

**YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL İŞLEME TEZGAHINDA
ÇALIŞMA PARAMETRELERİNİN TİTANYUM
ALAŞIMLARI İÇİN ENİYİLEMESİ**

**OPTIMIZATION OF THE OPERATING PARAMETERS IN
A NOVEL ELECTROCHEMICAL MACHINING DEVICE
FOR TITANIUM ALLOYS**

Nazlı HANLIOĞLU

Doç. Dr. Selis ÖNEL
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

2018

NAZLI HANLIOĞLU'nun hazırladığı “**Yeni Bir Elektrokimyasal İşleme Tezgahında Çalışma Parametrelerinin Titanyum Alaşımları İçin Eniyilemesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tülay DURUSOY

Başkan

.....

Doç. Dr. Selis ÖNEL

Danışman

.....

Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Üye

.....

Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

Üye

.....

Doç. Dr. Selahattin Çağlar BAŞLAMISLI

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

/ /2018

Nazlı HANLIOĞLU

ÖZET

YENİ BİR ELEKTROKİMYASAL İŞLEME TEZGAHINDA ÇALIŞMA PARAMETRELERİNİN TİTANYUM ALAŞIMLARI İÇİN ENİYİLEMESİ

Nazlı HANLIOĞLU

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Selis ÖNEL

Haziran 2018, 63 sayfa

Titanyum ve alaşımları, yüksek sıcaklıklarda yüksek spesifik dayanım (dayanımın ağırlığa oranı), yüksek korozyon direnci, düşük yoğunluk gibi özelliklerinden dolayı havacılık sektörü başta olmak üzere petrol rafinerisi, kimyasal proses endüstrisi, mücevherat, cerrahi implantlar, diş implantları, gıda endüstrisi, nükleer atık depoları gibi diğer sektörlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal işleme (EKİ), özellikle işlenmesi zor, sert, karmaşık şekilli ve ince malzemeler için kullanılan alışılmışın dışında bir işleme yöntemidir. Malzeme yüzeyine herhangi bir mekanik veya ısı gerilim uygulanmaması, düşük maliyetli olması ve yüksek yüzey kalitesi elde edilebilmesi sebebi ile diğer geleneksel ve yeni yöntemlere göre daha avantajlıdır.

Çalışmada, Titanyum alaşımları içerisinde %50 oranla en çok üretilen Ti5 ticari isimli Ti6Al4V alaşımının laboratuvarımızda geliştirilmiş yerli bir elektrokimyasal işleme tezgahında işlenebilmesi amacıyla sabit çalışma parametreleri kullanılarak uygun bir elektrolit içeriği ve derişimi tespit edilmiştir. NaCl, NaBr, NaNO₃, NaHCO₃, NaF'nin değişik derişimlerdeki çözeltileriyle Ti5 alaşımının elektrokimyasal işlenmesi gerçekleştirilmiş sistemin eniyilemesi için gerekli elektrolit karışımı NaCl-NaF olarak belirlenmiştir. İçerik oranlarının belirlenmesi için tepki yüzey yöntemi ve Design Expert

version 11 yazılımını kullanılmıştır. Malzeme kaldırma hızını en yüksek, yüzey pürüzlülüğünü en düşük yapan derişim değerleri NaCl için 0,48 M, NaF için 0,34 M olarak tespit edilmiştir.

Bu derişim değerleri sabit tutularak işparçası ve takım ucu arasındaki işleme mesafesi, elektrolit sıcaklığı, pH değeri ve darbe frekansı değiştirilerek bu parametrelerin malzeme kaldırma hızı ve yüzey kalitesine olan etkileri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Titanyum alaşımı, Ti6Al4V, Elektrokimyasal işleme, Elektrolit, Tepki yüzeyi yöntemi

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF THE OPERATING PARAMETERS IN A NOVEL ELECTROCHEMICAL MACHINING DEVICE FOR TITANIUM ALLOY

Nazlı HANLIOĞLU

Master of Science, Chemical Engineering Department

Supervisor: Doc. Dr. Selis ÖNEL

June 2018, 63 pages

Titanium and its alloys are used in the fields of petroleum refinery, chemical process industry, jewelery, surgical implants, dental implants, food industry, and also widely used in other different sectors because of its properties such as high specific resistance at high temperatures (ratio of strength to weight), high corrosion resistance and low density.

Electrochemical machining (ECM) is an unusual machining method that is especially used for difficult-to-machine, rigid, complex shaped and thin materials. It is more advantageous than other conventional and new methods since no mechanical or thermal stress is not applied on the surface, it is cost-effective and ensures high surface quality.

In the study, appropriate electrolyte content and concentration were determined by using constant operating parameters in order to machine the Ti6Al4V alloy which is the most commonly produced alloy among the titanium alloys and which is commercially named as Ti5, on a domestic electrochemical machining bench developed in our laboratory. NaCl-NaF was selected as the electrolyte mixture that is required to optimize the developed system which was used to electrochemically machine the Ti5 alloy among the different concentrated solutions of NaCl, NaBr, NaNO₃, NaHCO₃ and NaF. Response surface methodology and the Design Expert version 11 software was used to determine the content ratios. The concentrations making the material removal rate maximum and the surface roughness minimum were determined as 0.48 M for NaCl and 0.34 M for NaF.

The effect of these parameters on the material removal rate and surface quality was investigated by changing the machining gap between the workpiece and the tool end, electrolyte temperature, pH values and pulse frequency while keeping the concentrations constant.

Key words: Titanium alloys, Ti6Al4V, Electrochemical machining, Electrolyte, Response Surface Method

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleşmesinde bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Selis Önel'e, deneysel çalışmalar konusunda yardımlarını esirgemeyen yüksek lisans öğrencisi Yunus Kocabozdoğan'a ve Erhan Şenlik'e,

Bana yüksek lisans yapma imkânı sağlayan MKE Mühimmat Fabrikası ARGE Müdürü İhsan Çağatay Öncel ve Başmühendisi Aysun Şahin'e, çalışma sürecinde beni motive eden iş arkadaşlarım Ali Can, Ceren Kasapoğlu ve ağdaş Aytaç'a,

Sahip olduklarımda büyük payı olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem Sabire Küçükosman ve babam Metin Küçükosman'a, hayatımın her kesiminde yol göstericim olan ablam Burcu Soylu'ya, özellikle çalışmalarım boyunca gösterdiği sabır ve destekten dolayı eşim Tarık Hanlıoğlu'na en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI	3
2.1. Titanyumun Genel Özellikleri	3
2.2. Titanyum alaşımlarının Sınıflandırması	4
2.3. Kullanım Alanları.....	6
2.4. Titanyum Alaşımlarının İşleme Metotları	7
3. ELEKTROKİMYASAL İŞLEME	8
3.1. Avantajları ve Dezavantajları:	11
3.2. Elektrolit seçimi	11
3.3. Korozyon ve Korozyon Kinetiği	14
3.3. Titanyum ve alaşımlarının elektrokimyasal yöntem ile işlenmesi	17
4. MATERYAL VE YÖNTEM	21
4.1. İş Parçası	21
4.2. Elektrolit Çözeltisi.....	22
4.3. Yüzey Pürüzlülüğü	22
4.4. Tepki Yüzeyi Yöntemi.....	23
4.5. Elektrokimyasal İşleme Tezgahı.....	24
4.6. Elektrokimyasal İşleme Tezgahının Çalıştırılması.....	27
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	28
5.1. Elektrolit olarak NaCl-NaF karışımı kullanılan çalışmalar.....	28
5.1.1. İş parçası ve takım ucu aralığının sonuçlara etkisi	35
5.1.2. Elektrolit Sıcaklığının Elektrokimyasal İşleme Sonuçlarına Etkisi	36
5.1.3. Elektrolitin pH değerinin Elektrokimyasal işleme Sonuçlarına Etkisi	37
5.1.4. Akım Uygulama Frekansının Elektrokimyasal İşlemeye Etkileri.....	39
5.2. Elektrolit olarak NaCl kullanılan çalışmalar.....	41
5.3. Elektrolit olarak NaBr kullanılan çalışmalar.....	43
5.4. Elektrolit olarak NaCl-NaNO ₃ karışımı kullanılan çalışmalar	45
5.5. Elektrolit olarak NaCl-NaHCO ₃ karışımı kullanılan çalışmalar	46

6. SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR.....	51
EK A. Tepki Yüzeyi Yöntemi	56
EK B. Elektrokimyasal İşleme Tezgahının Kullanma Talimatı	60
EK C. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Özet Kitabı sayfa 119	62
ÖZGEÇMİŞ.....	63

ÇİZELGELER

Çizelge 3-1. Ti Alaşımlarıyla yapılan EKI Çalışmaları	19
Çizelge 4-1. Ti6Al4V Kimyasal İçeriği	21
Çizelge 4-2. Çalışmada kullanılan kimyasallar	22
Çizelge 5-1. NaF için derişime karşı iletkenlik ölçüm sonuçları	28
Çizelge 5-2. Çalışma Parametreleri	29
Çizelge 5-3. NaCl-NaF elektroliti ile elde edilen Sonuçlar	30
Çizelge 5-4. İşparçası-takım ucu aralığının MKH'a olan etkisi	35
Çizelge 5-5. Elektrolit Sıcaklığının MKH'a olan etkisi	37
Çizelge 5-6. pH değerlerinin MKH'a olan etkisi	38
Çizelge 5-7. Ton/Toff oranlarının MKH'na olan Etkisi	40
Çizelge 5-8. NaCl ile yapılan deneylerin sonuçları	41
Çizelge 5-9. NaBr ile yapılan deneylerin sonuçları	43
Çizelge 5-10. NaCl-NaNO ₃ ile yapılan deneylerin sonuçları	45
Çizelge 5-11. NaCl-NaHCO ₃ ile yapılan deneylerin sonuçları	47
Çizelge 5-12. Farklı elektrolitlerle elde edilen en yüksek MKH değerleri	48

ŞEKİLLER

Şekil 2-1. Saf titanyumun hsp ve hmk faz kristal yapısı	4
Şekil 3-1. Elektrokimyasal işlem Şeması	9
Şekil 3-2. NaCl'e ait Derişim-İletkenlik grafiği	12
Şekil 3-3. NaBr'e ait Derişim-İletkenlik grafiği	13
Şekil 3-4. NaNO ₃ 'e ait Derişim-İletkenlik grafiği	13
Şekil 3-5. Na ₂ HCO ₃ 'e ait Derişim-İletkenlik grafiği	14
Şekil 3-6. 25°C'de Ti-H ₂ O Pourbaix diyagramı [12].....	16
Şekil 3-7. Ti6Al4V alaşımının % 0,9 NaCl çözeltisi içerisindeki anodik ve katodik polarizasyon eğrisi [15]	17
Şekil 4-1. Ti6Al4V iş parçası	21
Şekil 4-2. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Cihazı	23
Şekil 4-3. Tepki Yüzeyi Yöntemi Akış Şeması.....	24
Şekil 4-4. Elektrokimyasal İşleme Tezgahı Şematik Gösterimi.....	25
Şekil 4-5. Elektrokimyasal İşleme Tezgahı	26
Şekil 4-6. Vakum pompası ve kirli elektrolit toplama sistemi	26
Şekil 5-1. Çalışmada elde edilen kare dalga boyu.....	29
Şekil 5-2. NaF derişimi 0,25 M sabit iken NaCl derişime karşılık gelen MKH ve Yüzey Pürüzlülüğü grafiği	31
Şekil 5-3. NaF derişimi 0,50 M sabit iken NaF derişime karşılık gelen MKH ve Yüzey Pürüzlülüğü grafiği	32
Şekil 5-4. Farklı NaCl-NaF derişimlerindeki elektrolitlerle işleme sonuçları.....	32
Şekil 5-5. Design Expert yazılım girdileri.....	33
Şekil 5-6. Design Expert yazılım sonuçları	33
Şekil 5-7. 0,48 M NaCl- 0,34 NaF karışımıyla işlenen iş parçası	34
Şekil 5-8. 0.48 M NaCl-0.34 M NaF karışımıyla elde edilen farklı bir iş parçası görüntüsü (x 5 optik büyütme)	34
Şekil 5-9. İş parçası ve takım ucu aralığının 0,30 mm olduğu olduğu durumda.....	36
Şekil 5-10. İş parçası ve takım ucu aralığının 0,90 mm olduğu durumda ~6 mm olması gereken işleme alanı çapı.....	36
Şekil 5-11. 50 °C elektrolit sıcaklığı ile elde edilen Ti6Al4V işlemesi	37
Şekil 5-12. pH 3,5 değerinde işlenen Ti6Al4V alaşımı görüntüsü (x2.5 optik büyütme)...	38
Şekil 5-13. pH 5 değerinde işlenen Ti6Al4V alaşımı görüntüsü.....	39

Şekil 5-14. Ton > Toff koşulu osiloskop görüntüsü.....	39
Şekil 5-15. Toff > Ton koşulu osiloskop görüntüsü.....	40
Şekil 5-16. Ton > Toff değerinde işleme sırasında elde edilen iş parçası.....	41
Şekil 5-17. NaCl için derişime karşılık gelen Malzeme Kaldırma Hızı.....	42
Şekil 5-18. NaCl ile işlenmiş Ti6Al4V alaşımı.....	42
Şekil 5-19. NaBr için Derişime karşılık gelen MKH grafiği.....	44
Şekil 5-20. NaBr ile işlenmiş Ti6Al4V yüzeyi.....	44
Şekil 5-21. NaCl-NaNO ₃ çözeltisiyle işlenmiş Ti6Al4V yüzeyi	46
Şekil 5-22. NaCl-NaHCO ₃ için İletkenlik-MKH grafiği.....	47
Şekil 5-23. NaCl-NaHCO ₃ çözeltisiyle işlenmiş Ti6Al4V yüzeyi.....	48
Şekil A-1. Response Surface Alt Kırınımları	56
Şekil A-2. MKH için fonksiyon önerisi	56
Şekil A-3. MKH için kübik model	57
Şekil A-4. Yüzey Pürüzlülüğü için fonksiyon önerisi.....	57
Şekil A-5. Yüzey Pürüzlülüğü için kübik model.....	58
Şekil A-6. MKH için Design Expert sonuçları.....	58
Şekil A-7. Yüzey Pürüzlülüğü için Design Expert Sonuçları	59

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

°C	:Santigrad Derece
g/cm ³	: Gram bölü santimetreküp
E _o	: Denge potansiyeli
E _{corr}	: Korozyon potansiyeli
MPa	: Mega paskal
dk	: Dakika
I	: Akım
V	: Volt
η	: Aşırı gerilim
F	: Faraday Sabiti
mS	: mili Siemens
MS	: mega Siemens
T _{on}	: Akımın geçtiği zaman
T _{off}	: Akımın geçmediği zaman
T	: Periyot

Kısaltmalar

EKI	:Elektrokimyasal işleme
Ti	: Titanyum
Ti5	: Ti6Al4V alaşımı
Al	: Alüminyum
V	: Vanadyum

TiCl_4	: Titanyum tetraklorür
NaCl	: Sodyum klorür
NaClO_4	: Sodyum klorat
NaBr	: Sodyum bromür
NaOH	: Sodyum hidroksit
NaHCO_3	: Sodyum bikarbonat
NaCO_3	: Sodyum karbonat
NaF	: Sodyum florür
TiBr_4	: Titanyum tetrabromür
TiBr_3	: Titanyum tribromür
MA	: Molekül Ağırlığı
Hsp	: Hekzanogal sıkı paket
Hmk	: Hacim merkezli kübik
CNC	: Bilgisayar sayımlı kontrol
ECE	: Elektrokimyasal eşdeğerlilik
MKH	: Malzeme kaldırma hızı
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
R_{mpy}	: Korozyon hızı (mil/yıl cinsinden)
HSM	: Yüksek hızlı işleme
EEI	: Elektro erozyonla işleme
USM	: Ultrasonik işleme
LBM	: Lazer ışını ile işleme
RSM	: Response Surface Method
EG	: Etilen glikol
HCl	: Hidroklorik asit

1. GİRİŞ

Titanyum ve alaşımlarının kullanımı yüksek dayanıklılık/düşük yoğunluk özelliğine bağlı olarak gün geçtikçe artmaktadır [1,2]. Kullanıldığı alanların başında uzay havacılık, cerrahi ve diş implantları gelmektedir [3]. Müşteri isteklerinin eğilimi giderek daha hassas malzeme işleme mekanizmaları gerektirmektedir [4]. Titanyumun bahsedilen alanlarda kullanımı da titanyum ve alaşımlarının işlenmesinde yüksek hassasiyet oranını yakalamanın önemini ortaya koymaktadır [5-7].

Titanyum ve alaşımlarının işlenmesinde geleneksel yöntemlerin yanı sıra geleneksel olmayan yöntemler de kullanılır. Talaşlı imalat yöntemleri talaş kaldırdığı için hem takım ömrü azdır hem de malzeme kaybına neden olur, bunlar maliyeti arttırmaktadır [9]. Takım ucu ve iş parçasının temasından dolayı da iş parçası üzerinde gerilim meydana getirip iç yapısını etkilemektedir. Kesme bölgesindeki ısınma da işleme hızını etkiler ve sınırlar.

