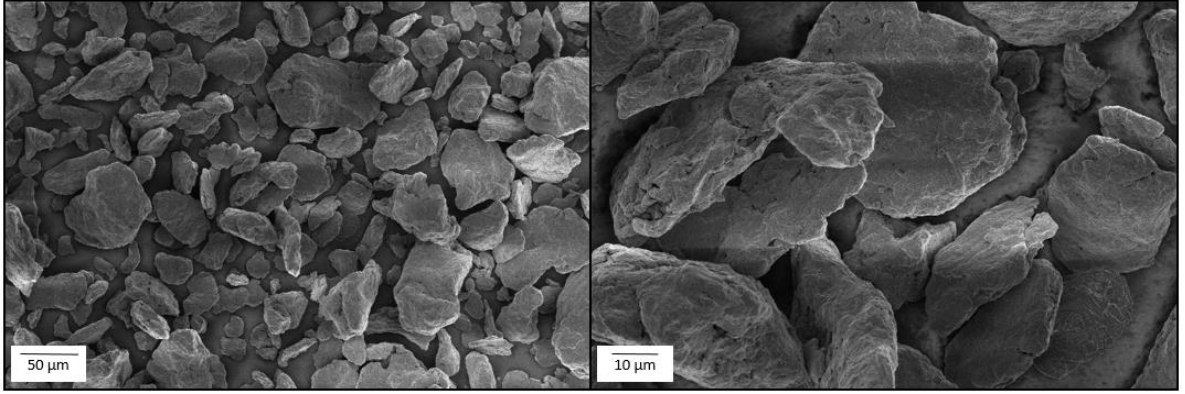
ve morfolojisi üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Pul benzeri morfolojinin toz kütlesi içerisindeki baskınlığı, 10:1 bilye-toz ağırlık oranıyla gerçekleştirilen 60 dakikalık öğütme sonrasında belirgin şekilde azalmış olsa da, bu yapıdaki tozlar 240 dakikalık öğütme süresine kadar (Şekil 56) toz kütlesinde gözlemlenmeye devam etmektedir. Benzer bir bulgu, Wu ve çalışma arkadaşlarının yürüttüğü bir araştırmada da rapor edilmiş olup, söz konusu çalışmada, farklı bilye-toz oranları kullanılarak tungsten tozlarının morfolojik özellikleri ve mikro yapıları incelenmiştir. Sonuç olarak ise bilye-toz ağırlık oranının artmasıyla daha kısa sürede daha küçük boyutlu parçacıkların elde edilebileceğini ortaya koymuşlardır (Wu vd., 2018).



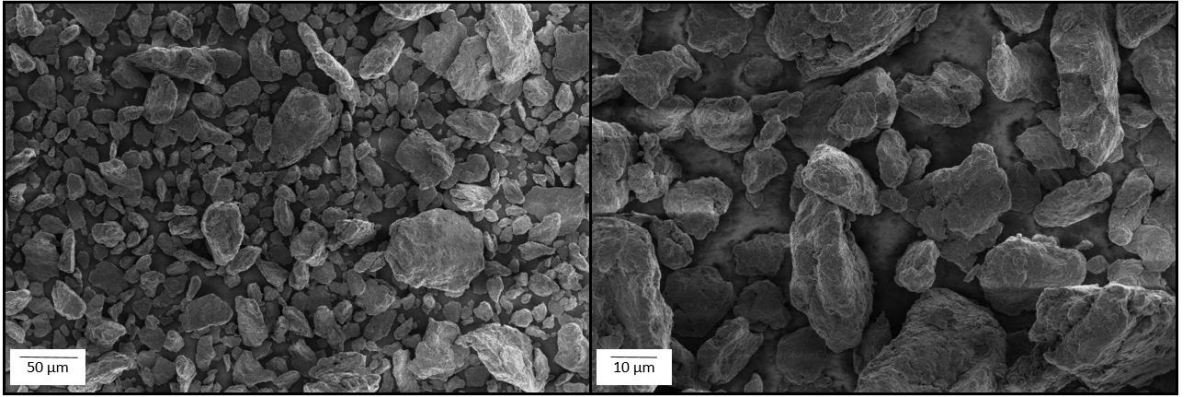
Şekil 52. 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 30 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



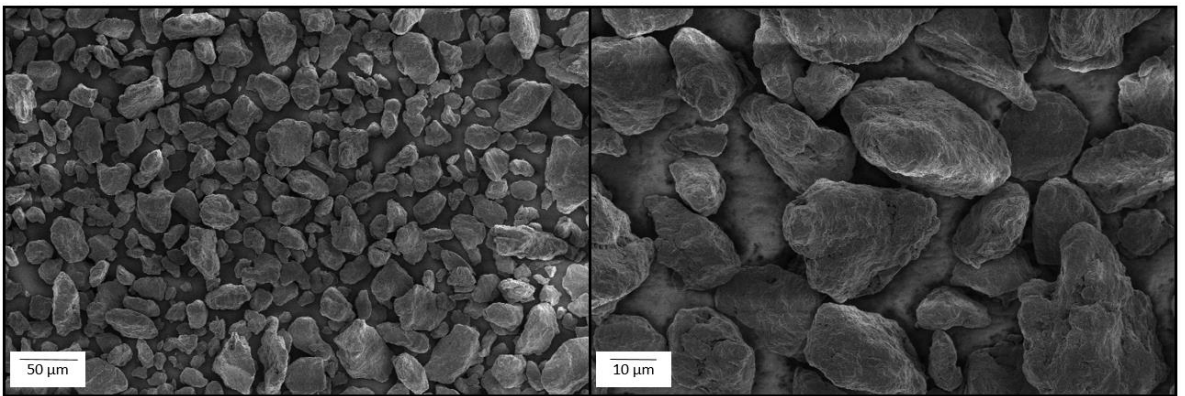
Şekil 53. 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 60 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



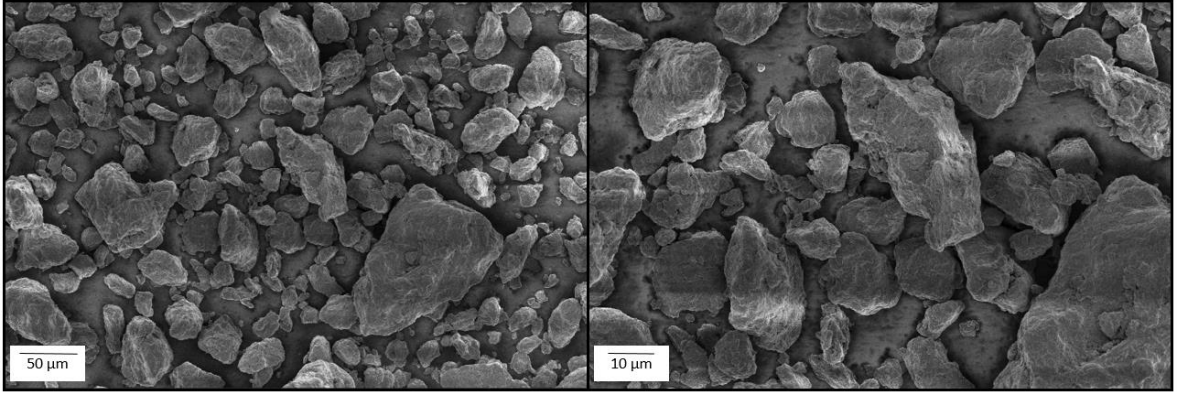
Şekil 54. 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 120 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



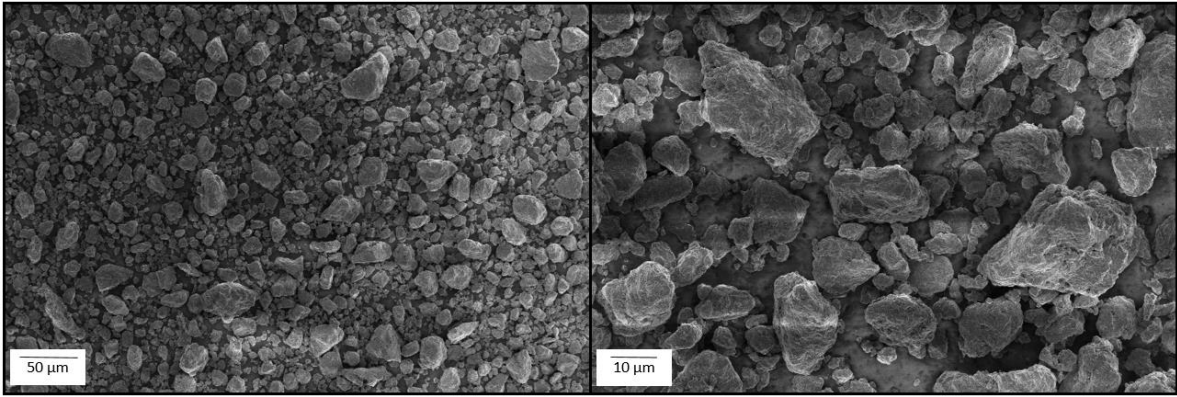
Şekil 55. 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 180 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



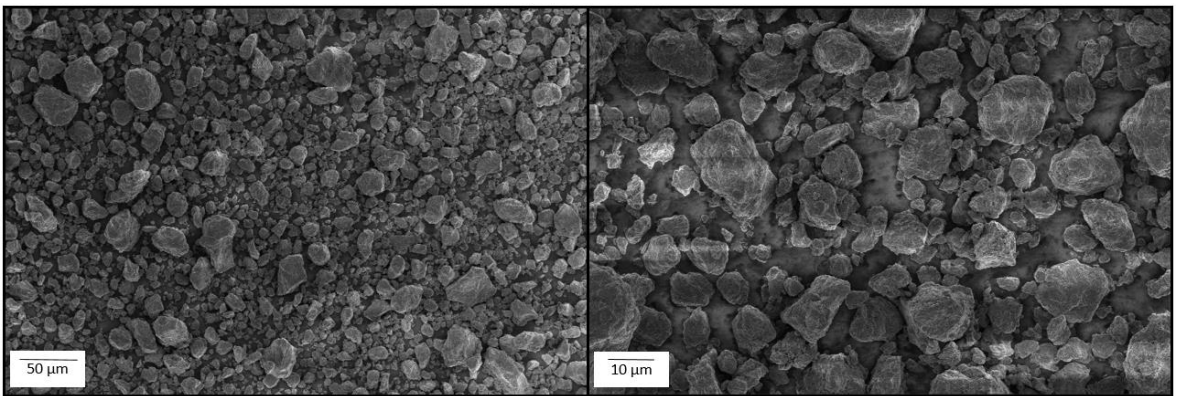
Şekil 56. 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 240 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



Şekil 57. 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 300 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



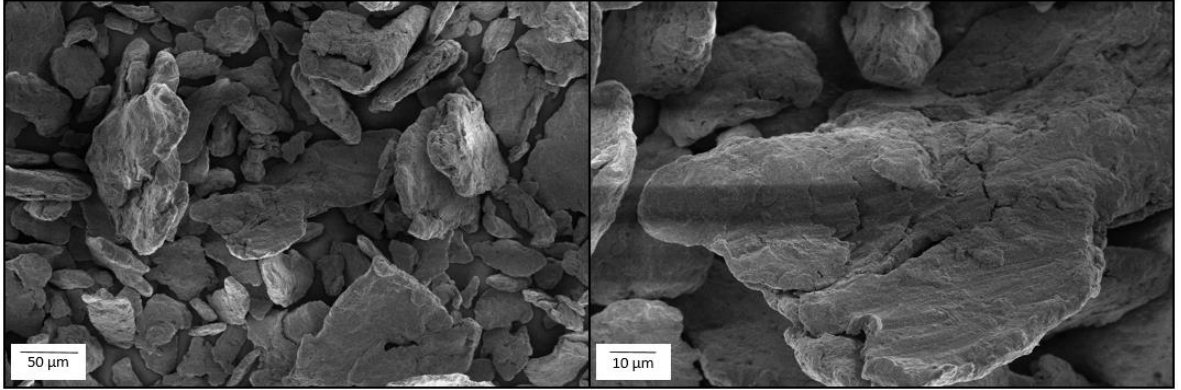
Şekil 58. 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 360 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