Şekillendirme yöntemlerinden olan toz metalürjisi yönteminde ise gözenekli bir yapı meydana gelir ve bu durum metalin mukavemet değerlerinin düşmesine neden olur [10,11]. Titanyum ve alaşımlarının işlenmesinde, işleme verimini arttırmak ve yüzey kalitesini iyileştirmek amacıyla geleneksel yöntemlerin yanında yüksek hızlı işleme (HSM), elektro erozyon ile işleme (EEI), lazer ışını ile işleme (LBM), ultrasonik işleme (USM), Hidro jet kesme ve Elektrokimyasal işleme gibi geleneksel olmayan yöntemler de kullanılmaktadır [10,12]. Titanyumun yüksek erime noktası değerine sahip olması LBM gibi ısı kullanılan yöntemler için dezavantajdır çünkü işleme yapabilmek için yüksek enerji gerektirir. USM ve EEI de ise takım ucu yıpranmaları meydana gelir ve bunlar istenmeyecek düzeyde maliyeti arttırır. Elektrokimyasal işleme yöntemi, her ne kadar Elektro erozyonla işleme ile iş parçası ve takım ucu arasında belirli bir aralık kalması ve arada bir sıvı geçmesi gibi benzer özelliklere sahip olsa da EEI'de EEI kadar takım ucu yıpranması meydana gelmez [13, 14].

Elektrokimyasal işleme yöntemi, 1929 yılında W. Gussell tarafından deneysel olarak geliştirilmiş, 1959 yılında ise ticarileştirilmiştir [17]. Faraday'ın elektroliz kanunlarına dayanan bir işleme yöntemidir [14,15]. Sistemi bir elektrokimyasal hücre olarak düşünürsek, anot iş parçası katot ise takım olur. Elektrokimyasal işlemenin prensibi, iş parçasının yüzeyinden metal atomlarının takım üzerinden geçirilen doğru akım yardımıyla parçalanarak iyon forma dönüştürülmesi ve bu iyonların elektrolit çözeltisi yardımıyla metal iyonu şeklinde işleme alanından uzaklaştırılmasıdır. Elektrolit iletken, kimyasal

olarak kararlı ve ucuz olmalıdır [21]. İyi bir işlemeyi sağlayan sistem parametreleri, elektrolit çeşidi ve derişimi, uygulanan potansiyel farkı, takım ucu ve iş parçası arasındaki mesafe ile elektrolit akış hızıdır. Sistemin çıktısı ise malzeme kaldırma hızı ve işleme sonrası yüzey kalitesidir. Ülkemizde gelişme imkânı bugüne kadar kısıtlı olmuş bu işleme yöntemi, dünyada özellikle uzay, havacılık ve biyomedikal alanlarda kullanılması tercih edilen bir yöntemdir [22].

Çalışmada iş parçası olarak Titanyum alaşımları içerisinde en çok üretilen α - β alaşımı olan Ti6Al4V kullanılmıştır. Titanyumun elektrokimyasal işleme yöntemi ile işlenmesi yüzeyinde korozyona karşı geliştirdiği kompleks titanyum oksit filmlerden dolayı oldukça zordur. Titanyumun oksijene olan afinitesi oldukça yüksektir, işleme boyunca oksijen ile bileşik oluşturma eğilimine devam eder [29-31]. Bu konuda yapılan çalışmalar, titanyumun elektrokimyasal işlenmesinde iyi bir yüzey kalitesi elde etmenin çok zor olduğunu göstermektedir. Çalışmada ilk önce akış hızı 100 ml/dk, iş parçası ve takım ucu arası mesafe 0.30 mm-0.42 mm ve darbe frekansı sabit tutularak, oksit filmleri yıkıp, iyi bir işleme sağlayabilen doğru elektrolitin seçilmesi amaçlanmıştır. NaCl, NaBr, NaNO₃, NaHCO₃, NaF ve bunların karışımları ile değişik derişimlerde hazırlanan çözeltiler elektrolit olarak kullanılmıştır. En yüksek işleme hızı ve en düşük yüzey pürüzlülüğünü veren derişim değerleri tepki yüzeyi yöntemi ile deneysel tasarım tekniğini esas alan Design Expert version 11 yazılımı kullanılarak tespit edilmiştir ve deneysel olarak da gösterilmiştir. Deneysel tasarım tekniklerinin kullanılmasının sebebi daha az deney yaparak en iyi sonuca daha kısa yoldan ulaşmaktır.

Çalışmada ayrıca, en iyi derişim değerleri kullanılarak hazırlanan elektrolit ile farklı sıcaklık, pH, iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe ve darbe frekansı aralıklarında işlemler tekrarlanarak bu parametrelerin malzeme kaldırma hızı ve yüzey kalitesine olan etkileri gözlemlenmiştir.

2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI

2.1. Titanyumun Genel Özellikleri

Titanyum en az 200 yıldır bilinen bir elementtir fakat sadece son 40-50 yıldır stratejik önemi anlaşılmıştır. Üretim kapasitesi bu tarihler itibarıyla çok artmıştır. Bu olağanüstü büyümenin nedeni, 1930'ların sonlarında titanyum metali üretmek için nispeten güvenli, ekonomik bir yöntemin Dr. Wilhelm J. Kroll tarafından geliştirilmesidir. Kroll'un prosesi, önce sodyum ve kalsiyum ile ve daha sonra magnezyumla inert gaz atmosferi altında titanyum tetraklorürün ($TiCl_4$) indirgenmesini içerir [1]. Kroll ve daha birçokları tarafından yapılan araştırmalar II. Dünya Savaşı ile devam etmiştir. 1940'ların sonunda, mekanik özellikler, fiziksel özellikler ve titanyumun alaşım özellikleri tanımlanmış ve metalin ticari önemi açıkça görülmüştür [2].

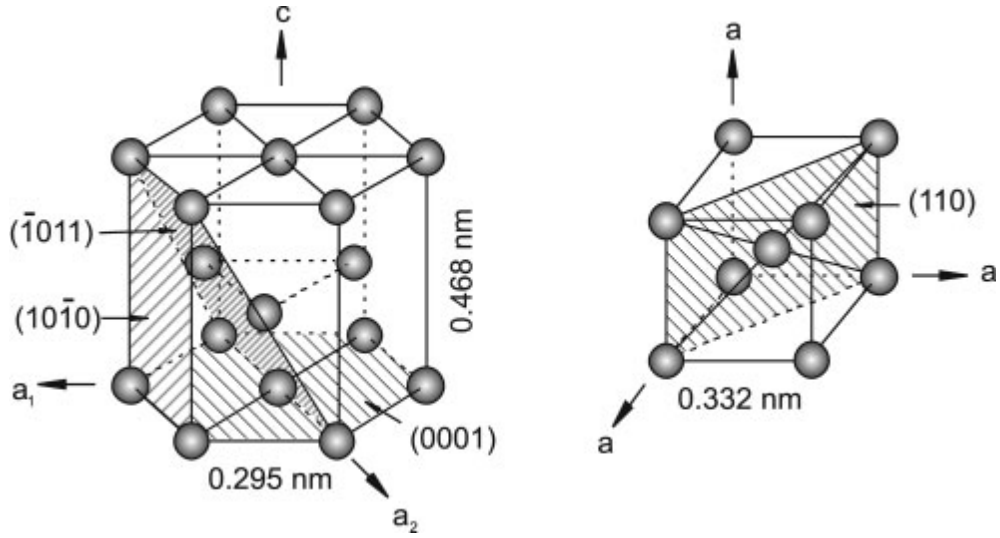
Titanyum, 22 atom numaralı bir geçiş elementidir. Kütle numarası 47,88'dir. Doğada her zaman diğer elementler ile bağlı bir şekilde bulunur. Dünyada en çok bulunan dokuzuncu elementtir. Saf titanyumun yoğunluğu $4,51 \text{ g/cm}^3$ 'dür [2, 3]. Titanyum, özellikle karbon ve oksijene olmak üzere, birçok elemente karşı yüksek afinitesi olan bir metaldir. Potansiyele karşı pH diyagramı olarak da bilinen Pourbaix diagramı titanyumun termodinamik olarak çok reaktif bir metal olduğunu gösterir (bakınız Şekil 3.5). Titanyumun diğer metallere kıyasla avantajlı özellikleri korozyona karşı dirençli olması ve bütün metaller içinde en yüksek dayanıklılık-ağırlık oranına sahip olmasıdır, titanyum oldukça hafif bir metaldir [3].

X ışını absorpsiyonu nispeten az olduğu bilinmektedir. El kitaplarına bakıldığında erime noktası 1668°C , kaynama noktası 3260°C olduğu görülür [39]. Titanyum ısı iletkenliği düşük metallerden birisidir ve 20°C 'de $19\text{-}23 \text{ (W/m.K)}$ 'dir, Titanyum elektriksel iletkenliği kötü bir metaldir (2.4 MS/m) [8]. Titanyumun boyca genleşme katsayısı $8,41 \times 10^{-6} \text{ cm} / ^\circ\text{C}$ 'dir. Magnetik alandan etkilenimi çok düşüktür ve bu özelliği ile magnezyum, alüminyum ve paslanmaz çeliklere benzerlik göstermektedir [1].

Titanyum TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 gibi çeşitli formlarda oksit oluşturabilir ve bu oksitlerin tabaka yapıları oldukça komplikedir [4]. En dıştaki oksit tabaka daima oksijenden zengin titanyum dioksittir. Titanyumun etrafındaki oksit tabakası, bu metal alaşımın bakteriostatik (bakterilerin üremesini önleyici) özelliğini de açıklamaktadır [5].

Saf titanyum 882°C’de allotropik dönüşüme girerek sıkı paket heksagonal α fazdan hacim merkezli kübik β fazına değişir. Titanyum alaşımlarındaki alaşım elementleri, ya α fazında stabilizasyonu sağlar ya da transformasyon sıcaklığını değiştirirerek β fazına dönüşümü sağlar [5]. Transformasyon sıcaklığını yükselten elementler α -dengeliyici, alüminyum (Al), oksijen (O), nitrojen (N) ve karbon (C) gibi örneklerdir. Alüminyum çok etkili bir elementtir, düşük yoğunluğu bu elementin avantajıdır [1, 3, 8].

Transformasyon sıcaklığında azalmaya neden olan elementler β dengeliyicileridir ve bunlar β -isomorphous ve β -eutocoid’dir. En önemli β -isomorphous alaşım elementleri, molibdenum (Mo), vanadyum (V), niobium (Nb)’ dur.



Şekil 2-1. Saf titanyumun hsp ve hmk faz kristal yapısı

2.2. Titanyum alaşımlarının Sınıflandırması

Titanyum alaşımları, temel metalürjik özelliklerine göre dört ana gruba ayrılmıştır; bunlar α alaşımları, yakın α alaşımları, β alaşımları, α - β alaşımlarıdır [5]. Çalışmada en yaygın kullanılan α - β alaşımlarından Ti6Al4V kullanılmıştır.

Bugün bilinen 100’den fazla titanyum alaşımı vardır, fakat bunların yaklaşık 30 tanesi ticari bir statü kazanmıştır [6].

α alaşımları

α alaşımları öncelikli olarak kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Burada mükemmel korozyon direnci ve şekil değiştirebilme kabiliyeti özelliği öncelikliyen, yüksek mukavemet özelliği ikinci sırada yer alır. Ticari saflıktaki titanyumların içerdikleri oksijen oranına göre özellikleri değişir [8].

Ticari saflıktaki dört titanyum sınıfı (Grade 1-4) oda sıcaklığında 240 ila 740 MPa arası değişen çekme mukavemetine sahiptir [1, 2].

Yakın α alaşımları

Yapısında β fazından çok daha fazla α fazı içeren alaşımlara da yakın alpha alaşımlar denilmektedir. Yakın α alaşımları, klasik yüksek sıcaklık alaşımlarıdır. Bu alaşım sınıfı, α alaşımlarının mükemmel sürünme davranışı özelliği ile $\alpha+\beta$ alaşımlarının yüksek mukavemet özelliğinin birleşiminden dolayı yüksek sıcaklıklar için idealdir. İşlem sıcaklıkları 50-500°C arasında sınırlıdır. Yüksek oranlardaki Al içeriğinin korozyona neden olmasından dolayı, konveksiyonel titanyum alaşımlarında maksimum Al içeriği %6 olarak kısıtlanmıştır [4, 5].

$\alpha+\beta$ alaşımları

$\alpha+\beta$ alaşımları arasında Ti-6Al-4V en popüler olanıdır. Bugün kullanılan bütün alaşımların %50'sini bu alaşım oluşturmaktadır. Bu alaşım 1950'lerde Amerika'da; Illinois Institute of Technology'de titanyum alaşımlarından ilki olarak geliştirilmiştir [1]. Ti-6Al-4V'un başarılı olmasının iki nedeni; hem α fazının hem de β fazının geliştirilmiş özelliklerine sahip olması ve diğerlerine göre çok daha yoğun bir şekilde test edilmiş, kendini ispatlamış olmasıdır. Bu en yaygın olarak kullanıldığı Uzay ve Havacılık alanı için oldukça önemlidir [6]. Ayrıca biyomalzeme olarak en çok tercih edilen titanyum alaşımları $\alpha+\beta$ alaşımlarıdır [7].

β alaşımları

Hidrojen, gümüş, altın, krom, demir, vanadyum, magnezyum, molibden gibi elementler betastabilizatör alaşım elementleri olarak adlandırılırlar. Birkaç onyıldır yarı kararlı β alaşımlarının önemi gitgide artmıştır. Bu alaşımlar 1400 MPa'dan daha yüksek çekme mukavemeti değerine sertleştirilebilir. Fakat yüksek dayanım şartlarında oldukça yüksek yoğunluğa ve düşük sünekliğe sahiptir. Bu dezavantajından dolayı çok kullanılmamaktadır [4, 5].

2.3. Kullanım Alanları

Uzay Havacılık endüstrisinde, uçak gövdeleri, motorların kompresör kanatçıklarında, roketlerin yakıt tanklarında, kimyasal süreçlerde kullanılan basınçlı reaktörler, depolama tankları, filtreler, pompalar, enerji endüstrisi, elektrik üreten fabrikalarda, jeotermal enerji, biyomedikal endüstrisi, otomotiv endüstrisi, inşaat, takım tezgahlarında, mücevherat alanlarında oldukça yaygın bir kullanıma sahiptir. Titanyum ve alaşımları, yüksek sıcaklıklarda yüksek spesifik dayanım (dayanımın ağırlığa oranı), yüksek korozyon direnci, düşük yoğunluk gibi özelliklerinden dolayı havacılık sektöründe geniş ölçüde kullanılmaktadır [4,6]. Örneğin Boeing firması son modellerinden olan 787 uçak gövdesinde yüzde 15 oranında titanyum metali kullanmıştır [7].

Ayrıca titanyum ve alaşımları diş ya da ortopedik implant alanında 1960'lı yıllardan itibaren kullanılmaya başlanan ve yüksek biyouyumluluğundan dolayı giderek kullanımı artan bir malzemedir. Ticari saflıktaki titanyum yaygın olarak diş implantlarında kullanılır [6]. Ti-6Al-4V ve Ti-6Al-7Nb gibi alaşımlar ise üstün mekanik özelliklerinden dolayı çeşitli ortopedik ve osteosentez sistemlerinin parçalarından olan kalça ve diz implantlarında kullanılır. Titanyum, Co-Cr-Mo ve paslanmaz çelik ile karşılaştırıldığında yüksek korozyon dayanımından dolayı implant malzemesi olarak daha çok tercih edilir. TiO_2 gibi pasif oksit film tabakası titanyum ve alaşımlarının yüzeyini korur. Başka bir deyişle, aşınma korozyonuna, taneler arası korozyona ve çatlak korozyonuna karşı da koruduğu için titanyum alaşımlarının mükemmel biyouyumluluğa sahip olmasını sağlar [5, 6].

Ti6Al4V alaşımdan Al ve V'un ayrılmasının Alzheimer, osteomalazi gibi uzun süreli sağlık sorunlarına neden olabileceği düşünülmektedir. İmplant malzemelerinde bulunan bu alaşım elementlerinin ayrılmasının şiddeti, biyomalzemelerin korozyon direncine olan ilgiyi arttırmıştır. Titanyumun mükemmel korozyon dayanımının nedeni ise değişik test çözeltilerinin ve diğer fizyolojik ortamlarda yüzeyinde kendiliğinden oluşan 1-4 nm kalınlığındaki çok koruyucu TiO_2 tabakasıdır [6].

İmplantın sertlik değerinin kemiğin sertlik değerine benzeyebilmesi için biyomateryalin elastikiyet modülü değerinin düşük olması gereklidir. Titanyum ve alaşımları kemiğin elastikiyet modülüne (10-30 GPa) en yakın biyomalzemelerdendir [4]. Co-Cr bazlı biyomalzemeler için bu değer 500 GPa civarlarındadır. Birçok çalışmada Titanyum malzemelerin diğer metallere göre biyolojik sistem tarafından daha kolay kabul edilebilen bir malzeme olduğu görülmüştür. Ayrıca titanyumun alerjik reaksiyon meydana getirme

ihtimalinin düşük olması diğer metallere göre titanyumun üstünlüğünü bu alanda da ortaya koymaktadır.

2.4. Titanyum Alaşımlarının İşleme Metotları

Titanyum bar, sac, çubuk şekillerinde üretilmiş olup, işlenmesinde kullanılan yöntemler geleneksel yöntemler ve geleneksel olmayan yöntemler olarak iki farklı grupta incelenir.