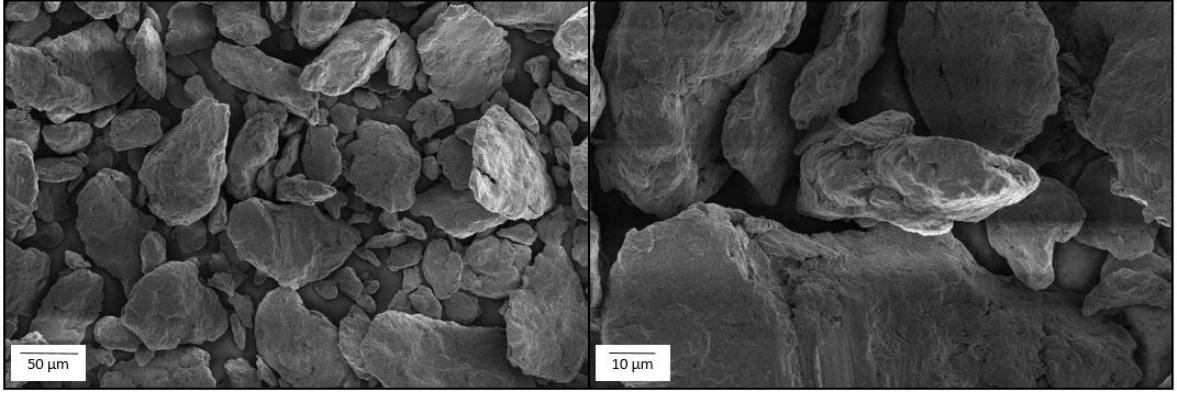
Şekil 59. 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 420 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü

3.2.3. 15:1 Bilye-Toz Parametresiyle Üretilen Ti Tozlarının Morfolojik İncelemeleri

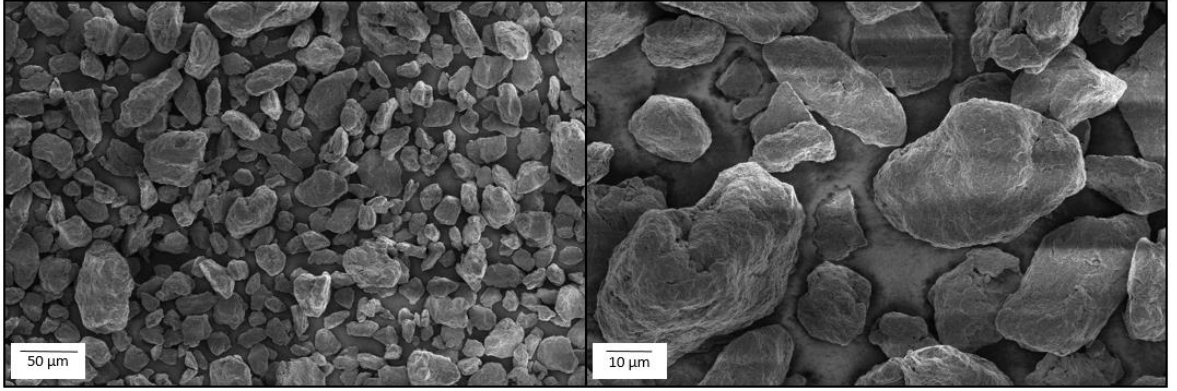
15:1 bilye-toz ağırlık oranı ve çeşitli öğütme süreleri için 400 rpm dönüş hızı ile üretilen Ti parçacıklarının morfolojileri Şekil 60-67 arasında gösterilmiştir. Mikro görüntülerde görülebileceği gibi 30 dakikalık öğütmeden sonra, pul benzeri morfoloji azalmaya başlar ve 60 dakikalık öğütmeden sonra baskın konumunu kaybeder. Deformasyon öğütme süresiyle artar ve öğütülen tozlar sürekli olarak kırılır. Kırılma, yüksek enerjili bilyeli öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan bir deformasyon mekanizmasıdır. Bu mekanizma, nispeten geniş parçacık boyutu dağılımına sahip daha küçük parçacıklar elde etmeyi sağlar (Monov, Sokolov ve Stoenchev, 2012; Ramos vd., 2006). Ancak 240 dakikalık öğütme sonrasında şekil 64’de görüldüğü gibi parçacıklarda soğuk kaynak mekanizmasına rastlanmaktadır. Morfoloji şekilleri bir bütün olarak değerlendirildiğinde, bilye-toz ağırlık oranının titanyum talaşlarının öğütülmesi ve toz teknolojisi için çok kritik bir ürün olan titanyum tozlarının üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir.



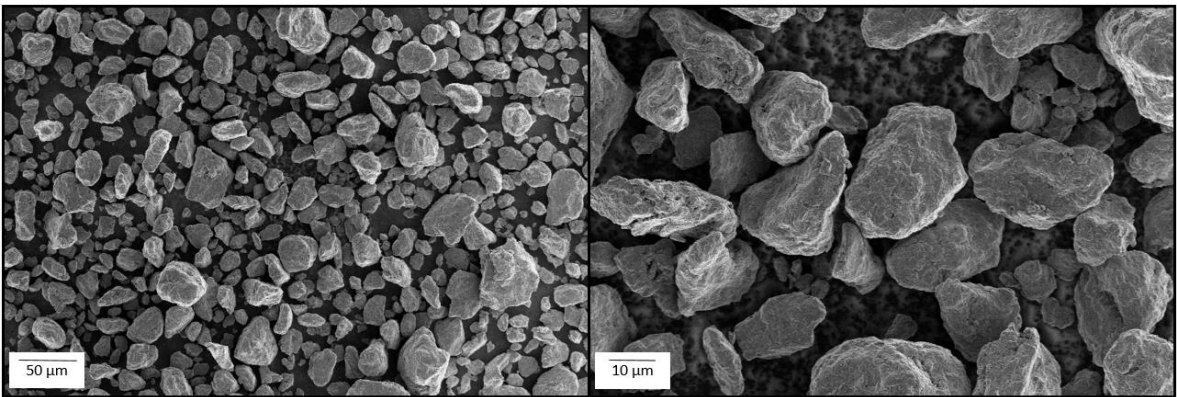
Şekil 60. 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 30 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



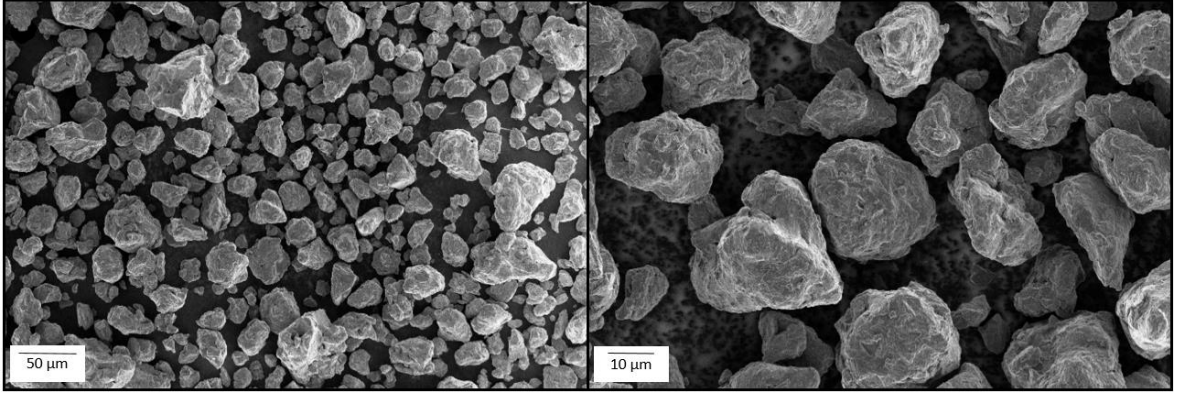
Şekil 61. 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 60 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



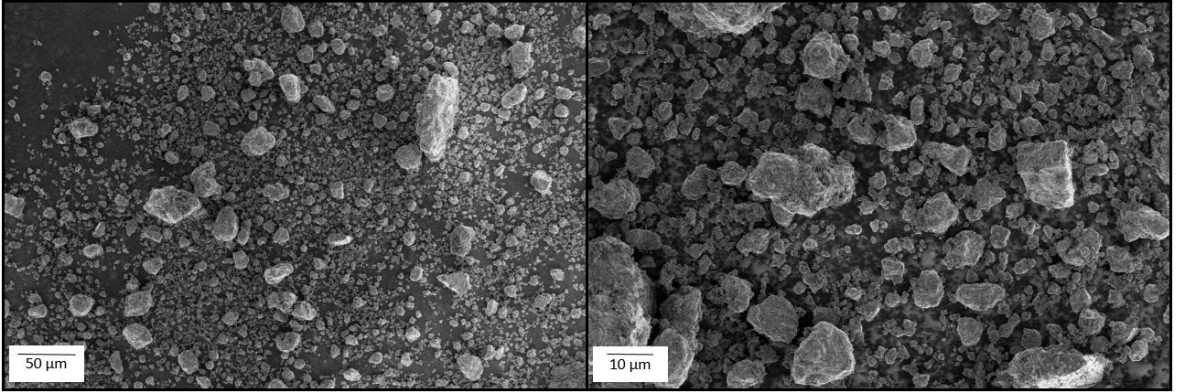
Şekil 62. 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 120 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



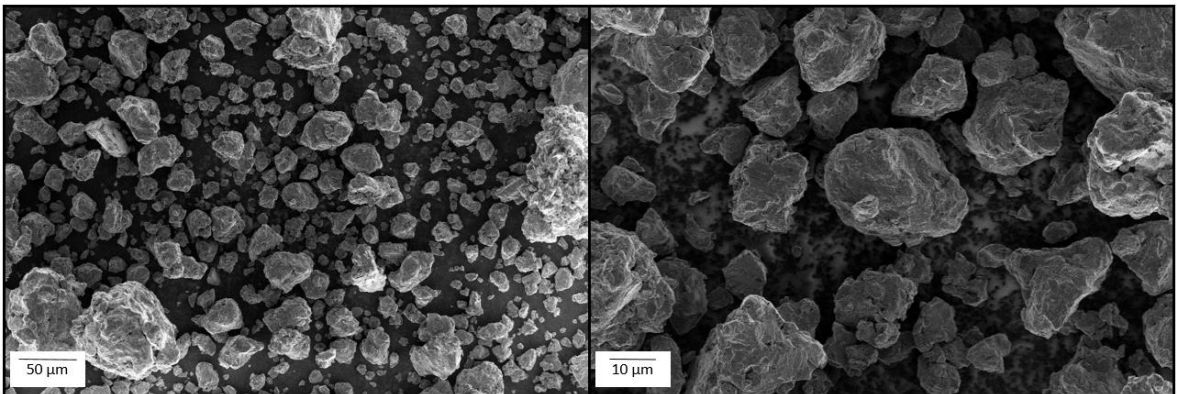
Şekil 63. 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 180 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



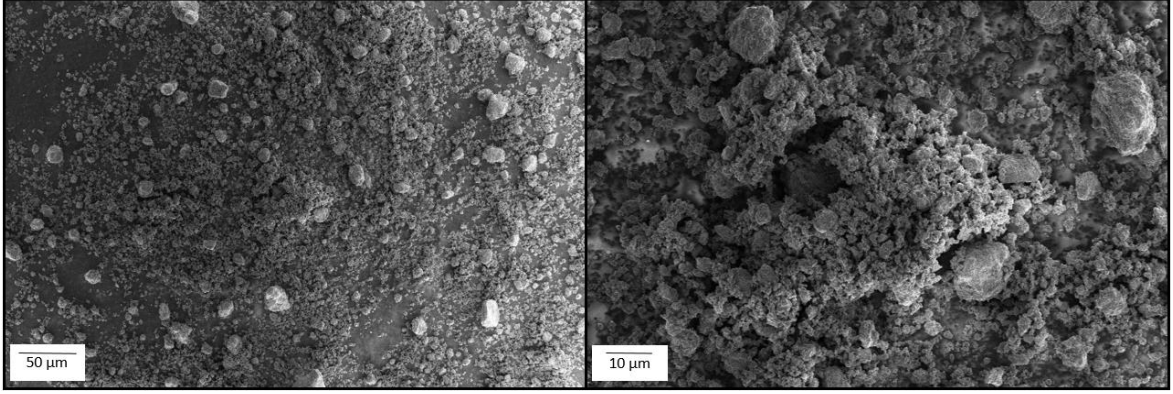
Şekil 64. 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 240 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



Şekil 65. 15:1- bilye-toz ağırlık oranı ve 300 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



Şekil 66. 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 360 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü



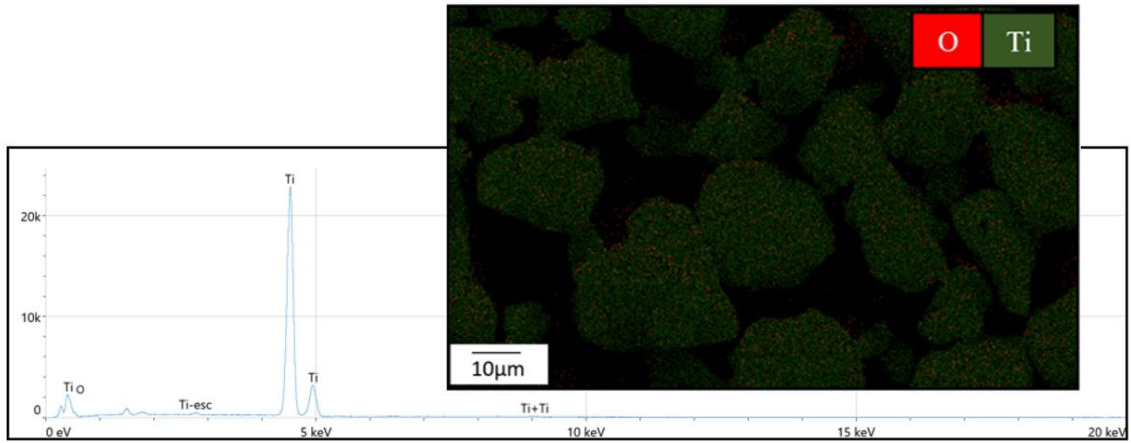
Şekil 67. 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ve 420 dakikalık öğütme süresiyle elde edilen Ti parçacıklarının morfoloji görüntüsü

Sonuç olarak, enerji gereksinimi en aza indirilir ve uzun öğütme sürelerinden kaynaklanabilecek malzeme kontaminasyonu ve aşırı gerilmeler gibi olumsuz sonuçlar önlenir. Literatürdeki çalışmalardan anlaşıldığı üzere, parçacık boyutunun küçülmesi üzerindeki en etkili mekanizmalardan biri, bilye-toz ağırlık oranına bağlı olarak öğütme haznesinde meydana gelen sıcaklık artışıyla ilişkili enerji dağılımıdır. Yüksek enerjili bilyeli öğütme süreçlerinde, bilye-toz oranı bu enerji aktarım mekanizmasını yönlendirmede temel parametrelerden biri olarak değerlendirilmektedir. Öğütme kabı içinde gerçekleşen çarpışmaların enerji yayılımına etkisi dikkate alındığında, bilye-toz oranının yükselmesiyle bu mekanizmanın daha etkin çalışacağı öngörülmektedir (Wagih, Fathy ve Kabeel, 2018).

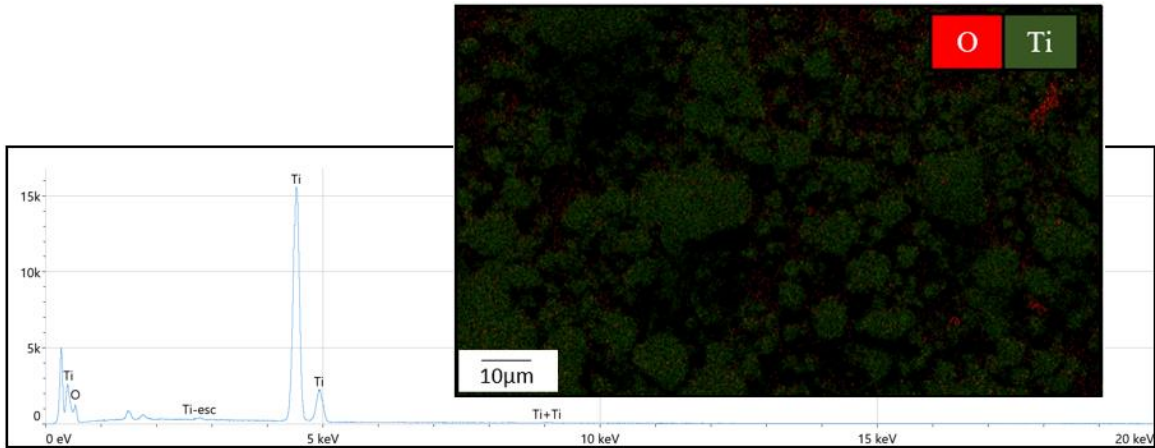
3.3. Ti Tozlarının EDS Spektrumu ve Haritalandırılması

15:1 bilye-toz ağırlık oranında 240, 300, 360 ve 420 dakikalık öğütme sonrasında elde edilen Cp-Ti tozlarının EDS spektrumu ve haritalama görüntüleri Şekil 68-71'de gösterilmiştir. EDS deneyleri sonucunda görüldüğü gibi, mekanik öğütme sırasında Ti tozları üzerindeki oksit tabakasının aktif hale geldiği açıkça anlaşılabılır. Bu durum, öğütme süreci boyunca ortam sıcaklığındaki genel artışa ek olarak, bilye-toz-bilye çarpışmaları sırasında temas bölgelerinde oluşan lokal sıcaklık yükselmelerinden kaynaklanmaktadır. Bilyeli öğütme işlemi deformasyon mekanizmalarını içerir ve bu mekanizma öğütme kavanozundaki sıcaklıkların artmasına neden olabilir. Sıcaklıktaki bu artış, Ti parçacıklarının yüzeyinde TiO_2 tabakasının oluşmasına neden olabilir. TiO_2 tabakasının oluşmasıyla birlikte, Ti parçacıklarının yüzey sertliği artar ve öğütme mekanizmalarını ağırlaştırabilir. Bu nedenle, Ti parçacıkları üzerinde TiO_2 tabakasının oluşumu, bilyeli

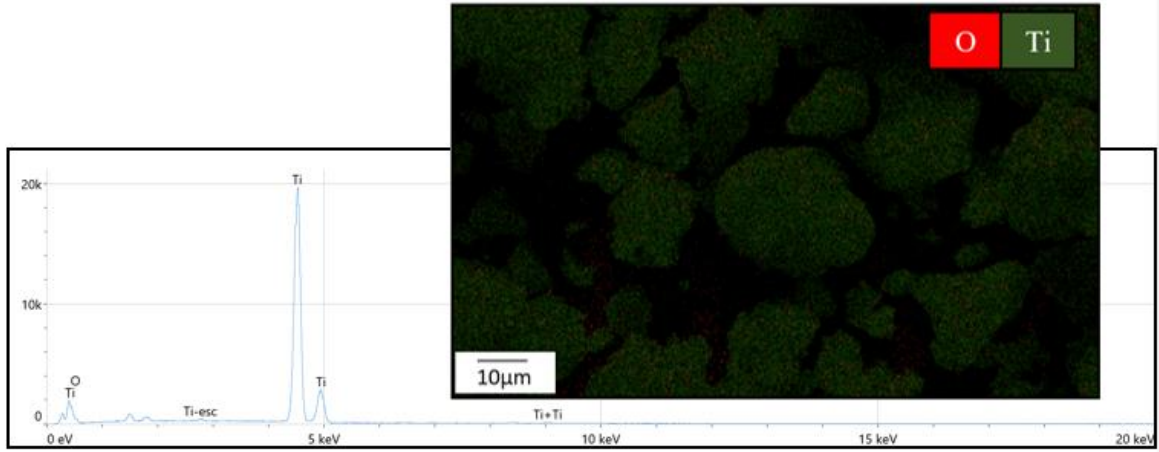
öğütme işlemi sırasında meydana gelen deformasyon mekanizmalarıyla ilgili olan öğütme kavanozundaki sıcaklık artışının kontrol edilmesine bağlıdır (Andrzejak, Shafirovich ve Varma, 2009; Ma vd., 2020). Spektrum grafiklerindeki tepe noktaları literatürde bulunan çalışmalarla karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edilmektedir. Ancak grafikler ve yüzey haritaları incelendiğinde oksijen varlığının düşüklüğü göze çarpmaktadır. Bu sonuç, bilye-toz-bilye çarpışmalarının sayısı arttıkça sürekli olarak yeni toz yüzeylerinin oluşmasına bağlanabilir (Patil vd., 2019).



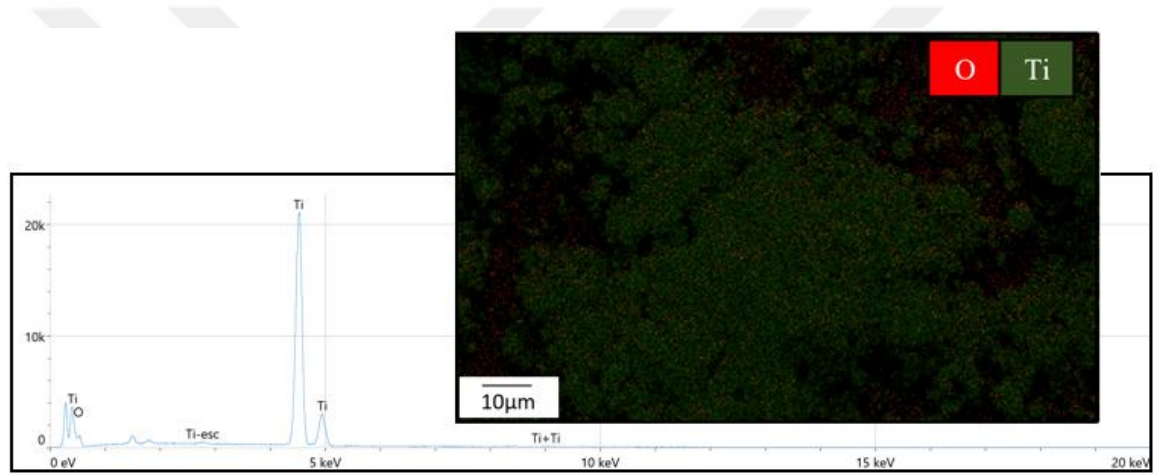
Şekil 68. 240 dk öğütülmüş Ti parçacıklarının EDS spektrumu ve haritalama görüntüsü



Şekil 69. 300 dk öğütülmüş Ti parçacıklarının EDS spektrumu ve haritalama görüntüsü



Şekil 70. 360 dk öğütülmüş Ti parçacıklarının EDS spektrumu ve haritalama görüntüsü



Şekil 71. 420 dk öğütülmüş Ti parçacıklarının EDS spektrumu ve haritalama görüntüsü