Titanyum ve alaşımlarından ürün oluşturmak amacıyla bu yöntemler içerisinde en sık kullanılan imalat yöntemi talaşlı imalatıdır [9]. Fakat titanyumun pahalı bir metal olmasından dolayı talaş kaldıran bu imalat yöntemi maliyeti daha fazla arttırmaktadır [10]. Titanyumun düşük termal iletkenliğine sahip olması takım/işparçası arayüzü sıcaklığını artırır bu da takım ömrünün az olmasına neden olur. Ayrıca titanyum ve alaşımlarının metalürjik özelliklerinin bozularak istenilen derecede yüzey kalitesi verememesi, çapak bırakması ve enerji maliyetleri titanyumun talaşlı imalat yöntemiyle işlenmesini zorlaştırmaktadır [8].

Biyomalzeme olarak titanyumun şekillendirmesinde titanyumun hava ile temas halindeyken oksijen ve nitrojenle kolayca reaksiyona girmesi, seramik potayla ve diş kalıbı malzemesi olan revetmanla da reaksiyona girmesi klasik döküm yöntemleriyle işlenmesini de zorlaştırmaktadır [5].

Titanyumun toz metalürjisi yöntemi ile şekillendirilmesinin, düşük maliyet ve iyi ölçü hassasiyeti gibi avantajlarının yanı sıra, gözenekli ürünler elde edilmesi, boyut kısıtının olması, uzun ısıtma süreleri ise dezavantajlarıdır [12].

Titanyum ve alaşımlarının işlenmesinde, işleme verimini arttırmak ve yüzey kalitesini iyileştirmek amacıyla geleneksel yöntemlerin yanı sıra yüksek hızlı işleme (HSM), elektro erozyon ile işleme (EEI), lazer ışını ile işleme (LBM), ultrasonik işleme (USM), hidro jet kesme ve elektrokimyasal işleme gibi geleneksel olmayan yöntemler de kullanılmaktadır [10].

Yüksek hızlı İşleme (HSM), işlenmesi zor olan malzemelerin işlenmesinde kullanılır. Kesme hızı geleneksel yöntemlere göre 5 ila 10 kat arası daha hızlıdır ve iyi bir yüzey kalitesi elde edilir. Fakat ömrü kısa ve pahalı olan takım malzemesi kullanıldığı için maliyet ile ilgili kısıtlaması vardır.

Elektro erozyon ile işleme (EEI), Titanyum ve alaşımlarının işlenmesinde kullanılan bir diğer yöntemdir. Malzemeyi kaldırmak için yararlanılan kıvılcım malzeme yüzeyinde

ısıdan etkilenen bir alan yaratır, bu da nihai üründe kötü bir yüzey kalitesine neden olur [10, 11].

Titanyumun erime noktası çok yüksektir, bu da termal malzeme kaldırma metotlarının titanyumu işleyebilmek için yüksek enerji vermesi gerektiğini gösterir [11]. Bu metotların en yaygın örneği Lazer Işını ile işlemedir [12]. Yoğun ısı malzemenin mikro yapısını etkilemektedir. Lazer kesim aynı zamanda işlenen malzemede ısıdan etkilenmiş bir alan yaratır. Titanyum ve alaşımlarının ince işlemleri için kullanabilirken büyük alanlarda işleme pratik değildir. Ayrıca lazerin güvenlik açısından kısıtı vardır [13].

Ultrasonik işleme metodu, takım ucunun ultrasonik frekansla iş parçasının çok yakınında titreşimi ile malzemenin işlenmesini esas alır. Malzeme mikro-yontma şeklinde işlenir. Isıdan etkinleme söz konusu değildir fakat bu metot da takım ucu çabuk bozulur bu da maliyeti oldukça arttırmaktadır.

Hidrojet kesme (WJC), metallerde veya kırılğan malzemelerde delik açmak için kullanılan yüksek basınç ve yüksek hızlı hidro jetten yararlanan bir metottur. Püskürtücünün çapı 1.2 mm ile 0.5 mm arası değişir. Su, kazıyıcı parçacıklar içerip, kesme kuvvetini azaltabilir [10].

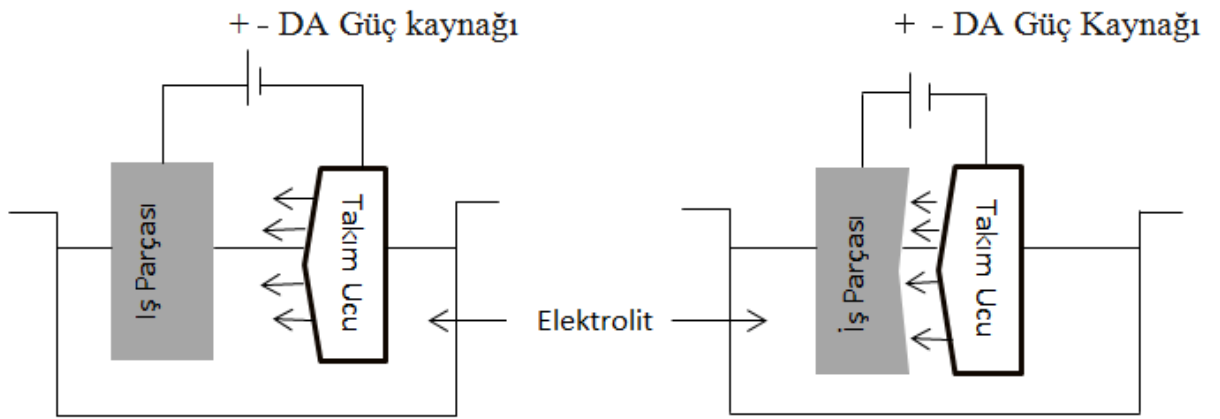
Titanyumun işlenmesinde kullanılan bir diğer geleneksel olmayan yöntem elektrokimyasal işlemedir [10]. Ti6Al4V alaşımının EEI ile EKI yöntemleri ile işlenmesini kıyaslayan çalışmalar EKI yönteminde daha yüksek malzeme kaldırma hızlarına ulaşıldığını ve maliyet açısından daha uygun olduğunu göstermektedir [12].

3. ELEKTROKİMYASAL İŞLEME

Elektrokimyasal işleme, kimyasal reaksiyonlar neticesinde anodik kutuptaki iş parçasının yüzeyinden metal atomlarının katodik kutuptaki takım üzerinden geçirilen doğru akım ile parçalanarak iyon forma dönüştürülmesi ve bu iyonların elektrolit çözeltisi yardımıyla metal iyonu şeklinde işleme bölgesinden uzaklaştırılması şeklinde tanımlanan alışılmışın dışında bir işleme yöntemidir [14, 15]. İşleme kalitesini ve malzeme kaldırma hızını etkileyen parametreler; akım yoğunluğu, elektrolit çeşidi, derişimi, sıcaklığı ve akış hızı, darbe frekans süreleri, takım ucu ve iş parçası arasındaki mesafedir [22]. EKI'nın bir çeşidi olan daha çok folyoların veya ince filmlerin işlenmesinde uygulanan elektrokimyasal mikroişlemede ise yüzey kinetiği ve hidrodinamiği oldukça önemlidir [23]. Elektrokimyasal işlemeden beklenen, iyi bir yüzey kalitesi ve yüksek malzeme kaldırma

hızıdır. Kaldırma hızı ne kadar yüksekse, seri üretimler o kadar hızlı olur, bu da işletme maliyetlerine olumlu yönde yansımaktadır [12, 13].

Takımın iletken olması gerekir [23]. Ayrıca istenen şeklin verilebilmesi için kolay işlenebilir bir malzeme olması önemlidir [24]. Bu nedenle bu özelliklere sahip, en çok tercih edilen takım ucu malzemeleri bakır, pirinç, titanyum ve paslanmaz çeliktir. Takımın şeklinin doğruluğu direkt iş parçasının işlenmesinin doğruluğunu etkilemektedir başka bir deyişle iş parçası işleme sonrasında takım ucunun şeklini almaktadır [15, 16].



Şekil 3-1. Elektrokimyasal işlem Şeması

Elektrokimyasal işlemenin verimliliği incelenirken yararlanılan en önemli kriterlerden biri Malzeme kaldırma hızıdır (MKH). EKI’de malzemenin kaldırılması, iş parçasının atomik çözünmesi ile gerçekleşir. Elektrokimyasal çözünme Faraday kanunlarıyla açıklanmaktadır [13, 14].

Faraday’ın birinci yasası; “Bir elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde çözünen madde miktarı elektrik miktarı ile orantılıdır” der. Bu şu şekilde gösterilmektedir [16];

$$m \propto Q \quad (3.1)$$

m; çözünen malzeme miktarı

Q; Geçen akım miktarı

Faraday’ın ikinci yasası ise; “Elektrotta serbest kalan madde miktarı, elektrokimyasal eşdeğerliliğiyle (ECE) ve bu maddenin eşdeğer ağırlığıyla doğru orantılıdır.” der.

$$m \propto ECE \propto \frac{A}{v} \quad (3.2)$$

$$\text{Yani, } m \propto \frac{QA}{v} \quad (3.3)$$

Burada A; atomik ağırlık, v; valans, F; Faraday sabiti: 96500 coulombs I: Akım p: malzemenin yoğunluğunu ifade eder.

$$m: \frac{ItA}{Fv} \quad (3.4)$$

$$MKH = \frac{m}{t\rho} = \frac{IA}{F\rho v} \quad (3.5)$$

Formülasyonu bize malzeme kaldırma hızını verecektir.

Elektrokimyasal işleme prensibini anlamak için birçok alanı bir arada düşünmek gerekir, bunlar kısaca elektrik alanı, yüzey tepkimeleri, akışkanlar mekaniği, ısı transferi, katodun geometrik yapısıdır [19].

Son yıllarda işlenmesi çok zor olan alaşımlar geliştirilmiştir [18]. EKI ilk olarak bu alaşımların işlenmesi için geliştirilmesine rağmen, diğer metaller de kullanım amacına bağlı olarak bu yöntemle işlenmektedir [14].

EKI'nin kullanıldığı alanlara bakıldığında, uzay havacılık ve savunma sektörü gibi özel alanlarda kullanıldığı görülmektedir. Sert metallerin, iş parçasının mekanik özelliklerine bakılmaksızın işlenebildiği için EKI yaygın olarak üretim endüstrilerinde kullanılır. Ayrıca işlenmesi zor, ince parçaları olan malzemelerin işlenmesinde ve karmaşık geometrili uygulamalarda da kullanılmaktadır.

Titanyum implantların biyolojik performansı, yüzey topografisine ve çeşitli yüzey parametrelerini içeren form doğruluğuna bağlıdır [15, 17]. Bu nedenle EKI işlediği iş parçalarında iyi bir yüzey kalitesi verdiği için, biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum implantlar için alternatif yöntemlerden biridir.

Elektrokimyasal işleme yönteminde elektrolit olarak nötral tuzlu su çözeltileri kullanıldığı için çevreye zararlı değildir. Özellikle seri üretimlerde işleme sırasında ayrılan metal iyonları ve bunların oluşturduğu metal bileşikleri canlı organizmalar için risk oluşturmaktadır [14]. Genellikle tuzlu sulardaki metal iyonlarının giderilmesi için kullanılan iyon değiştirme yöntemi elektrokimyasal işleme için uygun bir arıtma yöntemidir. Bu yöntemin yanı sıra kullanılan diğer yöntemler, sıvı ekstraksiyonu, çöktürme ve yüzdürmedir [45]. İyon değiştirme yönteminde polimer bazlı sentetik reçinelerin yanı sıra zeolit gibi doğal iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bu konuda yapılan

çalışmalar, EKI tezgahlarında elektrolit çözeltilerinden metal iyonlarının yüksek verimlerde ayrılabilmesini göstermiştir [51]. EKI tezgahlarına eklenen iyon değiştirme yöntemine dayanan filtreleme sistemi ile elektrokimyasal işlemenin çevreye verdiği zararlar en aza indirilmektedir. Daha önce laboratuvarımızda EKİ tezgahında bakır malzeme işleme sırasında çıkan elektrolitin arıtımı ve geri dönüşümü için filtreleme, zeolit ve sentetik reçine ile iyon değiştirme aşamalarından oluşan bir sistem geliştirilmiştir [45,51].

3.1. Avantajları ve Dezavantajları:

- Avantajları:

1. İş parçasının işlenmesi fiziksel ve mekanik özelliklerinden bağımsızdır. İşlenmiş yüzey gerilimden uzaktır, takım aşınması yoktur [15] .
2. Aynı takımla çok sayıda parçanın işlenmesi mümkündür.
3. İş parçası sertliğinin, tokluğunun işleme üzerinde etkisi yoktur.
4. Üç boyutlu geometrilerin işlenmesi mümkündür.
5. İşlemde mekanik ve ısı etki olmadığından metalürjik özellikler değişmez.
6. Çapaksız işleme mümkündür.
7. Herhangi bir ek yüzey parlatma işlemine ihtiyaç yoktur.
8. Alışılmış yöntemlere göre yüksek işleme hızına sahiptir [14, 15].

- Dezavantajları:

1. Elektrolitin ekipman üzerinde korozyon etkisi vardır.
2. İş parçası elektrik olarak iletken olmalıdır [13].
3. Keskin köşelerin işlenmesi mümkün değildir.
4. Takım maliyetinin fazla olması nedeniyle büyük kafa üretimlerinde tercih edilir [16].

3.2. Elektrolit seçimi

Elektrolitin elektrokimyasal işlemedeki temel fonksiyonları;

- Takım ve iş parçası arasındaki akım geçişini sağlar.
- İşleme sırasında açığa çıkan ürünleri ve işleme bölgesindeki diğer çözünmeyen bileşenleri ortamdan uzaklaştırır.

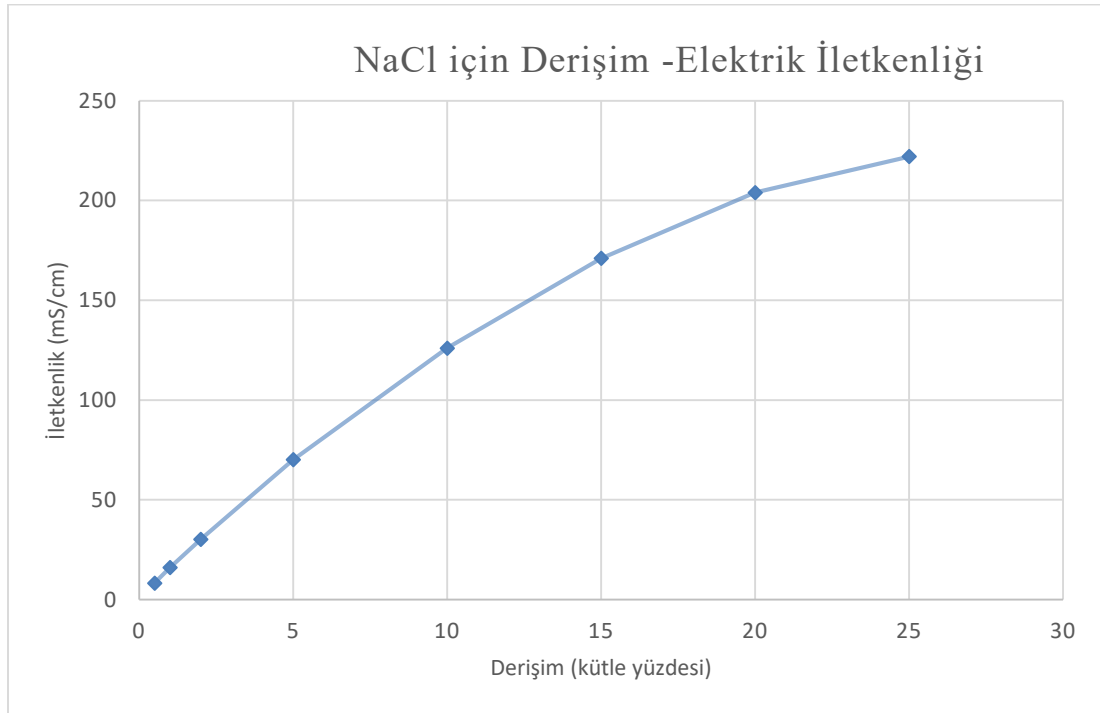
- EKI sırasında üretilen ısıyı dağıtır.