3.4. Ti Toz Boyutu Analizi

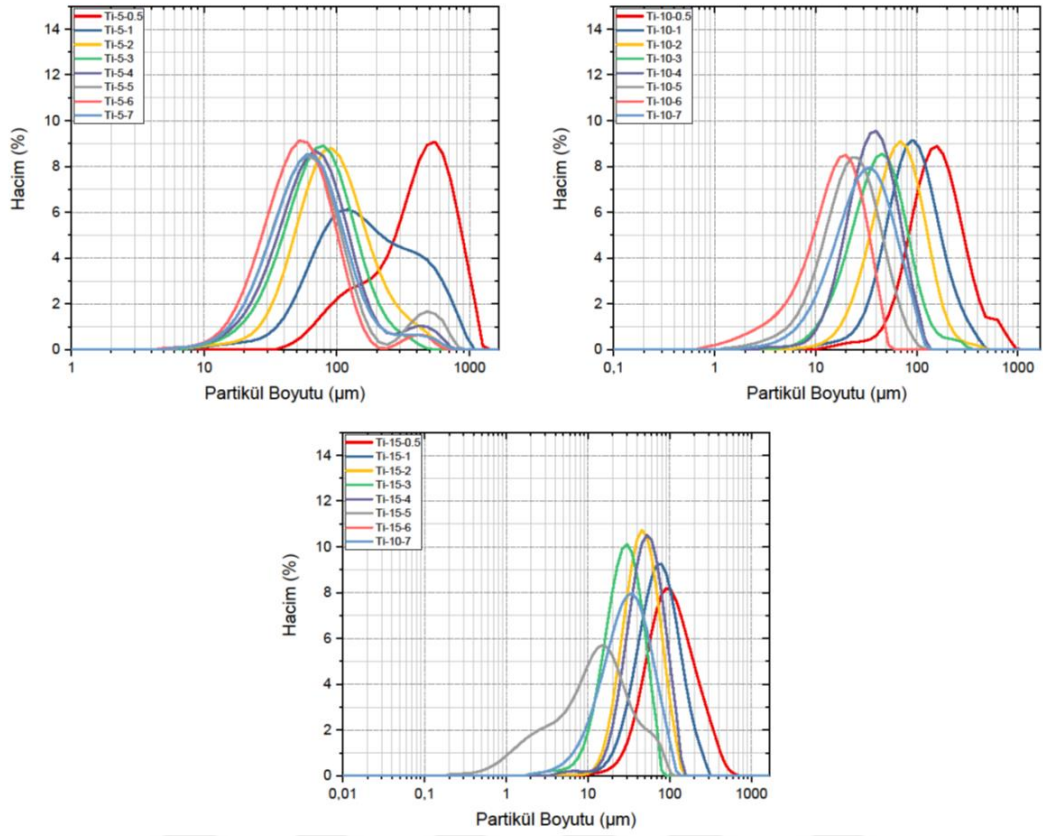
5:1, 10:1 ve 15:1 bilye-toz oranlarına sahip öğütülmüş parçacıkların parçacık boyutu dağılımının sonuçları sırasıyla Şekil 72'de sunulmuştur. Şekil 72'de görüldüğü üzere, parçacık boyutu dağılımı doğrudan olarak hem bilye-toz ağırlık oranına hem de öğütme süresine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şekil 72a'da gösterildiği gibi, 0,5 saat öğütülen Ti parçacıklarının 5:1 bilye-toz ağırlık oranıyla parçacık boyutu dağılımı çok geniş bir aralığa sahip olup, toz kütlelerinin 500 µm ile 1000 µm arasında değişen boyutlarda birçok kaba parçacık içerdiği görülmektedir. Tablo 8'de görülen, parçacık boyut dağılımı sonuçlarında yer alan $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleri temel olarak toz kütleleri içindeki parçacık boyutlarının hacimce %10, %50 ve %90'ına karşılık gelen değerleri ifade etmektedir. Başka bir deyişle, örneğin $d(0.9)$ değeri için şu yorum yapılabilir: Bu yapıdaki

parçacıkların %90'ı $d(0.9)$ ile ifade edilen boyut değerinin altındadır (Saw vd., 2013; Carrasco ve Gao, 2019). Bu ifadeye göre 1 saatlik öğütmeden sonra ortalama parçacık boyutunun $449\ \mu\text{m}$ 'den $172\ \mu\text{m}$ 'ye düştüğü gözlenmektedir (Tablo 8). 5:1 bilye-toz ağırlık oranı için parçacık boyutu, 420 dakikalık öğütmeye kadar artan öğütme süresiyle sürekli olarak azalmıştır. Parçacık boyutu, morfoloji görüntülerinde görüldüğü gibi (Şekil 51), 420 dakikalık öğütme sırasında parçacıklar arasında oluşan soğuk kaynak nedeniyle artmaktadır. 5:1 bilye-toz ağırlık oranı için en küçük ortalama parçacık boyutu $56\ \mu\text{m}$ 'dir ve bu değer 6 saatlik öğütme sonrasında elde edilmektedir (Şekil 72a). Bu sonuç, öğütme süresinin bilye-toz ağırlık oranı ve dönüş hızı sabit koşulunda parçacık boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 72a-c karşılaştırıldığında, aynı öğütme süresi için bilye-toz ağırlık oranı arttıkça Ti parçacıklarının parçacık boyutu azalmaktadır.

5:1 ve 10:1 bilye-toz ağırlık oranları için artan öğütme süresiyle parçacık boyutu değerlerindeki değişim karşılaştırıldığında, 10:1 bilye-toz ağırlık oranıyla daha küçük parçacık boyutu değerlerinin ve daha dar parçacık boyutu dağılımının elde edildiği gözlemlenmiştir (Şekil 72b). Ti parçacıklarının ortalama parçacık boyutu, 10:1 bilye-toz ağırlık oranında 420 dakikalık öğütme sonrasında $170,45\ \mu\text{m}$ 'den $10,52\ \mu\text{m}$ 'ye düşmektedir. 420 dakikalık öğütme sonrasında, 10:1 bilye-toz ağırlık oranı için elde edilen ortalama parçacık boyutu ($10,52\ \mu\text{m}$), 5:1 bilye-toz ağırlık oranı için elde edilen ortalama parçacık boyutundan ($65,74\ \mu\text{m}$) 6 kat daha küçüktür (Tablo 8). Aynı dönüş hızı ve zaman için, bilye-toz ağırlık oranında iki kat artış sonucu Ti parçacıklarının parçacık boyutunda altı kat azalma, bilye-toz ağırlık oranının mekanik öğütme üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir. Bilye-talaş-bilye öğütmenin ilk evresinde (0,5 saat) gerçekleşen bilye-talaş-bilye ve sonrasında ortaya çıkan bilye-toz-bilye çarpışmaları daha etkili hale gelmekte; bilye-toz ağırlık oranı 15:1 seviyesine ulaştığında ise ortalama parçacık boyutu $107,98\ \mu\text{m}$ 'den $4,66\ \mu\text{m}$ 'ye kadar azalmaktadır (Şekil 72c ve Tablo 8). Ayrıca, 15:1 oranında yapılan öğütmelerde, parçacık boyutları 240 dakikaya kadar artan öğütme süresi boyunca sürekli bir küçülme eğilimi göstermiştir. Şekil 64'te görülen morfoloji görüntülerine göre, 240 dakikalık öğütme süresince parçacıklar arasında meydana gelen soğuk kaynaklama nedeniyle parçacık boyutunda bir artış gözlenmiştir. Bu durum, klasik bilyeli öğütme mekanizmasının doğal bir sonucu olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. (Oshida, 2013; Varol, Canakci ve Yalcin 2017). Bilyeli öğütme işlemi sırasında soğuk kaynaklama mekanizmasının aktifleşmesi durumunda bazı parçalanmış parçacıklar soğuk kaynaklama ile birleşebilir ve parçacığın boyutu artabilir. Ek olarak, deformasyon mekanizması

parçacığın morfolojisinin değişmesine neden olabilir ve düzleştirilmiş parçacık elde edilebilir. Mekanik öğütme sırasında soğuk kaynaklama, parçalanma ve ardından tozların soğuk kaynaklanması gibi mekanizmaların meydana geldiği bilinmektedir. Bu tamamen bilye-toz ağırlık oranı, dönüş hızı ve öğütme süresi gibi öğütme parametrelerine bağlıdır (Madavali vd., 2014; Zhang vd., 2005). Parçacık boyut dağılımına göre en homojen grubun seçimi, parçacık boyut dağılım eğrilerinden elde edilen en önemli bulgulardan biridir.

5:1 bilye-toz ağırlık oranı için, 420 dakikalık öğütme sonrasında elde edilen parçacık boyutu 65,74 μm 'dir ve 7 saatlik öğütme süresince parçacıklar arasında soğuk kaynaklanma gözlemlenir. Ayrıca, parçacık boyutu dağılımı 27,62 μm ile 154,36 μm arasında değişir (Şekil 72a ve Tablo 8). 10:1 bilye-toz ağırlık oranı için, 420 dakikalık öğütme sonrasında elde edilen parçacık boyutu değeri 10,52 μm olup parçacıklar arasında soğuk kaynaklanma oluşumun düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, parçacık boyutu dağılımı 2,38 μm ile 20,18 μm arasında değişir (Şekil 72b ve Tablo 8). 15:1 bilye-toz ağırlık oranında, 240 ve 360 dakika öğütülen parçacıklar arasındaki soğuk kaynaklanma, için parçacık boyutu dağılımı üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Tüm öğütme süreleri için elde edilen parçacık boyutu dağılım aralıkları göz önüne alındığında, 10:1 bilye-toz ağırlık oranıyla üretilen tozlar en düzgün boyut dağılım aralıklarına sahiptir (Şekil 72b). Bu nedenle 10:1 bilye-toz ağırlık oranıyla elde edilen tozlar için Ti parçacıklarının görünür yoğunluğu, parçacık sertliği ve kristal yapı ölçümleri incelenmiştir.



Şekil 72. Ti parçacıklarının boyut dağılım eğrileri; a) 5:1 bilye-toz ağırlık oranı ile üretilmiş Ti parçacıkları, b) 10:1 bilye-toz ağırlık oranı ile üretilmiş Ti parçacıkları ve c) 15:1 bilye-toz ağırlık oranı ile üretilmiş Ti parçacıkları

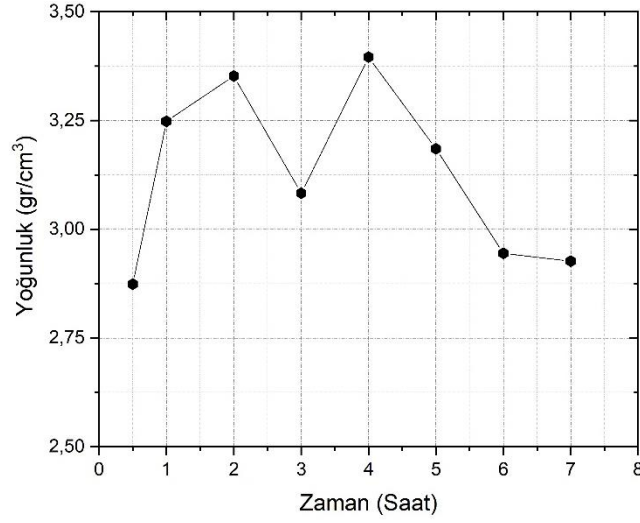
Tablo 8. Öğütülmüş Cp-Ti parçacıklarının parçacık boyut değerleri

Numune Grubu	Numune Kodu	BTO	Zaman (saat)	Boyut Analizi (μm)		
				d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
A	Ti-5-0.5	5;1	0.5	128.473	449.160	875.418
	Ti-5-1		1	60.355	172.529	563.814
	Ti-5-2		2	44.080	99.660	236.034
	Ti-5-3		3	33.327	78.235	172.866
	Ti-5-4		4	30.256	72.320	176.171
	Ti-5-5		5	27.722	65.741	190.966
	Ti-5-6		6	24.903	56.307	117.546
	Ti-5-7		7	27.625	65.745	154.367
B	Ti-10-0.5	10;1	0.5	76.626	170.452	412.566
	Ti-10-1		1	43.906	97.173	213.256
	Ti-10-2		2	30.581	69.977	148.637
	Ti-10-3		3	18.422	45.025	98.458
	Ti-10-4		4	18.155	39.047	77.356
	Ti-10-5		5	9.342	24.268	52.894
	Ti-10-6		6	5.239	16.953	34.365
	Ti-10-7		7	2.385	10.523	20.189
C	Ti-15-0.5	15;1	0.5	46.953	107.985	265.453
	Ti-15-1		1	35.271	77.825	160.859
	Ti-15-2		2	24.996	48.463	89.982
	Ti-15-3		3	13.736	29.864	54.904
	Ti-15-4		4	26.363	54.630	99.756
	Ti-15-5		5	2.856	12.415	44.678
	Ti-15-6		6	11.363	32.361	71.849
	Ti-15-7		7	0.961	4.662	17.587

3.5. Görünür Yoğunluk Hesabı

Şekil 73’de 10:1 bilye-toz oranı ve çeşitli öğütme süreleri ile üretilen Ti parçacıklarının görünür yoğunlukları gösterilmiştir. 30 dakika öğütülen Ti parçacıklarının görünür yoğunluğu yaklaşık $2,8 \text{ g/cm}^3$ iken, görünür yoğunluk 2 saatlik öğütme sonrasında $3,40 \text{ g/cm}^3$ ’e yükselir. Ti talaşlarının görünür yoğunluğu 180 dakikalık öğütme sonrasında yaklaşık 3 g/cm^3 ’e düşer. Bundan sonra tekrar yükselmeye başlar ve 240 dakikalık öğütme sonrasında yaklaşık $3,45 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülür. Görünür yoğunluk değerleri 240 dakikadan 420 dakikalık öğütmenin sonuna kadar sürekli olarak azalır ve 420 dakikalık öğütme sonrasında $2,8 \text{ g/cm}^3$ ’e ulaşır. Parçacık morfolojisi ve parçacık boyutunun öğütülmüş tozların görünür yoğunluk değerleri üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Farklı öğütme zamanlarında, soğuk kaynak, pullaşma ve kırılma gibi farklı öğütme mekanizmalarının oluşumu nedeniyle görünür yoğunluk değerleri değişir. Literatüre göre, mekanik öğütme sırasında bilye-partikül-bilye ve bilye-öğütme haznesi duvarı etkileşimleri parçacık boyutunda ve morfolojisinde önemli değişikliklere neden olur (T. Varol vd. 2018). Toz kütlesi, öğütme işleminin ilk aşamasında hem büyük hem de küçük boyutlu parçacıklar içerir ve bu yoğun kırılma nedeniyle talaş formundan parçacık formuna

dönüşüm olarak tanımlanabilir. 240 dakikaya kadar öğütme işlemindeki bu görünür yoğunluk artışı, büyük boyutlu parçacıklar arasındaki boşlukları dolduran küçük boyutlu parçacıklara atfedilebilir. Ayrıca, morfoloji görüntülerinden (Şekil 52-56) görülebileceği gibi, 240 dakikaya kadar öğütme işleminde toz kütleğinde hem pul benzeri parçacıklar hem de kırık parçacıklar bulunur. Plastik deformasyon sonucu parçacıkların yüzey alanındaki artış, toz akışkanlığını artıran bir faktör olarak düşünülebilir. Bilyeli öğütme işlemlerinde plastik deformasyon mekanizması, bilye-bilye, bilye-toz ve toz-toz arasındaki yüksek enerjili çarpışmalar nedeniyle meydana gelebilir. Bu çarpışmalar parçacık sertliğinin artmasına neden olabilir. Böylece, kümelenmiş veya soğuk kaynaklı parçacıklar kırılabilir ve daha küçük boyutlu parçacıklar elde edilebilir (Kim vd., 2015). Ek olarak, 120 dakikalık öğütme sonrasında küresel morfolojiye dönme eğilimi, Ti parçacıklarının görünür yoğunluğundaki artışın bir başka kanıtı olarak gösterilebilir. Öğütme süresinin 180 dakikaya çıkarılmasıyla, parçacıkların parçalanması ile toz kütleğinde ince toz içeren toz miktarındaki artış akışkanlığı azaltır ve bu durum görünür yoğunluk değerlerinde bir azalmaya neden olur (Tomiczek vd. 2015). Literatürde, parçacık boyutu arttıkça/azaldıkça akıcılık ile görünür yoğunlukta artış ve azalma olduğu bildirilmiştir (Abdullah ve Geldart, 1999). 240 dakikalık öğütme sırasında, Ti parçacıklarının küreselleşme eğilimi, parçacıkların birbirleri üzerinde kayma/hareket etme yeteneklerini geliştirerek akıcılığı artırmada önemli bir rol oynamış ve görünür yoğunluk değerini artırmada en etkili faktör olmuştur. Daha uzun öğütme süreleri için ince parçacık boyutunun, toz kütleşi içindeki alt mikron parçacıkların ve küçük boyutlu tozlar arasındaki aglomerasyonun görünür yoğunlukta sürekli bir azalmaya neden olduğu unutulmamalıdır.



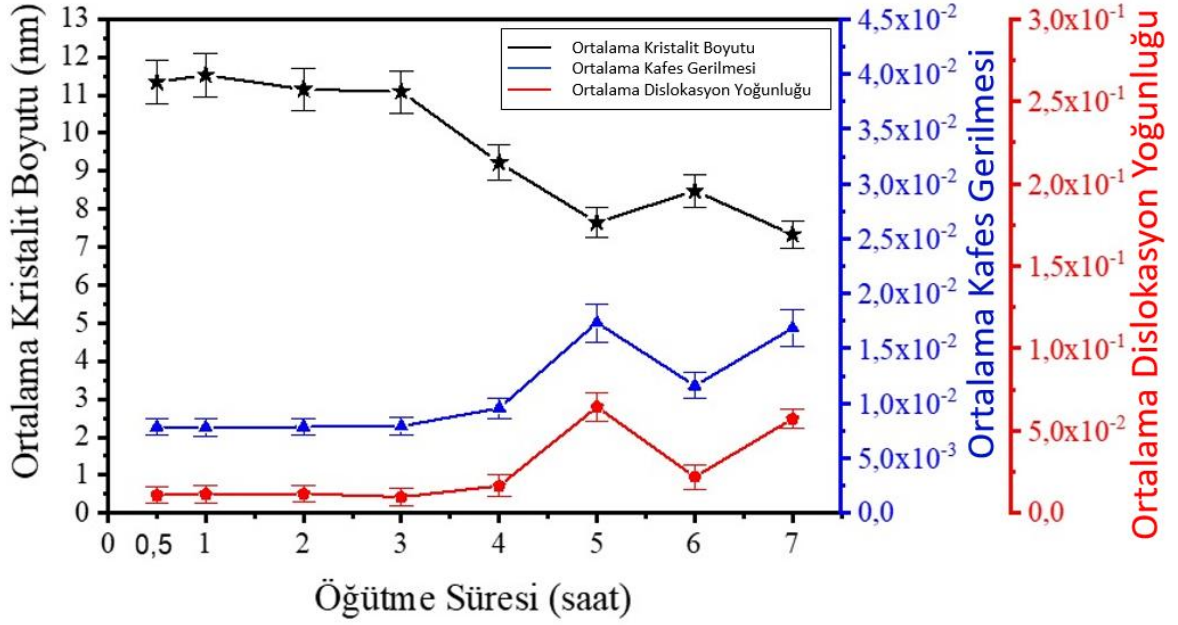
Şekil 73. 10:1 bilye-toz oranında mekanik öğütme işleminin, Ti parçacıklarının görünür yoğunluk değerine etkisi

3.6. XRD Analizi

Cp-Ti parçacıklarının XRD desenleri Şekil 74a–c’de gösterilmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen tüm deneylerin XRD sonuçları, Ti’ye uygun olup JCPDS 44–1294 standart kartı ile uyumludur (Zeng vd., 2021). XRD desenlerinden görüldüğü üzere, tüm öğütme sürelerinde elde edilen yapılar özelliklerini korumakta ve benzer desenler sergilemektedir. Ancak, bilye-toz oranı 15:1 olacak şekilde 4 saat öğütülen Cp-Ti parçacıklarının yapısında oksijen tespit edilmiştir. Anatas TiO_2 için JCPDS 21–1272 ve Rutil TiO_2 için JCPDS 21–1276 kartları incelendiğinde, bilye-toz oranı 15:1 olan numunelerin 4 saatlik öğütme sonrasında ve devam eden öğütme sürelerinde Anatas TiO_2 ve Rutil TiO_2 ’ye ait zirveler sergilediği açıkça görülmektedir (Şekil 74c). Yaklaşık 42 ve 48 derecelerde gözlemlenen ikincil desenler, sırasıyla rutil ve anatas fazlarına aittir (Karthik, Rathinamoorthy ve Murugan, 2012; Zhu vd., 2017). Bu sonuç, özellikle yüksek bilye-toz oranı, yüksek devir hızı ve uzun öğütme süresi gibi mekanik öğütme parametrelerinin seçilmesi durumunda ortaya çıkan yüksek sıcaklıklara bağlanabilir.

Şekil 74d’de, bilye-toz oranı 15:1 olan öğütülmüş Cp-Ti parçacıklarında Ti’nin ana yansıması olan (101) düzlemine ait pik kayması ayrıntılı olarak incelenmiştir. Şekil 74d’de görüldüğü üzere, 2 saatlik öğütme süresi sonunda Cp-Ti parçacıklarının XRD deseninde yaklaşık 0.22 derecelik sağa kayma tespit edilmiştir. Bu öğütme süresi boyunca, artan plastik deformasyon nedeniyle Cp-Ti parçacıkları üzerinde enerji birikimi oluşmaktadır. Bu noktada, potansiyel enerji bariyerini aşmak için gerekli enerji emilir ve dislokasyonlar aktive

çarpışmalarıyla parçacıklara aktarılan yüksek enerji, dislokasyon birikimi ve kafes gerinimini artırarak kristal boyutunu küçültür. 6 saatlik öğütme sonrası kırılmalar dengelenmiş, dislokasyon yoğunluğu ve kafes gerinimi azalmış, kristal boyutu ise artmıştır. Ancak öğütmenin sürmesi, iş sertleşmesiyle yeniden dislokasyon yoğunluğu artışına ve kristal boyutunda azalmaya yol açmaktadır. Bu eğilim, Restrepo ve arkadaşlarının çalışmasıyla da desteklenmektedir (Restrepo vd., 2020).

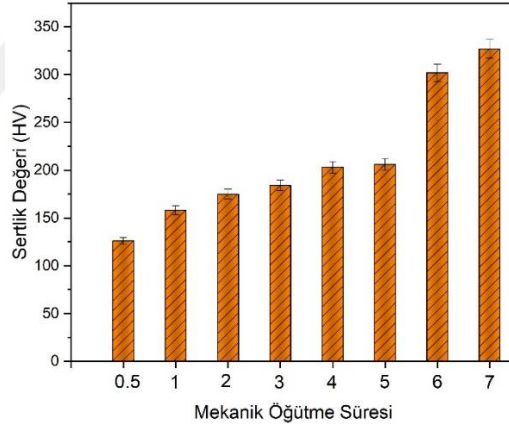


Şekil 75. Farklı öğütme süreleri ve 10:1 bilye-toz oranı ile üretilen Cp-Ti tozlarının ortalama kristalit boyutu, ortalama kafes gerilmesi ve ortalama dislokasyon yoğunluğu

3.7. Partikül Sertliği

10:1'lik bir bilye-toz ağırlık oranı ve çeşitli öğütme süreleri kullanılarak üretilen Ti parçacıklarının sertliği Şekil 76'da gösterilmiştir. Ti parçacıklarının sertliği öğütme işleminin başlangıcında (0,5 saat) 126 HV olarak belirlenmiştir. Öğütme süresi 0,5 saatten 7 saate çıktıkça, Ti parçacıklarının parçacık sertliği 325 HV'ye çıkar. Ti parçacıklarının sertliğinin (7 saat), aynı koşullar altında 0,5 saat öğütülen Ti parçacıklarının sertliğinden belirgin şekilde daha yüksek olduğu belirtilmelidir. 6 saatlik öğütme sonrasında pul benzeri morfolojinin tamamen ortadan kalkması göz önüne alındığında, öğütülen tozların deformasyonunun önemli ölçüde arttığı söylenebilir. Özellikle 6 saatlik öğütme işleminden sonra, önceki öğütme süreleriyle karşılaştırıldığında bilye-toz-bilye çarpışmalarının yoğun deformasyonu nedeniyle sertlik değerlerinde önemli bir artış görülmektedir. Öğütme

süresinin artmasıyla birlikte deformasyon sertleşmesindeki artış, öğütme sırasında parçacık sertliğinde, kafes gerilmesinde ve dislokasyon yoğunluğunda bir artışa neden olur (Doğan vd., 2022). Literatürde kristalit boyutu, mukavemet ve sertlik arasındaki ilişkiyi açıklayan çok çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Yüksek enerjili bilyeli öğütme işleminde bilyeler ve tozlar arasındaki çarpışmaların neden olduğu plastik deformasyon, kristalit boyutlarında farklılıklara neden olur. Abu-Oqail ve arkadaşları (2019), ZrO_2 parçacık takviyeli bakır matris nanokompozitleri ürettiriler ve kompozit sertlik değerinin, Cu tane sınırlarında ZrO_2 parçacıklarının birikmesi ve dolayısıyla kristal boyutunun incilmesiyle arttığını bildirdiler (Abu-Oqail vd., 2019). Benzer şekilde, başka bir çalışmada, kristalit boyutunun azalmasıyla sertlik ve mukavemet özelliklerinde iyileşme görüleceği bildirilmiştir (Eltaher vd. 2020). Fathy ve arkadaşları kristalit boyutunun mekanik özellikleri doğrudan etkilediğini belirtmiştir. Bu çalışmada, mukavemeti arttırmak için dislokasyon hareketlerini önleme gerekliliğinin kristalit boyutunu azaltarak sağlanabileceği bildirilmiştir (Fathy, Wagih ve Abu-Oqail, 2019).