Elektrolitin sahip olması gereken temel özellikler;

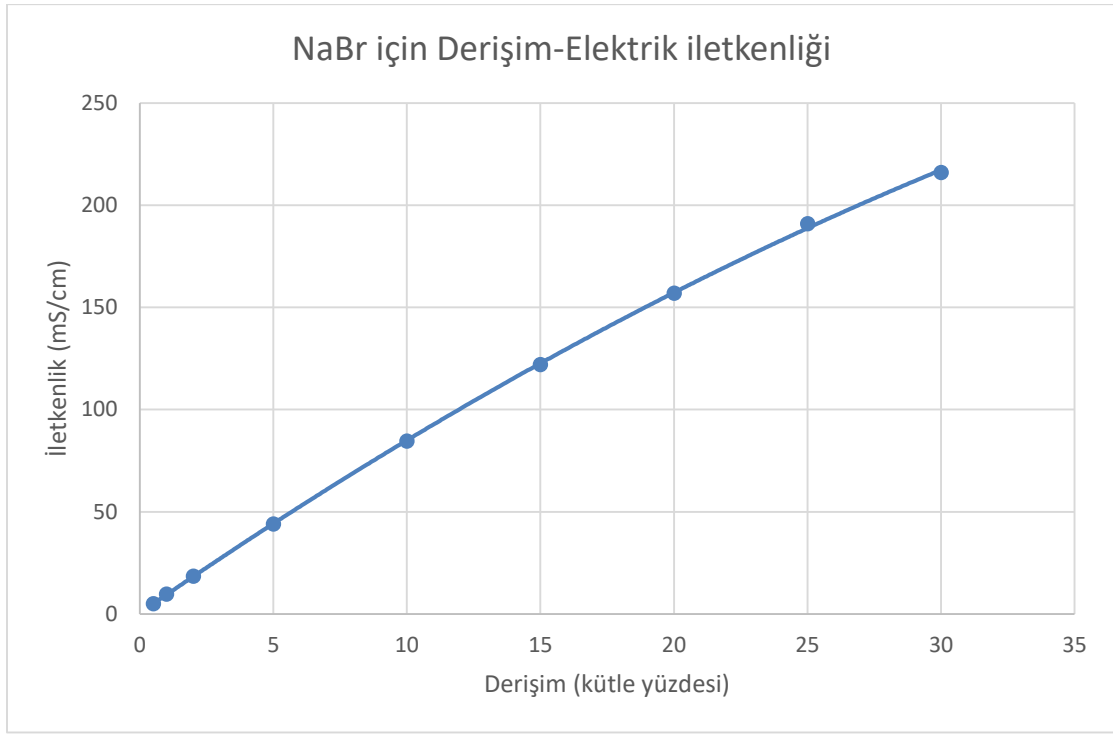
- Elektrik iletkenliği,
- Toksik madde içermemesi ve kimyasal kararlılık,
- Düşük viskozite,
- Yüksek özgül ısıdır.

Yaygın olarak kullanılan elektrotlar sodyum klorür, sodyum bromür, sodyum nitrat, sodyum hidroksit, sodyum klorat, potasyum klorür ve sülfürik asittir, genellikle nötral bir tuz çözeltisi olması tercih edilir [16, 17].

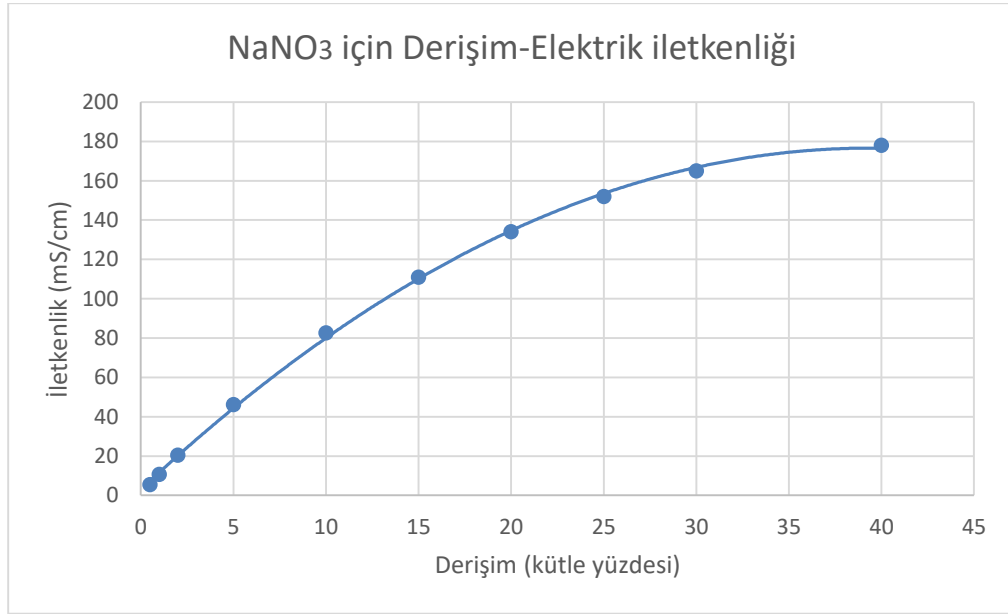
Bazı elektrolitlerin elektrik iletkenliklerinin derişime bağı olarak değışimi aşağıdaki grafiklerde gösterilmektedir [41] . Elektrik iletkenlikleri değerleri, CRC Handbook’da yer alan tablolardan alınmış ve grafikler üzerinde gösterilmiştir.



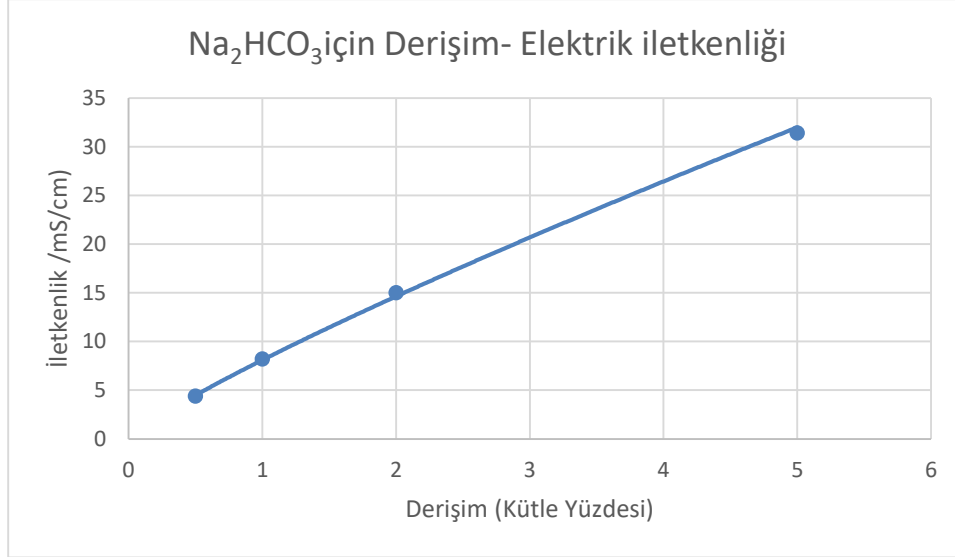
Şekil 3-2. NaCl'e ait Derişim-İletkenlik grafiğı



Şekil 3-3. NaBr'e ait Derişim-İletkenlik grafiği



Şekil 3-4. NaNO₃'e ait Derişim-İletkenlik grafiği



Şekil 3-5. Na₂HCO₃'e ait Derişim-İletkenlik grafiği

Çözünmüş tuz bulunan çözeltiler elektrik akımını iletebilen yüklü parçacıklarını çözeltiliye bırakırlar, bu şekilde elektriği iletirler [42]. Çözünmüş tuz miktarına bağlı olarak da iletkenlikleri artar. Yukarıdaki grafiklerden anlaşılabacağı gibi derişim arttıkça iletkenlik artmış fakat yüksek derişimlerdeki çözünme miktarındaki artışın azalmasına bağlı olarak eğimler doğrusallıklarını yitirmiştir. Elektrokimyasal işlemede yaygın olarak kullanılan elektrolitler içerisinde en iyi iletkenlik gösteren NaCl'dür.

3.3. Korozyon ve Korozyon Kinetiği

Korozyon, metalin çevresiyle girdiği elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozulması olarak tanımlanmaktadır [1]. En önemli korozyon çeşitleri; tekdüze yenim, galvanik korozyon, çukurcuk korozyon, alaşımsızlaştırma korozyonu, atmosferik korozyon, seçimli korozyon, taneler arası korozyon, erozyonlu korozyon, yorulmalı korozyon, stres korozyonu ve kavitasyondur [42].

Denge halindeki bir metalin yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının elektron değişim hızı birbirine eşittir. Bu durumda yükseltgenme ve indirgenme akım yoğunlukları da birbirine eşit olur. i_a (i_o) akım yoğunluğuna "denge akım yoğunluğu" adı verilir. Denge halinde ölçülen E_o potansiyeline de "denge potansiyeli" denir [24].

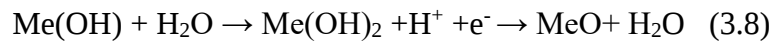
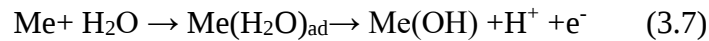
Eğer elektroda bir (i) dış akımı uygulanacak olursa, bu durumda $i_a = i_c$ eşitliği bozulur. Devreden geçen akım, ikisi arasındaki farka eşit olur [26]. Bu durumda elektrot potansiyeli de, hiç akım geçmediği (E_o) değerinden farklı bir (E_i) değerini alır. Akım geçerken elektrot potansiyelinde meydana gelen değişime "polarizasyon" denir. Polarizasyon sonucu elektrotlarda bir aşırı gerilim (η) meydana gelir [1].

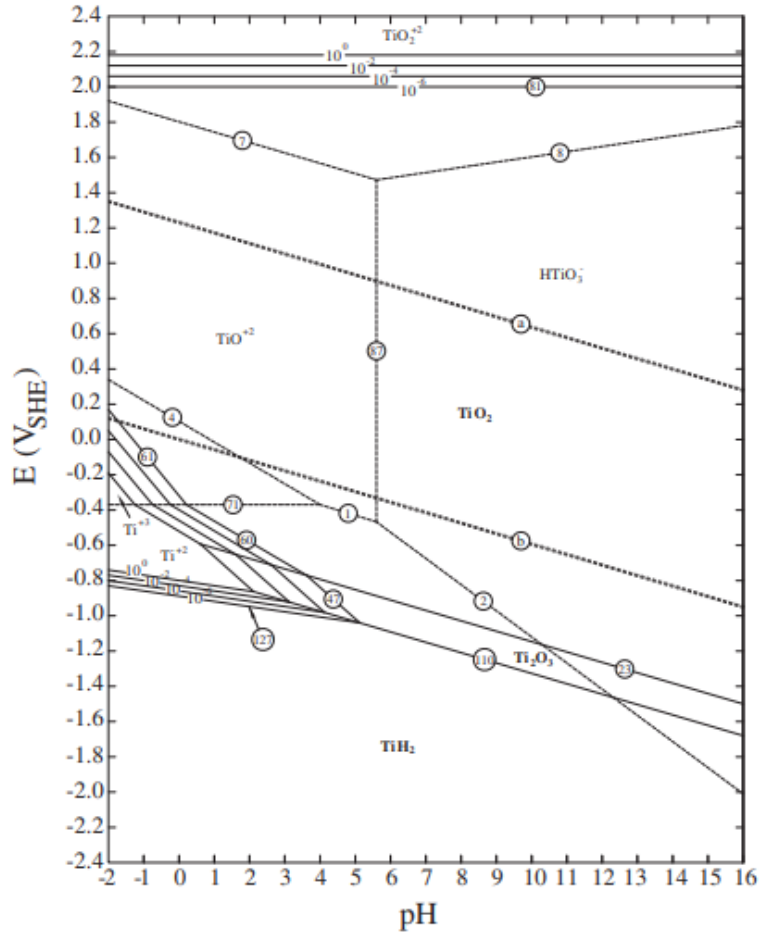
$$\eta = E_i - E_o \quad (3.6)$$

Burada, η : Aşırı gerilim, E_i : (i) akımı altında ölçülen elektrot potansiyeli, E_o : Akımsız (denge halinde) ölçülen elektrot potansiyelini ifade etmektedir.

Elektrotlarda yürüyen tepkimelerin hızının geçen akımdan daha küçük olması halinde polarizasyon meydana gelir. Anot ve katot polarizasyonları hücreden geçen akım yoğunluklarına bağlı olarak artar. Denge halinde bir korozyon potansiyeli (E_{cor}) ve buna karşılık gelen bir korozyon akımı (i_{cor}) oluşur.

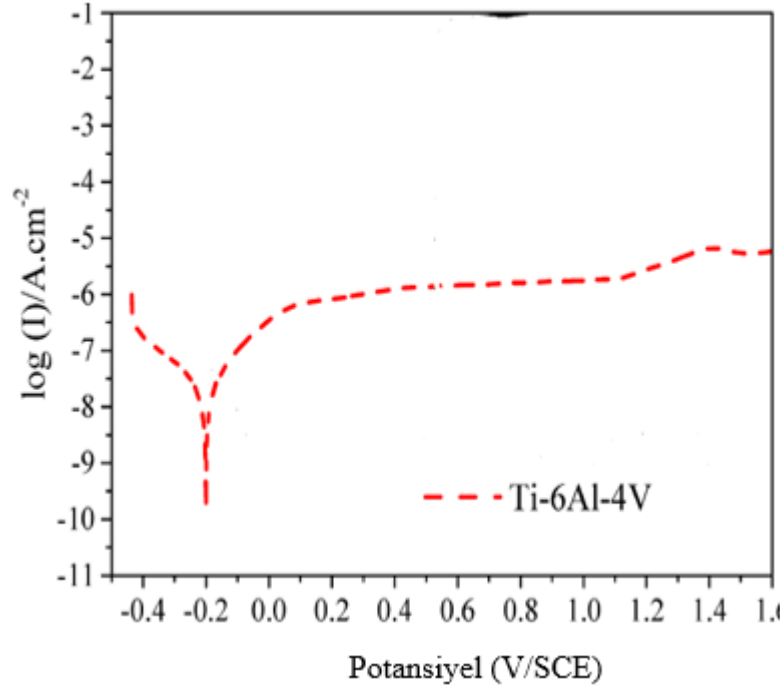
Titanyum gibi pasifleşme özelliği olan metallerin anodik olarak polarize edilmesiyle birlikte potansiyel anodik yönde arttıkça korozyon hızıda artar. Metalin korozyona uğradığı bu bölge aktif bölge olarak adlandırılmaktadır. Metal pasifleşme potansiyeli değerine ulaştığında ise korozyon hızında düşüş başlar. Korozyon hızının değişmediği bölge literatürde pasif bölge olarak adlandırılmaktadır [27]. Şekil 3.6’da gösterilen titanyumun Pourbaix diyagramından hangi koşullarda pasif kaldığı çıkarılmaktadır. Korozyona uğradığı bölge, pH 0-7 aralığı için -0,80 Voltun altındaki potansiyel değerlerini kapsamaktadır, pH arttıkça korozyona uğradığı bölge için voltaj değerleri -1,6 V’a kadar düşmüştür. Titanyum, bu bölge dışında titanyum oksit bileşikler oluşturarak korozyona karşı pasif hale gelmektedir. Oksijenden zengin su ortamında bulunan ve pasifleşme özelliği olan bir metalin pasivasyon mekanizmasının aşağıdaki gibi olması beklenir [14]:





Şekil 3-6 .25°C’de Ti-H₂O Pourbaix diyagramı [12]

Şekil 3-7’de çalışmada kullanılan Ti6Al4V alaşımının % 0,9 NaCl çözeltisi içerisindeki anodik ve katodik polarizasyon eğrisi görülmektedir. Grafikten E_{corr} değerinin 0,20 V/SCE olduğu i_{corr} değerinin ise grafiğin y ekseninde -7,81 log(I)’ya denk gelen $1,5 \times 10^{-8}$ A/cm² olduğu çıkarılmaktadır. Bu değerlerin üzerindeki bölgelerde Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde oluşan oksit film tabakasından dolayı korozyona karşı pasif kalmaktadır.



Şekil 3-7. Ti6Al4V alaşımının % 0,9 NaCl çözeltisi içerisindeki anodik ve katodik polarizasyon eğrisi [15]

3.3. Titanyum ve alaşımlarının elektrokimyasal yöntem ile işlenmesi

Yapılan çalışmalar, titanyumun elektrokimyasal yöntemle işlenmesinde, oyuklaşma ve düşük yüzey kalitesi gibi istenmeyen durumların oldukça sık meydana geldiğini göstermektedir [29,31]. Ayrıca malzeme yüzeyinde işleme esnasında korozyon direncinden kaynaklı bir pasivasyon filmi oluşmasının yanı sıra EKİ esnasında oluşan elektrolitik bileşikler genelde iş parçası yüzeyinde çözünmez yumaklar oluşturur [34]. Başka bir deyişle titanyum alaşımlarının EKİ ile işlenmesi sonucunda iyi bir yüzey kalitesi elde etmek zordur.

Titanyum ve alaşımları yükseltgeyici, nötral ve engellenmiş indirgen ortamlarda genel ve lokal saldırılara karşı mükemmel bir direnç sağlarken, hafif indirgen ortamlarda pasif kalır. Ayrıca titanyum, birçok proses akımlarında bulunan klorür ve diğer halojenlere karşı üstün bir direnç göstermesi ile bilinir. Elektrokimyasal işlemede titanyum alaşımının yüzeyinde kolayca titanyum oksit oluşur [30]. Titanyumun korozyon direnci ile birlikte oluşan bu oksit filmin kalınlığı arttıkça, yüzey pürüzlülüğü daha kötü olur [19]. Ancak oksit film kalınlığı yüksek aktivasyon kabiliyetine sahip halojen elektrolitlerin kullanılmasıyla azaltılabilir [21]. Sıklıkla kullanılan iyonların aktivasyon kabiliyeti sıralaması şöyledir: Br

$> \text{Cl} > \text{I} > \text{F} > \text{ClO}_3 > \text{NO}_3 > \text{SO}_4$ [26]. Fakat EKI tezgahlarının ekipmanları NaBr ve KBr elektrolitleri ile kolayca korozyona uğrar [22].

Elektrolitin etkisinin, elektrotun meydana çıkan anodik filmi çözme yeteneğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Bazı çözme kabiliyetine sahip elektrolitlerin diğerlerine kıyasla elektrik özellikleri cinsinden daha istenen değerler verdiği açıktır [18]. Çözme kabiliyetine sahip olmayan elektrolitler zayıf elektrik özellikleriyle daha ince filmler üretir. Fazla çözebilme kabiliyetine sahip elektrolitler ise zayıf yapışkan ya da yapışmayan filmler oluşturur.