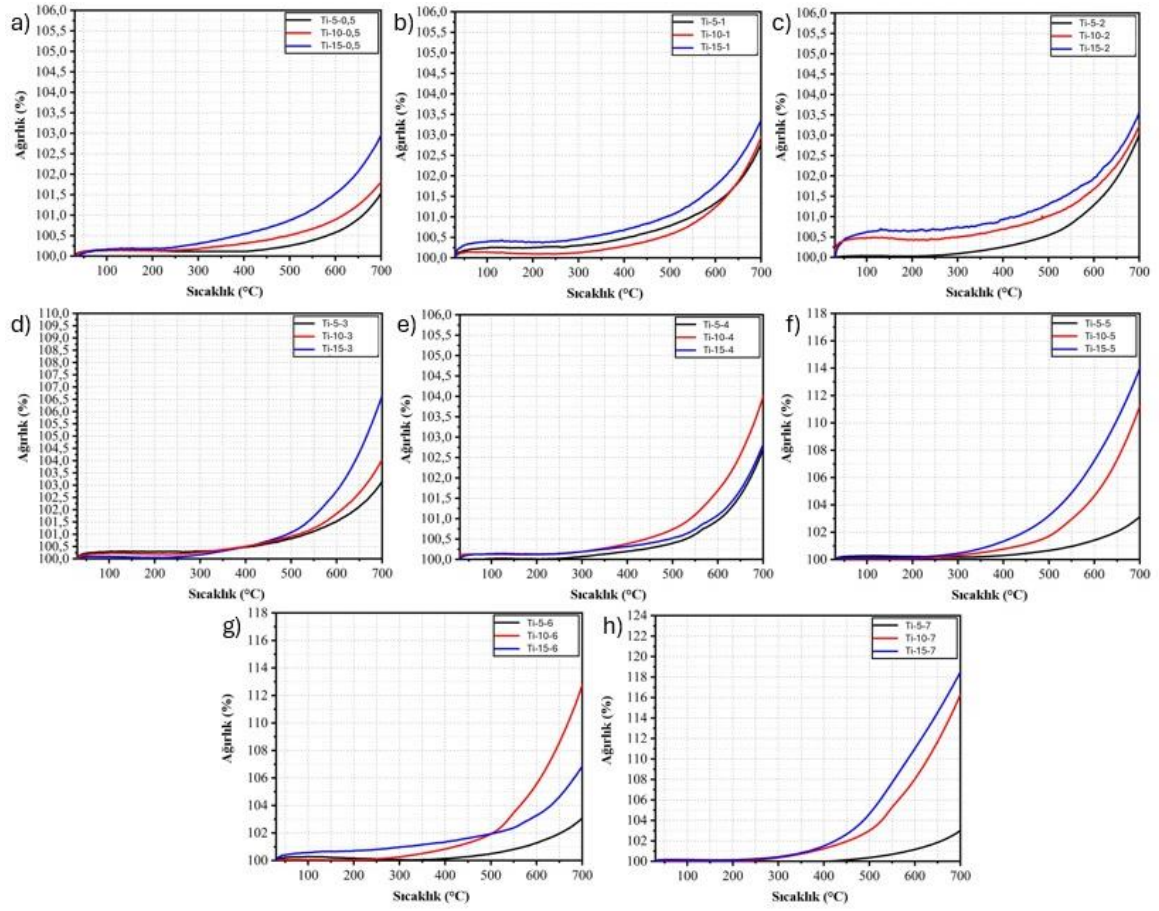
Şekil 76. 10:1 bilye-toz ağırlık oranında farklı öğütme süreleriyle üretilen Ti parçacıklarının sertlik ölçümleri

3.8. Oksidasyon Analizi

Bilyeli öğütme sırasında tekrarlı deformasyon, kaba partiküllerden ince partiküllere geçişi sağlar ve yüzey alanını artırarak oksidasyonu kolaylaştırır. Yüksek yüzey alanı, partiküllerin daha aktif hale gelmesine ve oksijenle kolayca reaksiyona girmesine neden olur. Ayrıca, öğütme sırasında açığa çıkan enerjinin bir kısmı ısı olarak dağılırken, bir kısmı partiküller tarafından emilir. Bu yüksek enerjili partiküller, artan sıcaklıklarda oksidasyona daha yatkın hale gelmektedir (Kane vd., 2020; Karim vd., 2016). Raman ve arkadaşlarının

yaptığı bir çalışmada ise belirli bir süre farklı boyutlardaki çelik malzeme hava ortamında 550 °C' ye maruz bırakılmışlardır. Süreç sonunda 16 µm boyutlu tozun, 59 µm boyuta sahip toza göre ağırlıkça 2 kat daha fazla oksitlendiği rapor edilmiştir (Raman vd., 1992).

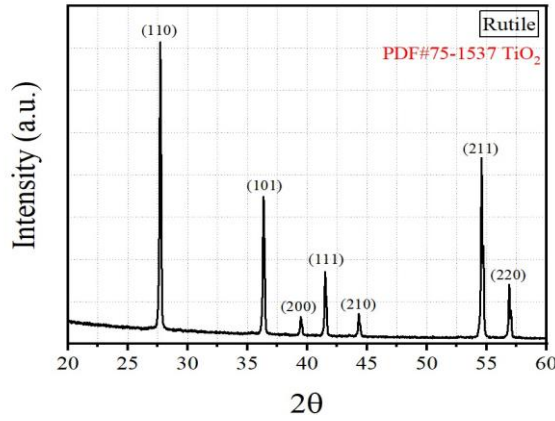
Şekil 77, farklı bilye-toz ağırlık oranları ve öğütme sürelerinde Cp-Ti tozlarının oksidasyon davranışlarını göstermektedir. Cp-Ti partiküllerinin oksidasyon direnci, partikül boyutuna bağlıdır ve bilye-toz ağırlık oranı, mekanik öğütme ile üretilen partiküllerin oksidasyon direncini önemli ölçüde etkiler. Daha düşük bilye-toz ağırlık oranıyla (örn. 5:1) üretilen kaba partiküller, yüksek oranlarla (örn. 10:1, 15:1) üretilen ince partiküllerden daha yüksek oksidasyon direncine sahiptir. Bunun nedeni, partikül boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının artması ve oksijenle temas eden yüzeyin çoğalmasıdır (Şekil 76a-d). En yüksek oksidasyon direnci, en büyük partikül boyutlarının elde edildiği 5:1 oranında gözlenir. Ancak, 10:1 ve 15:1 oranlarında, soğuk kaynak mekanizmasının görüldüğü kısımlarda, 5:1'e kıyasla daha yüksek oksidasyon direnci gösterir (Şekil 77e,g).



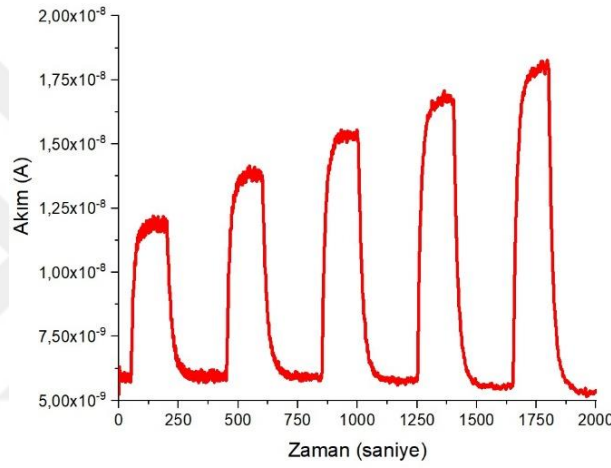
Şekil 77. 5:1, 10:1 ve 15:1 bilye-toz ağırlık oranlarında; a) 0.5 saat, b) 1 saat, c) 2 saat, d) 3 saat, e) 4 saat, f) 5 saat, g) 6 saat ve h) 7 saat öğütme kullanılarak üretilen Cp-Ti partiküllerinin TGA analiz grafikleri

3.9. TiO₂ Sensör Analizi

Bu çalışmada, Şekil 78'de XRD analizi sunulan rutil fazındaki TiO₂ tozları kullanılarak hazırlanan gaz sensörünün, farklı hidrojen (H₂) gazı konsantrasyonlarına karşı gösterdiği tepkime incelenmiştir. Şekil 79'da görüldüğü üzere, sensörün farklı ppm seviyelerinde verdiği sinyaller nispeten sınırlı düzeyde kalsa da, hidrojen konsantrasyonunun artmasıyla birlikte sensör tepkisinin doğrusal (lineer) bir artış gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 78. TiO_2 'nin XRD analizi



Şekil 79. TiO_2 'nin farklı konsantrasyonlarda Hidrojen gazına verdiği tepki

Her ne kadar anatase fazı, gaz sensör uygulamalarında yaygın olarak tercih edilen kristal yapı olsa da, bu faz yüksek sıcaklıklarda geri dönüşümsüz olarak rutil fazına dönüşmektedir. Bu bağlamda, yürütülen çalışma, rutil fazının görece düşük sıcaklıklarda ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) hidrojen gazına karşı verdiği tepkiler ortaya koyulmuş ve her hangi bir faz değişimi olmadan çalışma aralığının genişliği testler sonucunda ortaya koyulmuştur Tian vd., 2021).

Hidrojene karşı gösterilen zayıf tepkisinin bir diğer olası nedeni ise, kullanılan TiO_2 tozlarının düşük özgül yüzey alanına sahip olmasıdır. Yetersiz yüzey alanı, gaz moleküllerinin yüzeyde adsorbe olabileceği aktif bölgelerin sayısını sınırlamakta, bu da gaz etkileşimini ve dolayısıyla sensör duyarlılığını olumsuz yönde etkilemektedir (Korotcenkov, 2008).

4. SONUÇLAR

Bu çalışma, mekanik öğütme yöntemiyle Ti talaşlarının geri dönüştürülerek Ti tozlarının üretilmesi sürecinde bilye-toz oranı, ıslak ön öğütme işlemi ve öğütme süresinin, üretim ve malzeme özelliklerine etkisini anlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen başlıca sonuçlar şunlardır:

1. Sabit dönüş hızı kullanılarak uygulanan ıslak ön öğütme işlemiyle, genel bilgilerden farklı olarak herhangi bir proses kontrol ajanı kullanılmadan, mm boyutundaki Ti talaşlarının μm boyutuna indirgenmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
2. Islak ön öğütme işlemi, talaş yüzeyindeki kirleticileri uzaklaştırarak talaşları aktif hale getirmiştir bu durum kırılma mekanizmasını kolaylaştırarak talaş boyutlarının azaltılmasına katkı sağlamıştır.
3. Düşük bilye-toz oranlarında (5:1) yapılan mekanik öğütme, daha az enerji girişi nedeniyle toz taneciklerine daha az darbe uygulanmasına ve bu nedenle pul benzeri morfolojiden düzensiz ve yarı küresel şekle dönüşümün daha uzun sürmesine neden olmuştur. Bu bağlamda, 7 saatlik bilyeli öğütme sonunda elde edilen Cp-Ti partiküllerinin ortalama boyutları, bilye-toz oranına göre sırasıyla 5:1 için 65.745 μm , 10:1 için 10.523 μm ve 15:1 için 4.462 μm olarak ölçülmüştür.
4. 10:1 sabit bilye-toz oranında öğütme süresi artırıldıkça, partiküllerin sertlik değerleri artmıştır. Örneğin, 0.5 saat öğütülen Cp-Ti partiküllerinin başlangıç sertliği 126 HV iken, 7 saat öğütülenlerin sertliği 325 HV olarak ölçülmüştür.
5. 15:1 bilye-toz oranında 6 ve 7 saat öğütülerek elde edilen Cp-Ti partiküllerinin XRD sonuçları, mekanik öğütme süresince oksidasyon mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Bu örneklerde Anatase ve Rutile fazlarına ait pikler XRD grafiğinde gözlemlenmiştir. Ayrıca 4 saatlik öğütmede, kristalit boyutlarında belirgin bir azalma, buna karşılık kafes gerilmesi ve dislokasyon yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir.
6. TGA sonuçlarına göre, 15:1 bilye-toz oranıyla 7 saat öğütülerek elde edilen ince Cp-Ti partiküllerinin bağıl kütle değişimi %18 olarak ölçülmüştür. Buna karşılık, 7 saat öğütülen ve sırasıyla 5:1 ve 10:1 bilye-toz oranıyla elde edilen diğer Cp-Ti

partiküllerinin bağıl kütle değişimleri sırasıyla yaklaşık %3 ve %16 olarak belirlenmiştir.

7. Bu çalışma, rutil fazlı TiO_2 'nin $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen gazına tepki verebildiğini ortaya koyarak, sensör uygulamalarında göreceli düşük sıcaklıklarda da rutil fazının değerlendirilebileceğini göstermiştir. Ancak, kullanılan TiO_2 tozlarının düşük özgül yüzey alanı, gaz etkileşimini ve sensör duyarlılığını sınırlamıştır. Bu sonuç, faz yapısının yanı sıra yüzey alanının da sensör performansında önemli bir etken olduğunu göstermektedir.



5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında elde edilen bulgular ışığında, Ti talaşlarının geri kazanımı ve TiO_2 tabanlı sensör uygulamaları üzerine yapılacak gelecekteki çalışmalara katkı sağlamak amacıyla aşağıdaki önerilerde bulunmaktadır:

- Proses geliştirme açısından, farklı bilye-toz oranlarının yanı sıra bilye boyutu ve dağılımının da etkisi araştırılarak, daha kontrollü morfoloji ve boyut dağılımı elde edilmesi sağlanabilir.
- Yüzey alanı artırma amacıyla, sentezlenen Ti tozlarının kontrollü oksidasyonu veya katkı elementleriyle modifikasyonu yoluyla TiO_2 'nin özgül yüzey alanı artırılarak gaz sensör performansı iyileştirilebilir.
- Sensör uygulamaları için yalnızca hidrojen değil; karbon monoksit, azot oksitler ve uçucu organik bileşikler gibi farklı gazlara karşı da sentezlenen TiO_2 'nin performansı değerlendirilmelidir.

Bu öneriler doğrultusunda yapılacak yeni çalışmalar, hem Ti atıklarının sürdürülebilir geri dönüşümünü destekleyecek hem de TiO_2 'nin sensör teknolojilerindeki uygulama potansiyelini daha da geliştirecektir.

6. KAYNAKÇA

- Abdullah, E. C., & Geldart, D. (1999). The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technology*, 102(2), 151–165.
- Abu-Oqail, A., Wagih, A., Fathy, A., Elkady, O., & Kabeel, A. M. (2019). Effect of high energy ball milling on strengthening of Cu-ZrO₂ nanocomposites. *Ceramics International*, 45(5), 5866–5875.
- Akhtar, S., Saad, M., Misbah, M. R., & Sati, M. C. (2018). Recent advancements in powder metallurgy: A review. *Materials Today: Proceedings*, 5(9), 18649–18655.
- American Society for Metals. (1972). Microstructure of titanium and titanium alloys. In T. Lyman (Ed.), *Atlas of microstructures of industrial alloys* (8th ed., Vol. 7). Metals Park, Ohio: American Society for Metals.
- Alavizadeh, S. A. R., Shahbaz, M., Kavanlouei, M., & Kim, S. S. (2025). The effect of mechanical milling for enhanced recycling Ti6Al4V powder from machining chips. *Scientific Reports*, 15(1), 444.
- Andrzejak, T. A., Shafirovich, E., & Varma, A. (2009). On the mechanisms of titanium particle reactions in O₂/N₂ and O₂/Ar atmospheres. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 34(1), 53–58.
- Araoyinbo, A. O., Ishola, F. A., Salawu, E. Y., Biodun, M. B., & Samuel, A. U. (2022). Overview of powder metallurgy process and its advantages. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1107, 020153.
- Atar, H. Ç. (2005). “Titanyum ve Titanyum Alaşımları.” *Metalurji ve Malzeme*, Eylül–Ekim, s. 116–119
- Babaremu, K. O., Jen, T.-C., Oladijo, P. O., & Akinlabi, E. T. (2022). Mechanical, corrosion resistance properties and various applications of titanium and its alloys: A review. *Revue Des Composites et Des Matériaux Avancés*, 32(1), 11–16.
- Banerjee, D., & Williams, J. C. (2013). Perspectives on titanium science and technology. *Acta Materialia*, 61(3), 844–879.
- Bania, P. J. (1994). Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. *JOM*, 46(7), 16–19.
- Biçer, H., Akdoğan, E. K., Şavklıyıldız, İ., Haines, C., Zhong, Z., & Tsakalakos, T. (2020). Thermal expansion of nano–boron carbide under constant DC electric field: An in situ energy dispersive X-ray diffraction study using a synchrotron probe. *Journal of Materials Research*, 35(1), 90–97.
- Bieler, T. R., Trevino, R. M., & Zeng, L. (2005). Alloys: Titanium. In *Encyclopedia of condensed matter physics* (pp. 65–76). Elsevier.

- Bindu, P., & Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 8(4), 123–134.
- Boyer, R. R. (1996). An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering: A*, 213(1–2), 103–114.
- Boyer, R. R. (1994). Aerospace applications of beta titanium alloys. *JOM*, 46(7), 20–23.
- Brooks, C. R. (1982). Heat Treatment: Structure and Properties of Nonferrous Alloys. Metals Park, Ohio: ASM International.
- Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., & Thomsen, P. (2001). *Titanium in medicine*. Springer Berlin Heidelberg.
- Cai, T., Zhang, Y., Zheng, S., Yan, P., & Zhang, Y. (2024). Precise fabrication of Ti₂O from TiO₂ by Al reduction towards potentially lower-cost Ti metal powder production. *Journal of Cleaner Production*, 447, 141547.
- Callesen, I., Keck, H., & Andersen, T. J. (2018). Particle size distribution in soils and marine sediments by laser diffraction using Malvern Mastersizer 2000—Method uncertainty including the effect of hydrogen peroxide pretreatment. *Journal of Soils and Sediments*, 18(7), 2500–2510.
- Canakci, A., & Varol, T. (2015). A novel method for the production of metal powders without conventional atomization process. *Journal of Cleaner Production*, 99, 312–319.
- Carrasco, M., & Gao, W. (2019). Sludge particle size and correlation with soluble organic matter and conditioning characteristics after freezing treatments. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(3), 54.
- Chen, D., Liu, B., Sun, G., Xu, W., Zhu, Y., An, Y., Zhu, L., Ding, X., Zhang, J., & Lu, X. (2024). High-temperature ball milling: An efficient method to fabricate Ti and its alloy powder for additive manufacturing. *Advanced Powder Technology*, 35(3), 104377.
- Chen, N., Li, Y., Deng, D., Liu, X., Xing, X., Xiao, X., & Wang, Y. (2017). Acetone sensing performances based on nanoporous TiO₂ synthesized by a facile hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 491–500.
- Cho, K.-S., Kim, S.-H., & Lee, Y. H. (2018). Correlation between acoustic intensity and ground particle size in alumina ball mill process. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 55(3), 275–284.
- Danninger, H., de Oro Calderon, R., & Gierl-Mayer, C. (2017). Powder metallurgy and sintered materials. In *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (pp. 1–57). Wiley.
- Dhiman, S., Joshi, R. S., Singh, S., Gill, S. S., Singh, H., Kumar, R., & Kumar, V. (2022). Recycling of Ti6Al4V machining swarf into additive manufacturing feedstock

- powder to realise sustainable recycling goals. *Journal of Cleaner Production*, 348, 131342.
- Doğan, K., Özgün, M. İ., Sübütay, H., Salur, E., Eker, Y., Kuntoğlu, M., Aslan, A., Gupta, M. K., & Acarer, M. (2022). Dispersion mechanism-induced variations in microstructural and mechanical behavior of CNT-reinforced aluminum nanocomposites. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 22(1), 55.
- Doğu, M. N. (2019). Production of Ti-6Al-4V Alloy by 3D Electron Beam Melting Technique and Development of Its Post Treatments, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara
- Donachie, M. J. (2000). Titanium: A technical guide (2nd ed., p. 11). ASM International.
- Eltaher, M. A., Wagih, A., Melaibari, A., Fathy, A., & Lubineau, G. (2020). Effect of Al₂O₃ particles on mechanical and tribological properties of Al–Mg dual-matrix nanocomposites. *Ceramics International*, 46(5), 5779–5787.
- Fathy, A., Wagih, A., & Abu-Oqail, A. (2019). Effect of ZrO₂ content on properties of Cu–ZrO₂ nanocomposites synthesized by optimized high energy ball milling. *Ceramics International*, 45(2), 2319–2329.
- Froes, F. H. (Sam). (2015). A historical perspective of titanium powder metallurgy. In *Titanium powder metallurgy* (pp. 1–19). Elsevier.
- Fullenwider, B., Kiani, P., Schoenung, J. M., & Ma, K. (2019). Two-stage ball milling of recycled machining chips to create an alternative feedstock powder for metal additive manufacturing. *Powder Technology*, 342, 562–571.
- Haidry, A. A., Yucheng, W., Fatima, Q., Raza, A., Zhong, L., Chen, H., Mandebvu, C. R., & Ghani, F. (2024). Synthesis and characterization of TiO₂ nanomaterials for sensing environmental volatile compounds (VOCs): A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 170, 117454.
- El Khalloufi, M., Drevelle, O., & Soucy, G. (2021). Titanium: An overview of resources and production methods. *Minerals*, 11(12), 1425.
- Hargreaves, J. S. J. (2016). Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure & Reactivity*, 2(1–4), 33–37.
- Kane, J. J., Matthews, A. C., Swank, W. D., & Windes, W. E. (2020). Effects of air oxidation on the evolution of surface area within nuclear graphite and the contribution of macropores. *Carbon*, 166, 291–306.
- Karim, W., Kleibert, A., Hartfelder, U., Balan, A., Gobrecht, J., van Bokhoven, J. A., & Ekinici, Y. (2016). Size-dependent redox behavior of iron observed by in-situ single nanoparticle spectro-microscopy on well-defined model systems. *Scientific Reports*, 6(1), 18818.