Titanyumun flor içeren ortamlardaki korozyon davranışını inceleyen çalışmalar, 20 ppm'den fazla florür iyonu içeren çözeltilerin titanyumun üzerinde oluşan koruyucu filmi yıkacağı sonucuna ulaşmıştır [30, 31]. Diğer bir deyişle, flor iyonları titanyum dioksit tabakadan sağlanan titanyum iyonları ile Na_2TiF_6 gibi suda çözülebilen kompleks bileşikler oluşturabilir [32]. Ayrıca bu çalışmalarda 20 V üzerinde bir potansiyel fark uygulandığında titanyumun korozyona karşı olan direncinin düştüğü bulunmuştur [33].

Titanyum alaşımlarıyla gerçekleştirilen elektrokimyasal işleme çalışmaları aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Çizelge 3-1. Ti Alaşımlarıyla yapılan EKI Çalışmaları

Yazar	Makale	Titanyum Alaşımı	Kullanılan elektrolit ve elde edilen sonuçlar
N.S. Ou& X.L. Fang&Y.D.Zhang [41]	Enhancement of surface roughness in ECM of Ti6Al4V by pulsating electrolyte	Ti6Al4V	%10 NaNO ₃ + %10 NaCl MKH: 0,38-0,90 g/dk Yüzey Pürüzlülüğü: 0,53 - 3,7 µm
Chen Xuezheng, Xu Zhengyang [33]	Experimental research on ECM of titanium alloy Ti60 for a blisk	Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr	% 13 NaCl Yüzey pürüzlülüğü: 0,91 µm
Qu Ningsong, L. Wei, Z. Yongbin [20]	Wire ECM with axial electrolyte flushing for titanium alloy	TC1	% 2,5 NaNO ₃ % 2,5 NaCl 18 V
B. Bhattacharya, B. Doloi [25]	Surface characteristics of ECMed titanium work samples for biomedical applications	Ti6Al4V Ti	% 20 NaBr Akış hızı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığı bulunmuştur.
Roy F. Thornton [36]	ECM of a Titanium Article	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	NaBr NaBr+NaNO ₃ NaCl+NaF NaCl NaBr+NaNO ₃ en uygun karışım olarak bulunmuştur.
D. Clifton, A. R. Mount, D. J. Jardine, R. Roth [38]	ECM of gamma titanium aluminide intermetallics	Ti-45Al-2Mn-2Nb	% 20 NaCl % 31,4 NaClO ₄
Speidel, A., Mitchell-Smith, J., Walsh [34]	Electrolyte jet machining of titanium alloys using novel electrolyte solutions.	Ti6Al4V	1,5 M NaCl 0,50 M NaF
Xu Zhengyang, Liu Jia, Zhu Dong, Qu Ningsong, Wu Xiaolong [44]	Electrochemical machining of burn-resistant Ti40 alloy	Ti-25V-15Cr-0.2Si	% 8 NaCl +% 8 KBr Elektrolit sıcaklığı: 45 °C
Mitchell-Smith, J. Clare A.T. [40]	Electrochemical Jet Machining of Titanium: Overcoming Passivation Layers with Ultrasonic Assistance	Ti6Al4V	% 20 NaNO ₃ Ultrasonik destek ile oluşan oksit filmin kalınlığı %23 azaltılmıştır.

Çizelge 3-2. Ti Alaşımlarıyla yapılan EKI Çalışmaları (devamı)

Yazar	Makale	Titanyum Alaşımı	Kullanılan elektrolit ve elde edilen sonuçlar
J.Bannard [52]	On the ECM of some titanium alloys in bromide electrolytes	Ti-0.2 Fe-0.18O ₂ Ti-2.5Cu	4.0 M KBr 1 M KBr +1 M NaCl Yüzeyde oluşan çukurlaşmalar incelenmiştir.
F.Klocke, M.Zeis, S.Harst, A.Klink [22]	Modeling and Simulation of the ECM Material Removal Process for the Manufacture of Aero Engine Components	Ti6Al4V Inconel 718	Çalışmada yüzey reaksiyonları modellenmesi gerçekleştirilmiştir.
Sandip S. Anasane, B. Bhattacharyya [54]	Experimental investigation on suitability of electrolytes for electrochemical micromachining of titanium	Ti	NaBr - NaCl -EG karışımı ile en yüksek MKH elde edilmiştir. MKH: 0,104 mg/dk

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. İş Parçası

Sistemde iş parçası anot olarak görev yapar. Çalışma esnasında iş parçası olarak kullanılan Titanyum alaşımı (Ti6Al4V) ticari ismiyle Ti Grade 5'dir. ASTM B348 standardına uygundur. AKYAY Metal, Adana firmasından temin edilmiş olup firmadan alınan ve MKE Mühimmat Fabrikasına ait NITON marka portatif XRF Spektrometre ile doğrulanan kimyasal bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri aşağıdaki gibidir:

Çizelge 4-1. Ti6Al4V Kimyasal İçeriği

Bileşen	Ağırlıkça %
Aluminyum	5,5 - 6,75
Vanadyum	3,5 - 4,5
Karbon	0,10
Demir	0,40
Oksijen	0,20
Titanyum	89-91

33 HRC bir sertliğe sahiptir. Özkütlesi $4,43 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır. Kullanılan iş parçalarının ağırlığı ~18.5 gramdır. Çubuk şeklinde satın alınıp kestirilen parçalar kullanılmıştır. İş parçasının yüzeyi hava ile temasıyla dahi çabuk oksitlenebildiği için temiz bir yüzeyi işlemek amacıyla her işlemeden önce alüminyum oksit zımpara kağıdı ile temizlenmiştir.



Şekil 4-1. Ti6Al4V iş parçası

4.2. Elektrolit Çözeltisi

NaCl, NaBr, NaCl-NaNO₃, NaCl- Na₂HCO₃, NaF, NaCl-NaF halojen tuzlarının değişik derişimlerdeki karışımları ile hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Çözeltiler işleme için en iyi derişimin tespiti için 0,25- 1,5 M aralığında 0,25 M değişim oranıyla hazırlanmıştır. Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden sağlanan saf suyun direnç değeri 17,2 mega ohm/cm'dir. Kullanılan kimyasalların marka ve özelliği aşıaıda verilmektedir:

Çizelge 4-2. Çalışmada kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Marka	CAS- No	MA (g/mol)
NaCl	Merck KGaA	7647-14-5	58,44
NaBr	Merck KGaA	7647-15-6	102,89
NaNO ₃	Merck KGaA	7631-99-4	84,99
Na ₂ HCO ₃	Ticari	-	84,007
NaF	Merck KGaA	7681-49-4	41,98
HCl	Merck KGaA	7647-01-0	%37'lik çözelti

Sodyum florür, beyaz renkli, kokusuz ve toksik bir bileşiktir. Diş macunlarında ve ilaç etken maddesi olarak kullanımıyla diş plaklarının oluşumunu engeller. Toksik doz erişkin bir bireyde 5 mg/kg'dır [49]. Bu doğrultuda bir diş implantı malzemesi olan titanyumun flor ortamındaki korozyon davranışını inceleyen pek çok çalışma mevcuttur [29, 30].

Sodyum florürün 20°C'deki suda çözünürlüğü 4,06 g/100 ml'dir [31]. Bu miktar sodyum klorür için 35,9 g/100 ml'dir [39]. Bu nedenle çalışmada 20 °C'de hazırlanan elektrolit çözeltisinde 1 M'dan daha fazla NaF derişimine yer verilmemiştir.

4.3. Yüzey Pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğü yüzey kalitesinin göstergelerinden biri olarak düşünülür ve kısaca bir yüzeyin ideal form doğrultusundan sapma olarak tanımlanır [51]. Çalışmada yüzey pürüzlülüğü ölçümleri MKE Mühimmat Fabrikası Kalite Güvence Müdürlüğüne ait Şekil 4-2'de gösterilen yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazında yapılmıştır. Her ölçümden önce kalibrasyonu yapılmıştır. Parçaların işleme çapı, takım ucunun çapı olan 6 mm civarında olacağı için cihaz kısa alan ölçüm ayarına ayarlanmıştır. Aynı bölgeden üç kez ölçüm alınıp ortalamaları kayıt edilmiştir. Ölçümler, aritmetik ortalama pürüzlülük, Ra cinsinden yapılmıştır.

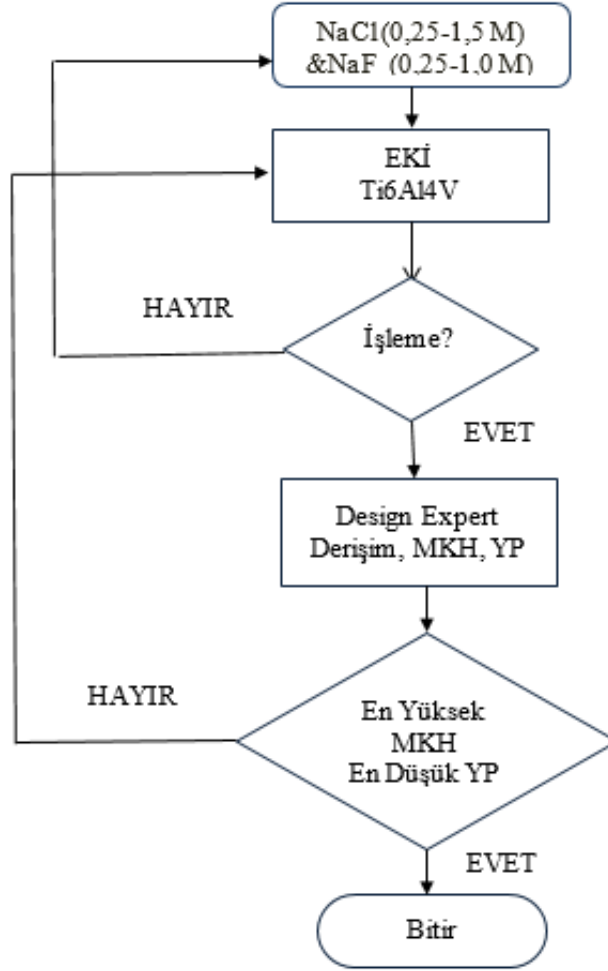


Şekil 4-2. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Cihazı

4.4. Tepki Yüzeyi Yöntemi

Yeterli seviyede deneysel veri elde ettikten sonra tepki yüzey yöntemini esas alan Design Expert version 11 yazılımına değerler girilerek sonuçlar analiz edilmiş, malzeme kaldırma hızını en yüksek, yüzey pürüzlülüğünü en düşük yapan sistem eniyilemesinin yapılması amaçlanmıştır. Programın verdiği değerler çevresinde deneylere devam edilerek veriler zenginleştirilmiş, en uygun sonuç için analizler tekrarlanmıştır.

Design Expert Method version 11 yazılımına tüm deneysel sonuçlar son kez girildikten sonra hem sistemin 2.0 M ve üzerindeki derişimlerde korozyona uğrama riski hem de yüksek NaCl derişimin yüzeyde oluşturduğu çukurlaşma nedeniyle program isterlerine NaCl derişimi 0,25-2,0 M aralığında girilmiştir. NaF, NaCl'ün Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakaların yıkılması ve işlemenin daha hızlı gerçekleşmesi için kullanılmıştır. 20°C'de suda çözünürlüğü 1,0 M altındadır ve yüksek derişimlerde toksik bir bileşiktir. Bu nedenle program isterlerine NaF derişimi 0,20-0,90 M aralığında girilmiştir. Response 1 Malzeme kaldırma hızıdır ve programdan bize en yüksek olabileceği değeri vermesini, Response 2 ise yüzey pürüzlülük değeridir ve programdan bu değeri en düşük yapacak koşulların verilmesi istenmiştir. Program sayesinde eşzamanlı girdilerle en uygun sonuçları daha az deney yaparak elde etmek mümkün kılınmıştır [59]. Design Expert Method kullanımının detayları Ek.A'da mevcuttur. Tepki yüzey yönteminin akış şeması Şekil 4-3'de verilmiştir.



Şekil 4-3. Tepki Yüzeyi Yöntemi Akış Şeması

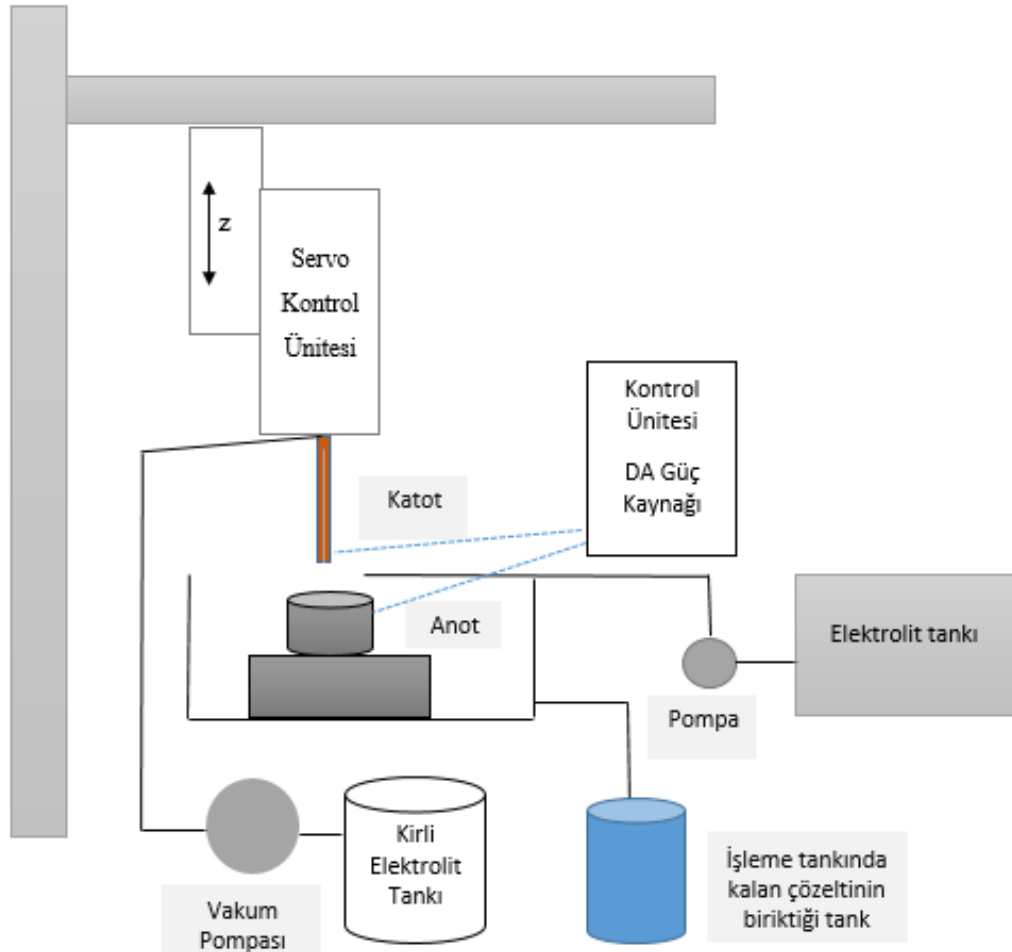
4.5. Elektrokimyasal İşleme Tezgahı

Çalışmada kullanılan elektrokimyasal işleme tezgahı prototipi Doç. Dr. Selis ÖNEL'in yürütücülüğünü yaptığı TC Sanayi ve Ticaret Bakanlığı tekno girişim sermaye desteği programı kapsamında G21.TGSD.2010 numaralı proje ile geliştirilmiştir. Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yer almaktadır.

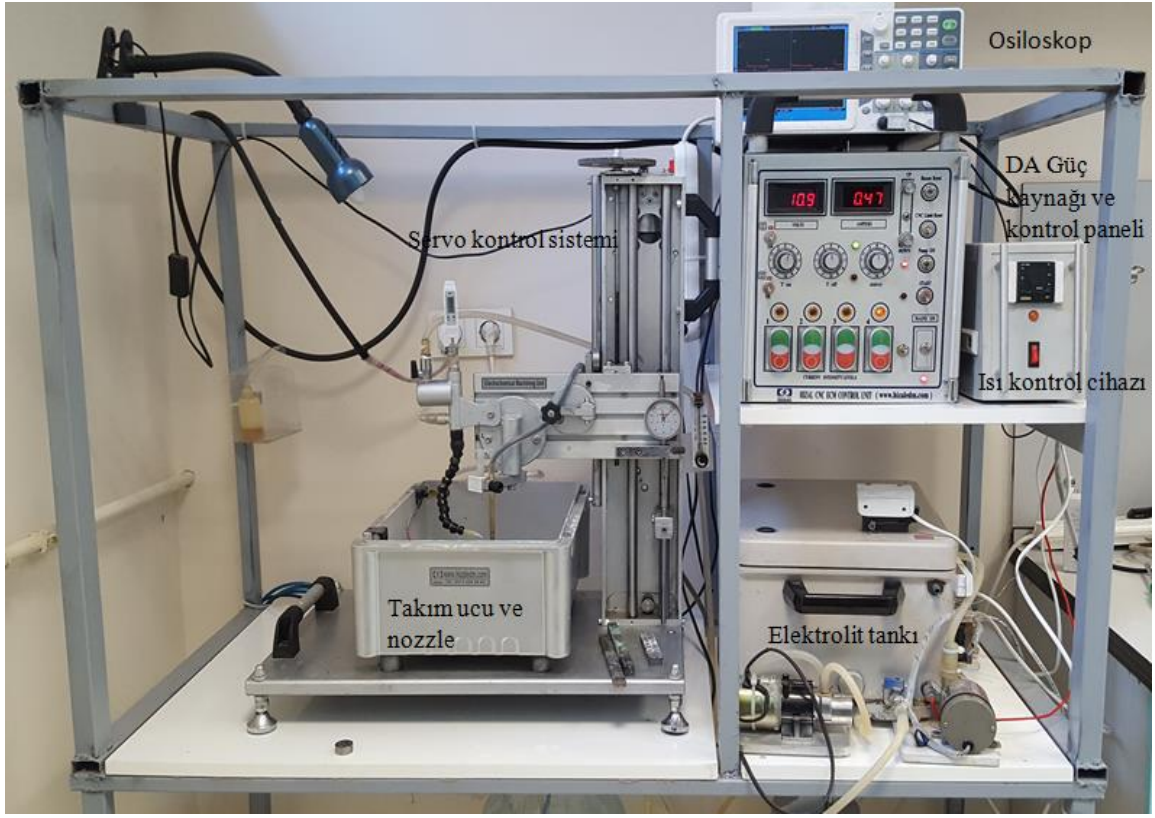
Servo motor tarafından sadece bir eksen (z eksen) hareketi sağlanan elektrokimyasal işleme tezgahı; 220 V, 50 Hz., 6 kVA giriş gücü özelliklerine sahip 5 V-20 V aralığında çalışan Doğru Akım (DA) Güç kaynağı ve HIZAL ECM kontrol ünitesi, Elektrolit Tankı ve sirkülasyon sistemi, 220 V'luk devir-daim pompası, PID Sıcaklık Kontrol Sistemi, İşleme sonrası kirlenmiş elektroliti vakumlama, arıtma ve geri çevrim Sistemi ve Won Smart DS5032E model Oskiloskop sisteminden oluşmaktadır. Üç boyutlu işlemler için CNC sistemi kullanımı için bir alt yapısı bulunmaktadır [14]. Elektrolitin yer aldığı tank ve işleminin yapıldığı tank 30x40x15 cm boyutlarındadır.

Servo motor kontrol ünitesi iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafeyi ayarlar. Takım ucunun z ekseninde hareketi akıma bağlı olarak ayarlanır. Bu mesafenin en uygun işleme aralığına getirilmesi, işleme hızını ve yüzey kalitesini etkilemektedir. İş parçası ve takım ucu arasında mesafe kalmaması halinde kısa devre oluşacaktır, bu durumda katot ve anot arasında akım geçmeyecek ve işleme olmayacaktır [24, 51].

Katot görevi gören takım bakır malzemeden yapılmıştır ve 6 mm çapındadır. Elektrolit tankından sisteme olan akışı devir daim pompası sağlamaktadır. Elektrolitin iş parçası ve takım ucu arasından geçişi esneyebilen bir nozzle ile sağlanmaktadır. Vakum pompası bakır katodun ortasındaki boşluktan iş parçası yüzeyinde işleme esnasında biriken metal bileşikler çekerek filtreleme kısmında muhafaza eder, işleme hızını ve kalitesini iyileştirmeye yardımcı olur.



Şekil 4-4. Elektrokimyasal İşleme Tezgağı Şematik Gösterimi



Şekil 4-5. Elektrokimyasal İşleme Tezgahı



Şekil 4-6. Vakum pompası ve kirli elektrolit toplama sistemi

4.6. Elektrokimyasal İşleme Tezgahının Çalıştırılması

Elektrokimyasal işleme tezgahının çalıştırılması öncelikle elektrolit tankına kullanılacak elektrolit çözeltisinin eklenmesi ile başlar. Devir daim pompası sistemde elektrolit akışını sağlar. Sistemin başlatılması ve kontrol ünitesinden servo kontrolün yönetilmesiyle iş parçası ve takım arasında elektrolit akışı başlar ve böylelikle işleme gerçekleştirilir. Sistemin detaylı kullanma talimatı Ek B’de mevcuttur.

Frekans, bir dalganın birim sürede kaç kere tekrarlandığının bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır [58], periyot ise frekansın matematiksel olarak tersidir ($F = 1/T$).

Ton akımın geçtiği süre iken Toff geçmediği süredir. Aynı zamanda Ton ve Toff toplamı (T) periyoda eşittir. Bu süreler EKI tezgahı kontrol panelindeki kademelerle değiştirilmiş önce Ton Toff’a göre arttırılmış, daha sonra tersi yapılmış ve sonuçlar gözlenmiştir.

Deneyler boyunca iş parçası ve kullanılan sodyum tuzlarının ağırlık ölçümleri KERN PCB marka maksimum kapasitesi 350 gram olan tartıda gerçekleştirilmiştir. İş parçası işleme öncesi ve sonrası tartılarak aradaki ağırlık farkından birim sürede gerçekleşen malzeme kaldırma miktarı hesaplanmıştır.

İletkenlik ve pH ölçümü ise AZ- pH/mV/cond/TDS 86505 model cihazda yapılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda öncelikle darbe frekans değerleri, akış hızı, elektrolit çözeltisinin sıcaklığı gibi parametreler sabit tutularak elektrolit ve derişimi değiştirilmiş, malzeme uzaklaşma hızı ve yüzeyde oluşan seramik tabakalar gözlenmiştir. NaCl, NaBr, NaCl-NaNO₃, NaCl-Na₂HCO₃, NaF ve NaCl-NaF karışımlarıyla gerçekleştirilen deneylerde akım ve voltaj değerleri, hazırlanan çözeltilerin iletkenlik ve pH değerleri kayıt altına alınmıştır. Her bir elektrolit ve her bir derişim için malzeme kaldırma hızındaki değişimleri gözlemleyebilmek adına uygun zaman aralığı olan 10'ar dakikalık 3'er set işleme gerçekleştirilmiştir. İşlemeye başlanan dakikalarda yüzeyde hızlı bir şekilde oluşan oksit tabakalardan dolayı daha düşük MKH elde edilmiş, daha sonraki dakikalarda sabitlenmiştir.

Ti6Al4V alaşımının elektrokimyasal işleme sonrasında yüzeyinde oluşan oksit filmi pasivize eden, daha iyi bir yüzey pürüzlülüğü ve malzeme kaldırma hızı veren karışım ve derişimi, tepki yüzeyi yöntemi temel alan sistemi eniyilemek için çok fazla deney yapmadan farklı parametrelerin en iyi kombinasyonunu bulmaya yardımcı olan Design Expert versiyon 11 yazılımı kullanılarak bulunduktan sonra ikinci aşamada sistemin eniyilemesini yapabilmek için iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe, elektrolit sıcaklığı ve pH'ı, akımın uygulama süreleri değiştirilerek sisteme olan etkileri incelenmiştir. Çalışmada frekans 80 Hz'dir.

5.1. Elektrolit olarak NaCl-NaF karışımı kullanılan çalışmalar

Elektrokimyasal işleme sırasında NaF elektrolit olarak kullanıldığında işleme olmamıştır, bunun nedeni florun zayıf iyonlaşma özelliğidir [26]. Elementlerin iyonlaşma enerjisi periyodik cetvelde yukarıdan aşağı gittikçe azaldığı bilinmektedir [42]. Bu durumda 7A grubundaki elementlerin iyonlaşma enerjileri sıralaması F>Cl>Br>I şeklinde olur. Çizelge 5.1'de görüleceği gibi NaF'ün NaCl ve NaBr'e kıyasla iletkenliği de oldukça düşüktür.

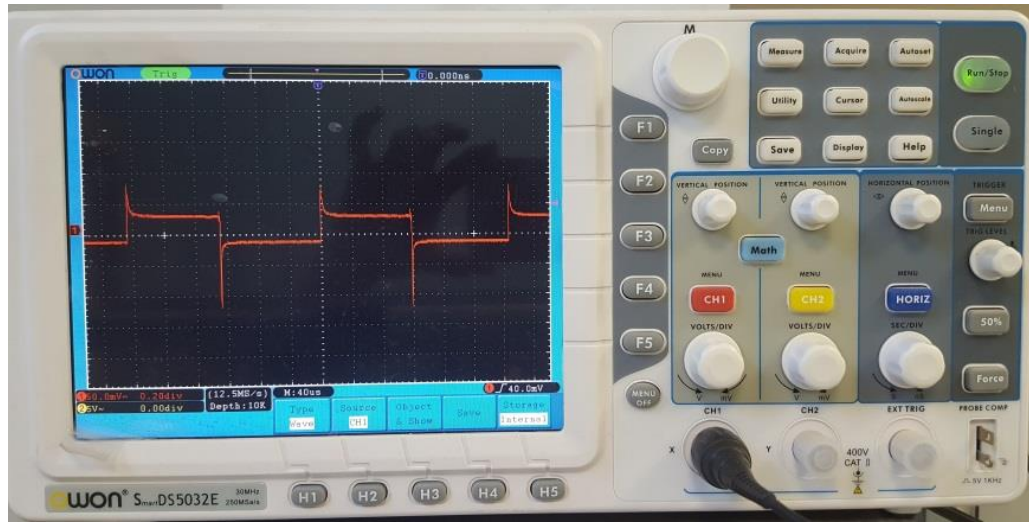
Çizelge 5-1. NaF için derişime karşı iletkenlik ölçüm sonuçları

Derişim (M)	İletkenlik (mS)
0,25	15,8
0,50	27,4
0,75	32,4
1,0	38,7

Sodyum florürün, NaCl ile birlikte kullanımı iletkenliğini arttırmış, çalışılan işleme parametrelerinde çözelti içinde iyonlaşma sağlanmıştır. NaF, Ti6Al4V alaşımı olan iş parçasının üzerinde oluşan oksit filmi yıkmaya yardımcı olmuş ve bu şekilde malzeme kaldırma hızını arttırmış, yüzey kalitesini iyileştirmiştir.

Çizelge 5-2. Çalışma Parametreleri

Parametre	Değer
Voltaj (V)	8-12
Elektrolit akış hızı (ml/dk)	100
İş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe (mm)	0,30-0,42
Elektrolit sıcaklığı (°C)	21-23
pH	6,7 – 6,9



Şekil 5-1. Çalışmada elde edilen kare dalga boyu

Çizelge 5-2’de görüldüğü gibi öncelikle diğer parametreler sabit tutularak elektrolit derişimleri değiştirilmiş ve malzeme kaldırma hızları ölçülmüştür. Sodyum klorürün sodyum florür ile karıştırılması ile elde edilen elektrolit çözeltisiyle yapılan deneylerde Ti6Al4V alaşımı üzerinde diğer tuzlarda görülen beyaz, siyah veya sarı renkli yüzeyde yapışık bir film tabakası gözlenmemiştir.

NaF’ün NaCl’e eklenmesi ile elde edilen sonuçlar aşağıdadır:

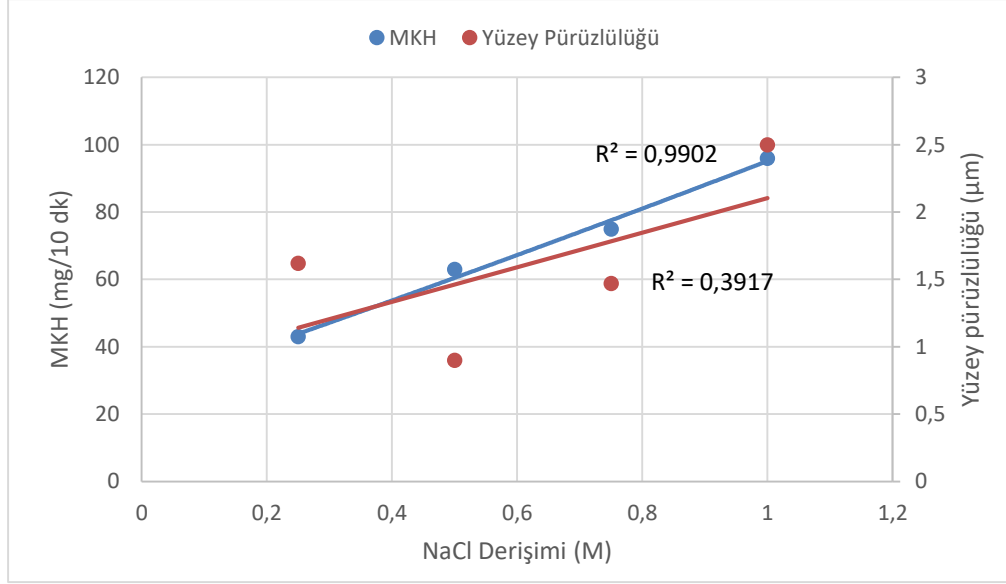
Çizelge 5-3. NaCl-NaF elektroliti ile elde edilen sonuçlar

Elektrolit	Elektrolit Derişimi (M)	Voltaj (V)	Akım (A)	pH	İletkenlik (mS)	MKH (mg /10 dk)	Yüzey Pürüzlülüğü (Ra) µm
NaCl NaF	0,25 0,25	14	0,65	6,80	35,8	43±2	1,62
NaCl NaF	0,25 0,50	17	00	6,90	41,5	0.1	*
NaCl NaF	0,48 0,42	12	1,9	6,90	57,2	88±3	0,64
NaCl NaF	0,50 0,25	14	0,95	6,80	51,0	62±2	0,90
NaCl NaF	0,50 0,30	12	1,80	6,80	53,2	85±3	0,85
NaCl NaF	0,50 0,40	13	1,60	6,80	58,8	78±2	0,95
NaCl NaF	0,50 0,50	14	0,95	6,80	58,5	76±4	0,72
NaCl NaF	0,60 0,50	13	1,30	6,70	59,7	85±3	1,23
NaCl NaF	0,75 0,25	11	0,75	6,90	62,9	75±4	1,47
NaCl NaF	0,75 0,50	12	0,80	6,90	69,3	84±3	1,11
NaCl NaF	0,75 0,75	12	2,0	6,90	77,0	91±5	0,95
NaCl NaF	0,98 0,43	10	1,30	6,70	80,4	58±4	1,36
NaCl NaF	1,0 0,25	13	1,50	6,70	77,1	96±4	2,42
NaCl NaF	1,0 0,50	13	1,30	6,80	81,2	78±3	2,0
NaCl NaF	1,0 0,75	12	1,50	6,80	83,2	92±3	1,23
NaCl NaF	1,0 1,0	10	2,80	6,80	86,8	199±15	1,18
NaCl NaF	1,25 0,50	11	2,20	6,80	90,2	124±6	1,58
NaCl NaF	1,50 0,50	11	2,30	6,70	94,7	191±4	2,50

* İşleme olmamıştır.

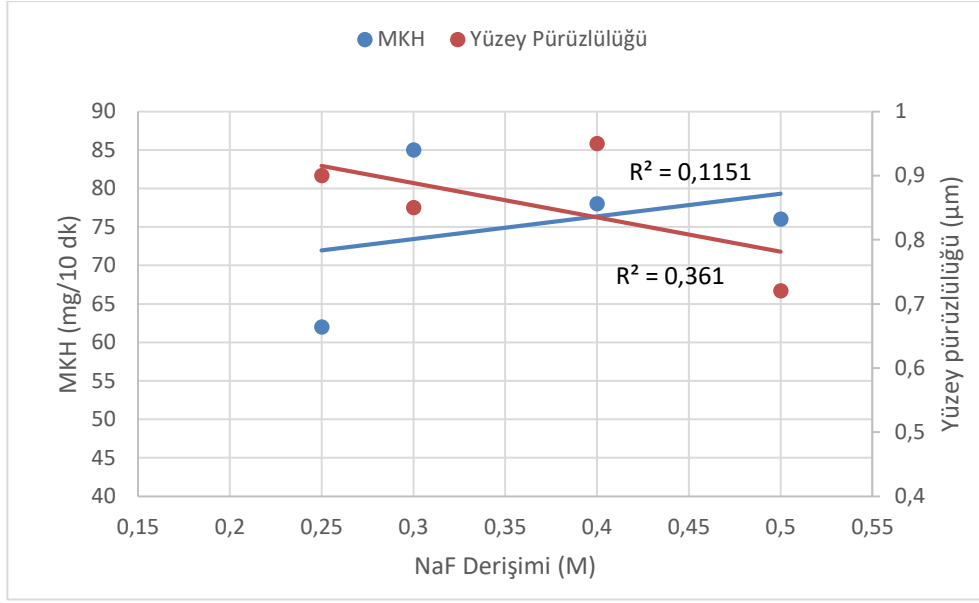
NaCl-NaF karışımının iletkenlik değerleri Çizelge 5.3’de görüldüğü gibi bileşenlerin derişimiyle birlikte artmıştır. Sodyum klorür ve sodyum bromürle yapılan işleme çalışmalarında iletkenlik arttıkça malzeme kaldırma hızı doğrusal olarak artmıştır fakat

NaCl ve NaF karışımında malzeme kaldırma hızı sadece iletkenlikten değil, NaCl/NaF oranından da etkilenmiştir. Şekil 5.2’de NaF derişimi sabitken değişen NaCl derişiminin MKH ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi incelenmiştir. NaCl miktarı arttıkça MKH doğrusal olarak artmıştır fakat yüzey pürüzlülüğü üzerinde olumlu bir etki yaratmamıştır.