- Karthik, T., Rathinamoorthy, R., & Murugan, R. (2012). Enhancement of wrinkle recovery angle of cotton fabric using citric acid cross-linking agent with nano-TiO₂ as a co-catalyst. *Journal of Industrial Textiles*, 42(2), 99–117.
- Kaur, M., & Singh, K. (2019). Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 844–862.
- Kim, H. S., Madavali, B., Eom, T. J., Kim, C. M., Koo, J. M., Lee, T. H., & Hong, S. J. (2015). Effect of different mechanical milling processes on morphology and microstructural changes of nano and micron Al-powders. *Archives of Metallurgy and Materials*, 60(2), 1235–1239.
- Korotcenkov, G. (2008). The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 61(1–6), 1–39.
- Kroll, W. (1940). The production of ductile titanium. *Transactions of The Electrochemical Society*, 78(1), 35.
- Kumarage, G. W. C., Hakkoum, H., & Comini, E. (2023). Recent advancements in TiO₂ nanostructures: Sustainable synthesis and gas sensing. *Nanomaterials*, 13(8), 1424.
- Lamet, J. H. A. (1978). Properties and selection. ASM Metals Handbook (9th ed., pp. 2550–2887). Ohio, USA: ASM International.
- Lü, L., Lai, M. O., & Zhang, S. (1995). Modeling of the mechanical-alloying process. *Journal of Materials Processing Technology*, 52(2–4), 539–546.
- Lütjering, G., & Williams, J. C. (2003). Commercially pure (CP) titanium and alpha alloys. In *Titanium* (pp. 149–175).
- Ma, K., Zhang, R., Sun, J., & Liu, C. (2020). Oxidation mechanism of biomedical titanium alloy surface and experiment. *International Journal of Corrosion*, 2020, 1–9.
- Madavali, B., Lee, J.-H., Lee, J. K., Cho, K. Y., Challapalli, S., & Hong, S.-J. (2014). Effects of atmosphere and milling time on the coarsening of copper powders during mechanical milling. *Powder Technology*, 256, 251–256.
- Massaro, C., Rotolo, P., De Riccardis, F., Milella, E., Napoli, A., Wieland, M., Textor, M., Spencer, N. D., & Brunette, D. M. (2002). Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. Part I: Chemical composition. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 13(6), 535–548.
- Matsanga, N., Wa Kalenga, M., & Nheta, W. (2024). An overview of thermochemical reduction processes for titanium production. *Minerals*, 15(1), 17.
- Mittal, S., Pahi, S., & Singh, K. C. (2019). Size effect of nano-scale powders on the microstructure and electrical properties of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(16), 15493–15503.

- Monov, V., Sokolov, B., & Stoenchev, S. (2012). Grinding in ball mills: Modeling and process control. *Cybernetics and Information Technologies*, 12(2), 51–68.
- Mote, V. D., Purushotham, Y., & Dole, B. N. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6(1), 6.
- Mustapha, S., Ndamitso, M. M., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Shuaib, D. T., Mohammed, A. K., & Sumaila, A. (2019). Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 10(4), 045013.
- Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1–2), 231–236.
- Nunes, D., Fortunato, E., & Martins, R. (2022). Flexible nanostructured TiO₂-based gas and UV sensors: A review. *Discover Materials*, 2(1), 2.
- Oshida, Y. (2013). Fabrication technologies. In *Bioscience and bioengineering of titanium materials* (pp. 303–340). Elsevier.
- Oyar, P. (2015). Titantium ve özellikleri. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 11(11).
- Patil, J. V., Mali, S. S., Patil, A. P., Patil, P. S., & Hong, C. K. (2019). Electrospun TiO₂ nanofibers for metal free indoline dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(13), 12555–12565.
- Pollmann, K., Kutschke, S., Matys, S., Raff, J., Hlawacek, G., & Lederer, F. L. (2018). Bio-recycling of metals: Recycling of technical products using biological applications. *Biotechnology Advances*, 36(4), 1048–1062.
- Pushp, P., Dasharath, S. M., & Arati, C. (2022). Classification and applications of titanium and its alloys. *Materials Today: Proceedings*, 54, 537–542.
- Ramakrishnan, P. (1983). History of powder metallurgy. *Indian Journal of History of Science*, 18(1), 109–114.
- Raman, R. K. S., Khanna, A. S., Tiwari, R. K., & Gnanamoorthy, J. B. (1992). Influence of Grain Size on the Oxidation Resistance of 22 88 Steel. In *Oxidation of Metals* (Vol. 37).
- Ramezani, M., & Neitzert, T. (2012). Mechanical milling of aluminum powder using planetary ball milling process. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 55(2), 790–798.
- Ramos, A. S., Taguchi, S. P., Ramos, E. C. T., Arantes, V. L., & Ribeiro, S. (2006). High-energy ball milling of powder B–C mixtures. *Materials Science and Engineering: A*, 422(1–2), 184–188.

- Razumov, N. G., Masaylo, D. V., Silin, A. O., Borisov, E. V., Ozerskoy, N. E., Goncharov, I. S., & Popovich, A. A. (2021). Investigation of additive manufacturing from the heat-resistant steel powder produced by recycling of the machining chips. *Journal of Manufacturing Processes*, 64, 1070–1076.
- Restrepo, A. H., Ríos, J. M., Arango, F., Correa, E., Zuleta, A. A., Valencia-Escobar, A., Bolivar, F. J., Castaño, J. G., & Echeverría, F. E. (2020). Characterization of titanium powders processed in n-hexane by high-energy ball milling. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 110(7–8), 1681–1690.
- Saw, H. Y., Davies, C. E., Paterson, A. H., & Jones, J. R. (2013). The influence of particle size distribution and tapping on the bulk density of milled lactose powders. *Chemeca: Challenging Tomorrow*, 299.
- Santhosh, R., Geetha, M., & Rao, M. N. (2017). Recent developments in heat treatment of beta titanium alloys for aerospace applications. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 70(7), 1681–1688.
- Schüler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S., & Merz, C. (2011). Study on rare earths and their recycling. *Öko-Institut eV Darmstadt*, 49, 30-40.
- Semiatin, S. L. (2020). An overview of the thermomechanical processing of α/β titanium alloys: Current status and future research opportunities. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51(6), 2593–2625.
- Shen, C., Rawls, H. R., Anusavice, K. J. (2012). *Phillips' Science of Dental Materials*. St. Louis: Elsevier Saunders
- Song, W.-Y., Xu, C.-G., Pan, Q.-X., Li, P.-L., Wang, L., & Yu, T. (2022). The residual stress and deformation control of TC4 thin-walled outer ring components by ultrasonic regulation. *Machines*, 10(8), 598.
- Şimşek, İ. (2017). Toz Metalurjisi İle Üretilen Titanyum Alaşımı Biyomalzemelerin Korozyon ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Karabük.
- Tebaldo, V., Gautier di Confiengo, G., Duraccio, D., & Faga, M. G. (2023). Sustainable recovery of titanium alloy: From waste to feedstock for additive manufacturing. *Sustainability*, 16(1), 330.
- Tian, X., Cui, X., Lai, T., Ren, J., Yang, Z., Xiao, M., Wang, B., Xiao, X., & Wang, Y. (2021). Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review. *Nano Materials Science*, 3(4), 390–403.
- Tomiczek, B., Dobrzański, L. A., Adamiak, M., & Labisz, K. (2015). Effect of milling conditions on microstructure and properties of AA6061/Halloysite composites. *Procedia Manufacturing*, 2, 402–407.
- Töre, C. (2007). *Mekanik tasarımda titanyum ve özellikleri* (Yayın no. 671). Ankara: TMMOB Makina Mühendisleri Odası.

- Vangolu, Y., Arslan, E., Totik, Y., Demirci, E., & Alsaran, A. (2010). Optimization of the coating parameters for micro-arc oxidation of Cp-Ti. *Surface and Coatings Technology*, 205(6), 1764–1773.
- Varol, T., Canakci, A., Ozkaya, S., & Erdemir, F. (2018). Determining the effect of flake matrix size and Al_2O_3 content on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 nanoparticle reinforced Al matrix composites. *Particulate Science and Technology*, 36(3), 312–323.
- Varol, T., Canakci, A., & Ozsahin, S. (2018). Prediction of effect of reinforcement content, flake size and flake time on the density and hardness of flake AA2024-SiC nanocomposites using neural networks. *Journal of Alloys and Compounds*, 739, 1005–1014.
- Varol, T., Canakci, A., & Yalcin, E. D. (2017). Fabrication of NanoSiC-reinforced Al2024 matrix composites by a novel production method. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(5), 1751–1764.
- Wagih, A., Fathy, A., & Kabeel, A. M. (2018). Optimum milling parameters for production of highly uniform metal-matrix nanocomposites with improved mechanical properties. *Advanced Powder Technology*, 29(10), 2527–2537.
- Wei, L., Rahim, S. A., Abdullah, M. A. B., Yin, A., Ghazali, M., Omar, M., Nemeş, O., Sandu, A., Vizureanu, P., & Abdellah, A. (2023). Producing metal powder from machining chips using ball milling process: A review. *Materials*, 16(13), 4635.
- Witharamage, C. S., Christudasjustus, J., & Gupta, R. K. (2021). The effect of milling time and speed on solid solubility, grain size, and hardness of Al-V alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(4), 3144–3158.
- Wu, Z. M., Liang, Y. X., Fan, Y., Wang, P. P., Du, J. L., Zhao, Y. B., & Fu, E. G. (2018). The ball to powder ratio (BPR) dependent morphology and microstructure of tungsten powder refined by ball milling. *Powder Technology*, 339, 256–263.
- Yıldız H. (2010). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti6Al4V alaışımının yüzey modifikasyonu ve in vitro biyoaktivitesinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Yılmaz, M. S. (2012). Saf Titanyum Malzeme Yüzeyinde Titanyum Alüminyum İntermetalik Tabakasının Oluşturulması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Zahiri, A. H., Ombogo, J., Lotfpour, M., & Cao, L. (2023). Twinning in hexagonal close-packed materials: The role of phase transformation. *Metals*, 13(3), 525.
- Zeng, L., Wei, X., Miao, J., Zhang, R., Zhang, J., Zhou, M., & Lu, W. (2021). Preparation and investigation of a Ni-B-assisted SnO_2 -Sb anode for electrooxidation of phenol. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25(5), 1541–1553.
- Zhang, D. L. (2004). Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*, 49(3–4), 537–560.

- Zhang, D. L., Raynova, S., Koch, C. C., Scattergood, R. O., & Youssef, K. M. (2005). Consolidation of a Cu–2.5 vol.% Al₂O₃ powder using high energy mechanical milling. *Materials Science and Engineering: A*, 410–411, 375–380.
- Zhang, Y., Fang, Z. Z., Sun, P., Huang, Z., & Zheng, S. (2021). A study on the synthesis of coarse TiO₂ powder with controlled particle sizes and morphology via hydrolysis. *Powder Technology*, 393, 650–658.
- Zhecheva, A., Sha, W., Malinov, S., & Long, A. (2005). Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings Technology*, 200(7), 2192–2207.
- Zhou, X., Wang, R., Li, C., Wang, X., Wang, K., & Wang, Q. (2020). Effect of high-energy ball milling on the microstructure and properties of ultrafine gradient cemented carbides. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(5), 2298–2306.
- Zhu, L., Lu, Q., Lv, L., Wang, Y., Hu, Y., Deng, Z., Lou, Z., Hou, Y., & Teng, F. (2017). Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC Advances*, 7(33), 20084–20092.

ÖZGEÇMİŞ

2017 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm'ünde lisans eğitimine başlamış ve 4. sınıfta Prof. Dr. Temel Varol yürütücülüğünde yürütülen projede 2247-C programı kapsamında araştırmacı stajyer olarak görev almıştır. Lisans eğitimi sonunda bir yıl hazırlık okulunda dil eğitimi aldıktan sonra 2021'de yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Bu süreç zarfında da çeşitli projelerde bursiyer olarak görev almış ve yüksek eğitiminin son döneminde (2025) araştırma görevlisi olarak kurumda görevine başlamıştır.

Varol, T., Güler, O., Akçay, S. B., & Çuvalcı, O. (2022). Enhancement of electrical and thermal conductivity of low-cost novel Cu–Ag alloys prepared by hot-pressing and electroless plating from recycled electrolytic copper powders. *Materials Chemistry and Physics*, 281, 125892.

Çuvalcı, O., Varol, T., Akçay, S. B., Güler, O., & Çanakçı, A. (2023). Effect of ball mill time and wet pre-milling on the fabrication of Ti powders by recycling Ti machining chips by planetary milling. *Powder Technology*, 426, 118637.

Kocaman, M., Akçay, S. B., Güler, O., Çuvalcı, H., Varol, T., & Çuvalcı, O. (2023). The effect of recycled zinc powder content on the properties of novel novolac matrix hybrid composites. *Tribology International*, 188, 108814.