Şekil 5-2. NaF derişimi 0,25 M sabit iken NaCl derişime karşılık gelen MKH ve Yüzey Pürüzlülüğü grafiği

Şekil 5-3’de NaCl derişimi sabitken değişen NaF derişiminin MKH ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi incelenmiştir. Çözeltideki NaF miktarı arttıkça yüzey kalitesi iyileşmiştir; fakat hem yüzey pürüzlülüğünde hem de malzeme kaldırma hızında doğrusal bir etki yaratmamıştır. Bunun nedeni NaF’ün bu çözeltideki görevinin yüzeyde oluşmuş oksit film ile tepkimeye girerek suda çözünebilir bileşikler oluşturmak olmasıdır.



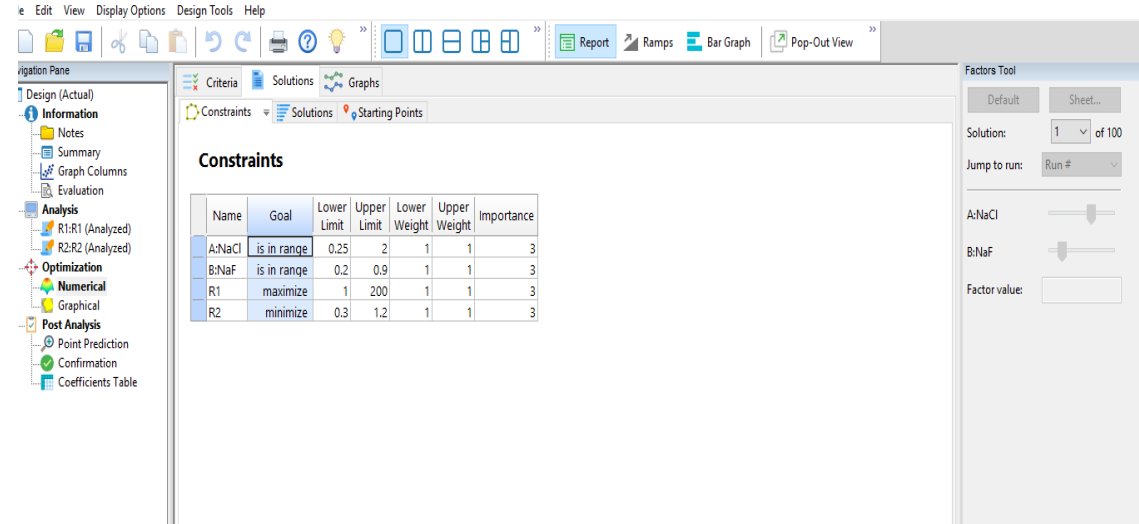
Şekil 5-3. NaF derişimi 0,50 M sabit iken NaF derişime karşılık gelen MKH ve Yüzey Pürüzlülüğü grafiğı

NaCl derişimi arttıkça iş parçası yüzeyinde atan kıvılcımlara bağılı olarak çukurlaşmış alanlar oluştuğı gözlenmiştir. EKI sırasında oluşan mikro kıvılcımların nedeni meydana gelen hidrojen gazı baloncuğı ve yüzeyde kalan atıkların olduğı düşünölmektedir [46]. Yüzeyde kıvılcım atması sonrası oluşan bu alanlar yüzey kalitesinin kötü görünmesine neden olmaktadır. Şekil 5.4’de aynı iş parçasında solda 0,75 M NaCl-0,75 M NaF ile işlenmiş yüzey, sağda ise 1,5 M NaCl-0,50 M NaF ile işlenmiş yüzey görölmektedir. Daha yüksek derişimdeki NaCl çözeltisi işleme alanı dışında da işlemeye neden olmuş, daha kötü bir işleme doğruluğına neden olmuştur.

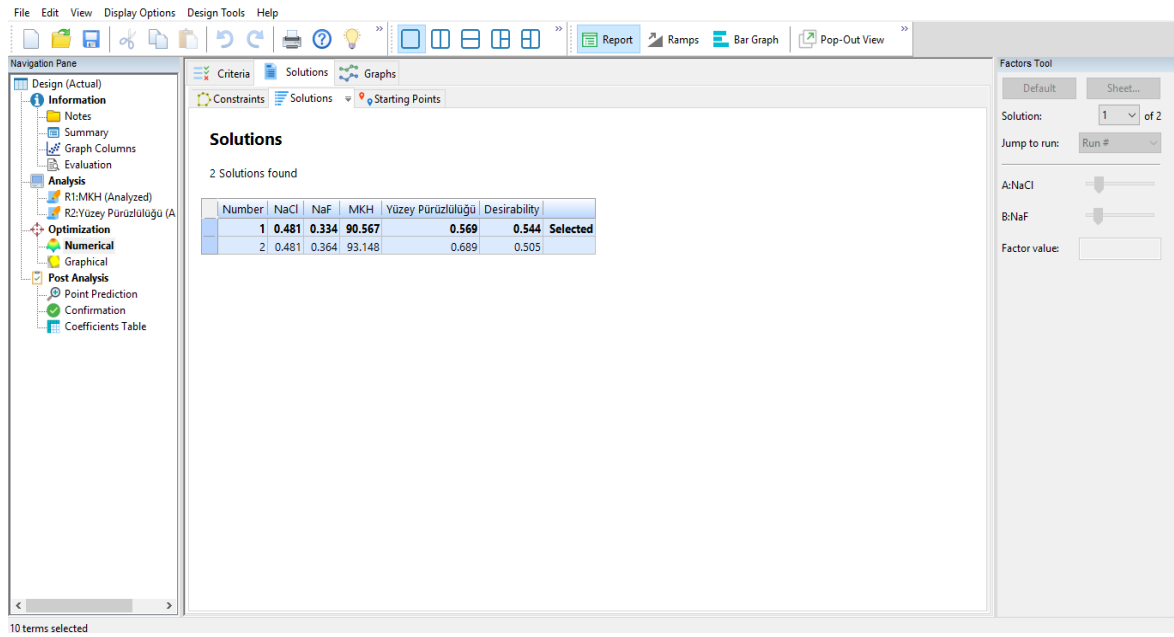


Şekil 5-4. Farklı NaCl-NaF derişimlerdeki elektrolitlerle işleme sonuçları

NaCl-NaF karışımından hazırlanan elektrolitle gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemin deneysel verileri Design Expert version 11 yazılımına girilmiş, Şekil 5-5’de görüldüğü gibi kullanılması istenen NaCl, NaF derişim aralığı ve malzeme kaldırma hızı - yüzey pürüzlülüğü isterleri yazılımda tanımlanmıştır.



Şekil 5-5. Design Expert yazılım girdileri



Şekil 5-6. Design Expert yazılım sonuçları

Şekil 5-6'da görüldüğü gibi program en uygun NaCl derişimini 0,481 bulurken, en uygun NaF derişimini 0,334 bulmuştur. Sonrasında tekrarlanan deneylerde bu derişimler için malzeme kaldırma hızı ortalama 88 mg/10 dk bulunurken, yüzey pürüzlülüğü ise en iyi değerlerinden olan 0,65 μm elde edilmiştir. Bu derişim değerleri için iletkenlik 53,6 mS ölçülmüştür.

Çalışma boyunca elde edilen en iyi yüzey kalitelerinden olan 0,65 μm yüzey pürüzlülüğü değeri Şekil 5.7'de görülmekte olan 0,48 M NaCl-0,34 M NaF karışımıyla işlenmiş iş parçasında elde edilmiştir.



Şekil 5-7. 0,48 M NaCl- 0,34 NaF karışımıyla işlenen iş parçası

Şekil 5.8'de işlenen alanın 5 kat büyütülmüş görüntüsünde bu alanda herhangi bir çukurlaşma veya oksit tabaka olmadığı görülmektedir.



Şekil 5-8. 0.48 M NaCl-0.34 M NaF karışımıyla elde edilen farklı bir iş parçası görüntüsü (x 5 optik büyütme)

5.1.1. İş parçası ve takım ucu aralığının sonuçlara etkisi

Bulunan elektrolit derişimleri sabit tutularak, iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe değıştirilmiş, malzeme kaldırma hızı ve işleme doğruluğuna olan etkisi gözlenmiştir. Bu deneylerde, iş parçası ve takım ucu arasında temas ve dolayısıyla kısa devre oluşturmayacak en az iş parçası- takım ucu aralığı 0,30 mm seçilmiştir. Titanyumun işlenmesi zor bir metal olduğu ve buna bağlı olarak 1,0 mm ve daha fazla iş parçası- takım ucu aralıklarında işleme hızının oldukça düştüğü gözlemlendiği için en fazla aralık ise 0,90 mm olarak seçilmiştir. 0,30 mm, 0,60 mm ve 0,90 mm iş parçası-takım ucu mesafe aralığında gerçekleştirilen deney sonuçları aşağıdadır:

Çizelge 5-4. İş parçası-takım ucu aralığının MKH'a olan etkisi

Aralık (mm)	Akım (A)	MKH (mg/10 dk)
0,30	1,2	88
0,60	0,9	72
0,90	0,7	55

Çizelge 5.4'de görüldüğü gibi iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe arttıkça akım yoğunluğu azalmakta ve bu azalışa bağlı olarak Faraday kanunlarına göre malzeme kaldırma hızı da azalmaktadır [14]. Daha öncede bahsedildiği üzere iş parçası işlenmesi sonucunda katodun negatif şeklini alır [17]. İş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe ne kadar azsa işleme doğruluğu o kadar fazladır [19]. Doğru bir işlemede takım ucunun çapı olan ~6 mm gelmesi gereken işleme çapı, iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe 0,60 mm olduğunda 7,60 mm, iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe 0,90 mm olduğunda ise 8,32 mm gelmiştir. Düşük iş parçası-takım ucu aralığında ise işlenen alan çapı Şekil 5.9'da görüldüğü gibi 6,19 mm'dir.



Şekil 5-9. İş parçası ve takım ucu aralığının 0,30 mm olduğu durumda ~6 mm olması gereken işleme alanı çapı



Şekil 5-10. İş parçası ve takım ucu aralığının 0,90 mm olduğu durumda ~6 mm olması gereken işleme alanı çapı

5.1.2. Elektrolit Sıcaklığının Elektrokimyasal İşleme Sonuçlarına Etkisi

0,48 M NaCl ve 0,35 M NaF karışımı elektrolit çözeltisi oda sıcaklığı 20 ° C, 35 ° C ve 50 ° C sıcaklıklara getirilerek elektrokimyasal işleme tekrarlanıp, sıcaklığın işleme hızı ve yüzey kalitesine etkisi gözlemlenmiştir.

Çizelge 5-5. Elektrolit Sıcaklığının MKH'a olan etkisi

Elektrolit sıcaklığı (°C)	İletkenlik (mS)	Akım (A)	MKH (mg/10 dk)
20	53,6	1,08	88,0
35	60,1	1,20	90,2
50	72,5	1,42	93,4

Sıcaklık artışı çözeltideki iyonların hızlarını artırır. Ayrıca molekülerin sıcaklıkla kolay ayrılmasına bağlı olarak çözeltideki iyon sayısı artar ve bu durum çözeltinin iletkenliğini artırır [56]. EKI'de iletkenlik arttıkça sistemden geçen akım artar ve malzeme kaldırma hızı artar. Şekil 5.10'da görüleceği üzere 50 °C sıcaklıkta iyi bir yüzey kalitesi elde edilmiştir; fakat işleme doğruluğu iyi değildir. Bunun nedeni yüksek derişimdeki NaCl'nin yarattığı kıvılcımla oluşan yüzey çukurlaşmalarıdır. Her ne kadar işlemenin hemen öncesinde iş parçası yüzeyi temizlense de NaCl varlığında hızlıca oksit tabaka meydana gelmektedir. Ti6Al4V alaşımlarının elektrokimyasal davranışı üzerine yapılan çalışmalar yüzeyde oluşan oksit filmin sıcaklıkla birlikte daha gözenekli bir yapıya sahip olacağı ve gözenekli bir oksit yapının daha rahat yıkılabileceğini göstermiştir [57], yüksek sıcaklıkta yüzey kalitesinin kısmen daha iyi olmasının nedeni de budur.



Şekil 5-11. 50 °C elektrolit sıcaklığı ile elde edilen Ti6Al4V işlemesi

5.1.3. Elektrolitin pH değerinin Elektrokimyasal işleme Sonuçlarına Etkisi

%20'lik HCl çözeltisinin eser miktarları çözeltiye eklenerek pH 3,5 ve pH 5 değerlerinde iki farklı çözelti hazırlanmış ve elektrokimyasal işlemeye olan etkileri gözlenmiştir.

Çizelge 5-6. pH değerlerinin MKH'a olan etkisi

pH değeri	İletkenlik (mS)	Akım (A)	Voltaj (V)	MKH (mg/10 dk)
3,5	47,7	0,88	8,5	68
5,0	52,7	0,90	8,5	82
6,8	53,6	1,1	9,5	88

Ti6Al4V alaşımının farklı ortamlardaki elektrokimyasal davranışını inceleyen çalışmalar, bu alaşımın korozyona karşı yüzeyde oluşturduğu oksit filmin asidik ve flor içeren ortamlarda daha gözenekli ve kolay yıkılabilir olduğu sonucunu ortaya koymuştur [46, 47]. Bu sebeple çalışmada elektrolit çözeltisi içerisinde HCl eklenmiştir. Fakat hidroklorik asidin çözeltideki varlığı pH'ı düşürmesinin yanı sıra iletkenliği de düşürmüştür. Bunun nedeni HCl asit çözeltisi içerisinde özellikle Na^+ iyonunun hareketliliğinin su çözeltisine kıyasla daha az olmasıdır. Malzeme kaldırma hızı azalmış, yüzey kalitesi nötral çözelti ile işlenen iş parçasına göre daha kötü olmuştur. İş parçası üzerinde hidrojen gazının yanı sıra klor gazı oluşmasına neden olmuş, bu da iş parçası üzerinde çukurlaşma ve renk dalgalanmalarına neden olmuştur [17].

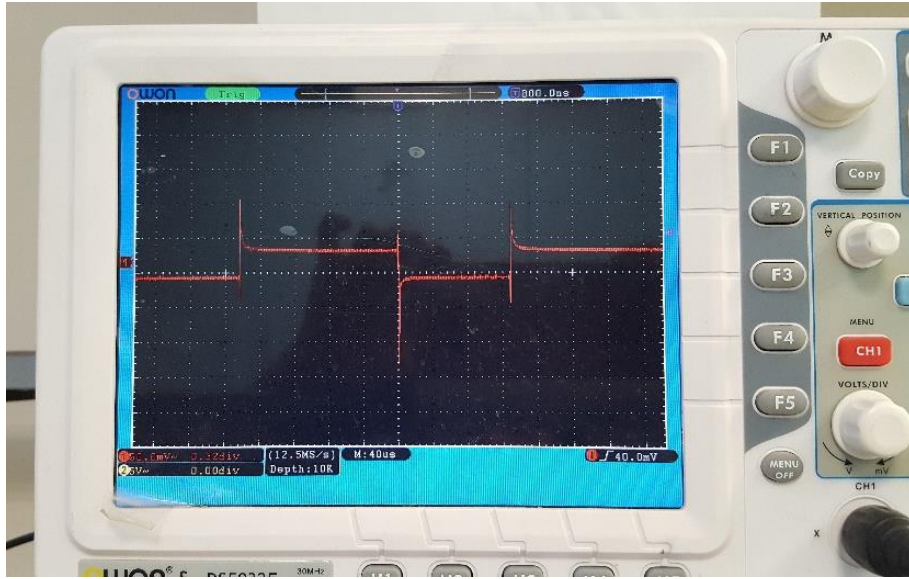


Şekil 5-12. pH 3,5 değerinde işlenen Ti6Al4V alaşımı görüntüsü (x2.5 optik büyütme)

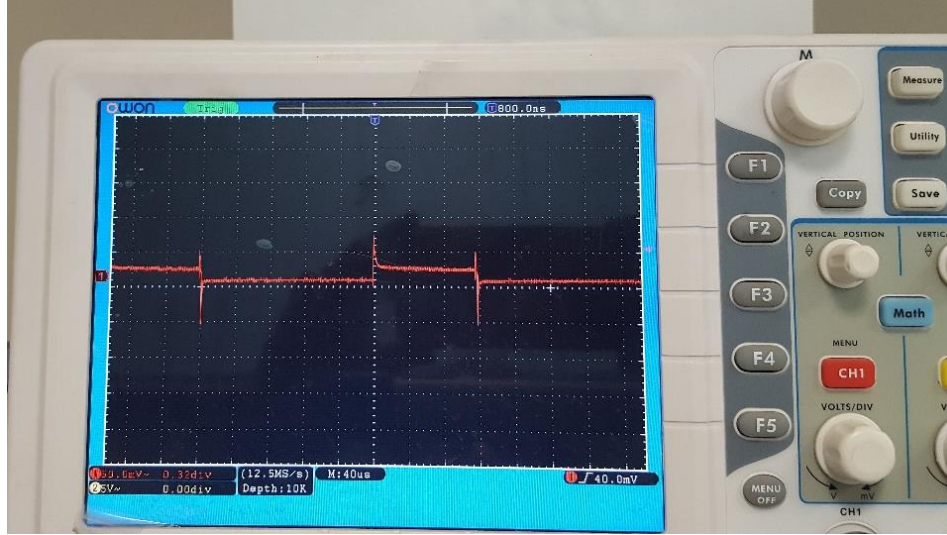


Şekil 5-13. pH 5 değerinde işlenen Ti6Al4V alaşımı görüntüsü

5.1.4. Akım Uygulama Frekansının Elektrokimyasal İşlemeye Etkileri



Şekil 5-14. Ton > Toff koşulu osiloskop görüntüsü



Şekil 5-15. Toff > Ton koşulu osiloskop görüntüsü

Çizelge 5-7. Ton/Toff oranlarının MKH'na olan Etkisi

Ton/Toff	Akım (A)	Voltaj (V)	MKH (mg/10dk)
5/1	1,3	13	94
5/3	1,3	10	93
1/1	1,1	9,5	88
3/5	0,7	10,5	85
1/5	0,5	6,5	70

* T (Ton + Toff) Periyot 12,5 ms'ye eşittir.

Ton-Toff değerlerinin değiştirilmesi uygulama süresinin değişmesine neden olur. Bununla birlikte elektrolitin içinde biriken iyon miktarına göre elektrolit iletkenliği ve geçen akım değişir. Geçen akımın değişmesi ise malzeme kaldırma hızının değişmesine neden olur. Akımın geçtiği süre uzayınca malzeme kaldırma hızı artmış olmasına rağmen, en iyi yüzey kalitesi Ton/Toff oranının “1” eşitliğinde elde edilmiştir. Elektrokimyasal işleme tezgahında Titanyum alaşımının işlenmesinde çalışılan elektrolit derişim değerlerinde 20 V üzerine çıkılamamıştır.



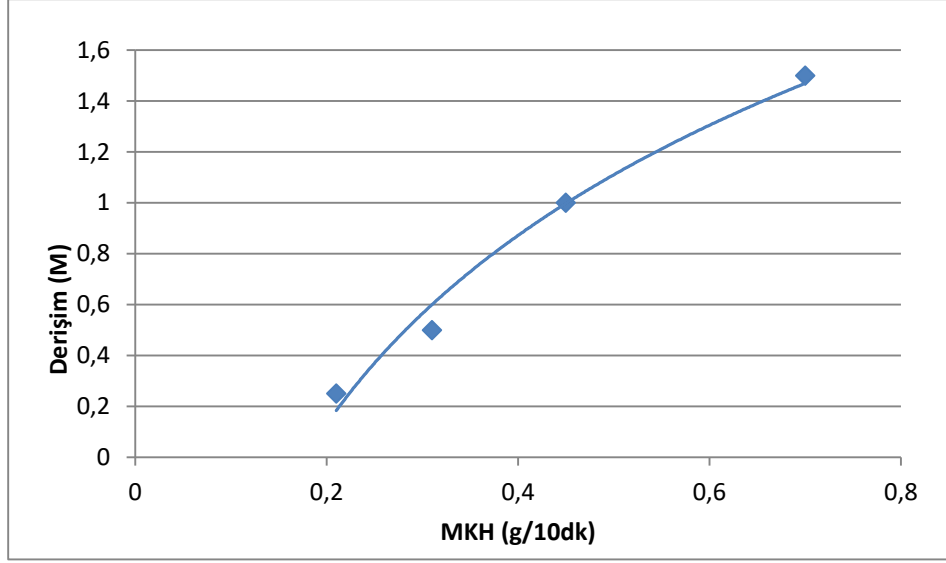
Şekil 5-16. Ton > Toff değerinde işleme sırasında elde edilen iş parçası

5.2. Elektrolit olarak NaCl kullanılan çalışmalar

Akış hızı 100 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. Ton/Toff oranı 1'e eşit ve sabit tutulmuştur. İş parçası ve takım arasındaki mesafe işleme boyunca 0,50 mm olarak sabit tutulmuştur. NaCl'ün sulu çözeltileri 0,25 M, 0,50 M, 1,0 M ve 1,5 M olmak üzere dört farklı derişim değerinde hazırlanmıştır. Elektrolit derişimi arttırıldıkça çözeltinin iletkenliğı de artmıştır.

Çizelge 5-8. NaCl ile yapılan deneylerin sonuçları

Elektrolit Derişimi (M)	Voltaj (V)	Akım (A)	pH	İletkenlik (mS)	MKH (mg/10 dk)
0,25	12	0,40	7,93	23,4	22±2
0,50	11	0,48	8,67	39,5	31±2
1,0	10	0,90	8,75	72,6	47±5
1,5	9	1,20	8,78	92,1	70±2



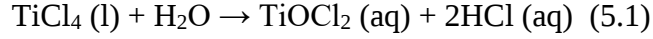
Şekil 5-17. NaCl için derişime karşılık gelen Malzeme Kaldırma Hızı

İletkenlik değeri oldukça yüksek olan NaCl'ün elektrolit olarak hazırlanan çözeltilerinin EKI sisteminde malzeme kaldırma hızı Şekil 5-17'de görüleceği gibi çözeltinin molaritesi arttıkça doğrusal olarak artmıştır çünkü çözeltideki NaCl miktarı arttıkça sistemden geçen akım miktarı artmıştır. NaCl iyi bir malzeme kaldırma hızı vermesine rağmen Şekil 5.18'de görüleceği gibi titanyum alaşımının yüzeyinde beyaz renkli seramik bir tabaka oluşturmuştur.



Şekil 5-18. NaCl ile işlenmiş Ti6Al4V alaşımı

Sodyum klorürle tekrarlanan işlemler sonrasında yüzeyde oluşan reaksiyonların kötü bir yüzey kalitesi meydana getirdiği, klor iyonunun tek başına titanyum iş parçasının yüzeyinde korozyona karşı oluşan pasif filmi yıkmak için yeterli olmadığı görülmüştür. İşleme ara yüzünde oluşan titanyum tetraklorür hidrolize olarak TiOCl_2 'yi meydana getirmiştir.



Devam eden hidrolizasyon reaksiyonlarıyla yüzeyde titanyum dioksit meydana gelmiştir.



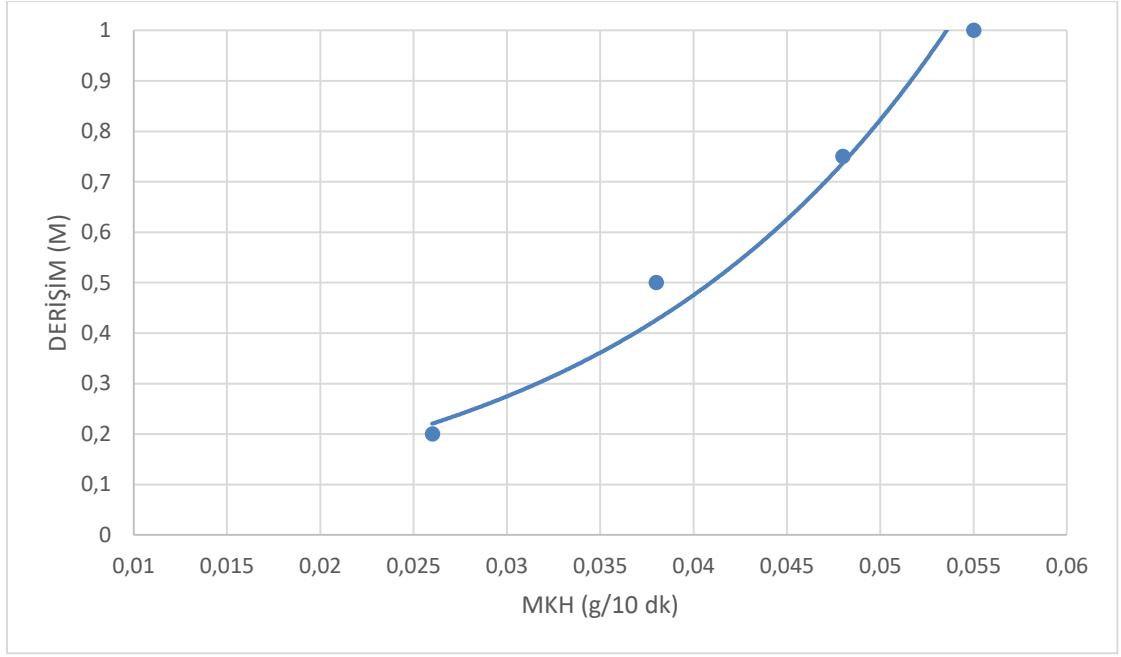
Titanyum dioksit suda çözünmeyen beyaz renkli kokusuz bir bileşiktir. Oluşan bu oksit film işlemeyi zorlaştırmıştır [13].

5.3. Elektrolit olarak NaBr kullanılan çalışmalar

Elektrolit akış hızı, dalga boyu, iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafeler bir önceki çalışmalarda olduğu gibi sabit ve aynı değerlerinde tutulmuş, sayısal olarak malzeme kaldırma hızı ve görsel muayene ile de yüzey kalitesi arasındaki fark her bir elektrolit çözeltisi için incelenmiştir. NaBr ile yapılan deneyler 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M ve 1,0 M sulu çözeltileri hazırlanarak icra edilmiştir.

Çizelge 5-9. NaBr ile yapılan deneylerin sonuçları

Elektrolit Derişimi (M)	Voltaj (V)	Akım (A)	pH	İletkenlik (mS)	MKH (mg/10 dk)
0,25	11	0,45	9,05	21,4	26 ±3
0,50	11	0,50	8,90	45,6	38±4
0,75	9	0,95	8,78	56,8	48±2
1,0	9	1,0	8,70	63,8	55±5



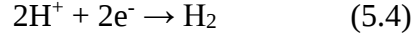
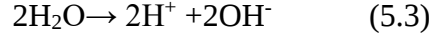
Şekil 5-19. NaBr için Derişime karşılık gelen MKH grafiği

NaBr elektroliti ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde çözeltideki NaBr miktarı arttıkça malzeme kaldırma hızının arttığı görülmektedir. Şekil 5-19 grafiğindeki üstel fonksiyon eğrisi ise bize NaBr derişimi yüksek derişimlere eriştiğinde malzeme kaldırma hızında bir değişiklik olmayacağını göstermiştir. Bunun nedeni yüzeyde oluşan hızlı reaksiyonlar sonucu meydana gelen seramik yüzeylerin işlemeyi güçleştirmesi olduğu düşünülmektedir [43, 44].



Şekil 5-20. NaBr ile işlenmiş Ti6Al4V yüzeyi

Ti6Al4V alaşımı NaBr'ün 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.0 M'lık sulu çözeltileriyle işlendiğinde yüzeyde Şekil 5.20'de görülen siyah renkli bir tabaka meydana gelmiştir. İşleme sırasında turuncu renkli bir bileşik gözlenmiş, fakat elektrolitin akışı ile yüzeyden temizlenmiştir. Bu bileşiğin TiBr₄ olduğu öngörülmüştür. Suyun varlığında hızlıca hidrojen ile reaksiyona giren bir bileşiktir ve hidrojenin varlığında mavi-siyah renkli TiBr₃ meydana getirir [42];



TiBr₃ suda çözünmeyen bir bileşiktir, bu nedenle Ti6Al4V'un elektrokimyasal işlemesi sırasında yüzeyde yapışık bir film oluşturmuş, hem işleme hızını hem de yüzey kalitesini olumsuz etkilemiştir.

5.4. Elektrolit olarak NaCl-NaNO₃ karışımı kullanılan çalışmalar

Çizelge 5-10 NaCl-NaNO₃ ile yapılan deneylerin sonuçları

Elektrolit Derişimi	Voltaj (V)	Akım (A)	pH	İletkenlik (mS)	MKH (mg/10 dk)
0,25 0,25	13	0,35	8,97	30,3	19 ±1
0,50 0,25	10	0,48	8,77	54,9	29 ±2
1,00 0,25	10	0,80	8,49	88,4	34 ±3

NaCl'ün elektrolit olarak kullanılmasının Ti6Al4V alaşımının üzerinde oksit film oluşturduğu gözlemlendikten sonra, iş parçamızın iyi bir işlemeye maruz kalması için sodyum klorür çözeltilisine aktivasyon kabiliyeti ve iletkenliği yüksek iyonlardan olan (NO₃⁻¹) eklenmiş fakat Şekil 5.21'de görüleceği gibi yüzeyde sarı renkli pasif oksit tabakasının oluştuğu gözlemlenmiştir. NaCl-NaNO₃ karışımı için elde edilen MKH sadece NaCl kullanılan çözeltiden daha azdır. Bu da oluşan kompleks oksit filmin bir göstergesidir.



Şekil 5-21. NaCl-NaNO₃ çözeltisiyle işlenmiş Ti6Al4V yüzeyi

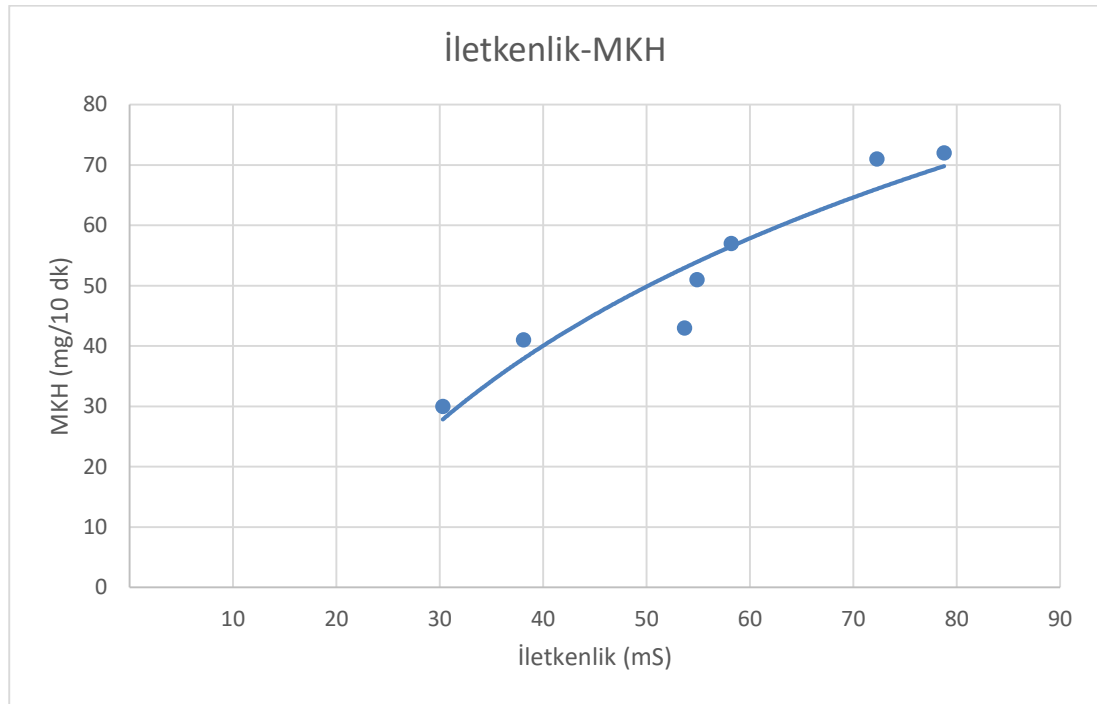
Nitrik asit ortamında Ti6Al4V yüzeyinde oluşan pasif tabakayı inceleyen çalışmalar bu tabakanın yüksek oranda TiO₂, az miktarlarda TiO, Ti₂O₃, TiN ve yüzey- çözelti arayüzünde Al₂O₃ içerdiği, vanadyum oksite rastlanmadığını göstermektedir [14]. Oluşan bu kompleks oksit tabakadan dolayı iyi bir sonuç elde edilememiştir.

5.5. Elektrolit olarak NaCl-NaHCO₃ karışımı kullanılan çalışmalar

Kabartma tozu olarak da bilinen sodyum bikarbonat, çözeltide pH ayarlayıcı olarak kullanır. Suda çözülebilen beyaz kristal yapıda bir bileşiktir [39]. Ti6Al4V biyomateryalinin çeşitli diş hekimliği ortamlarındaki korozyon davranışını inceleyen çalışmada korozyon hızının da ölçüsü olan i_{corr} değerleri incelendiğinde sodyum klorürün $1357,6 (\mu\text{A.cm}^{-2}) \times 10^{-3}$ iken sodyum bikarbonatın i_{corr} değerinin $61,43 (\mu\text{A.cm}^{-2}) \times 10^{-3}$ olduğu görülmüştür. Korozyon hızı değerleri ise NaCl için 938,9 mil/y iken NaCO₃ için 42,48 mil/y'dır. Bu da titanyum alaşımının sodyum karbonat çözeltisi içerisinde korozyona uğramasının daha zor olduğunu göstermektedir [15].

Çizelge 5-11. NaCl-NaHCO₃ ile yapılan deneylerin sonuçları

Elektrolit	Elektrolit Derişimi (M)	Voltaj (V)	Akım (A)	pH	İletkenlik (mS)	MKH (mg/10 dk)
NaCl NaHCO ₃	0,25 0,10	14	0,50	7,82	30,3	30±2
NaCl NaHCO ₃	0,25 0,25	14	0,90	7,83	38,1	41 ±4
NaCl NaHCO ₃	0,25 0,50	14	1,0	7,66	54,9	51±4
NaCl NaHCO ₃	0,50 0,50	15	0,60	7,53	53,7	43±2
NaCl NaHCO ₃	1,00 0,10	13	1,40	7,5	58,2	57±3
NaCl NaHCO ₃	1,0 M 0,25 M	13	1,60	7,42	72,3	71±2
NaCl NaHCO ₃	1,0 M 0,50 M	12	2,10	7,35	78,8	72±3



Şekil 5-22. NaCl-NaHCO₃ için İletkenlik-MKH grafiği

Çizelge 5.11’de gösterilen sonuçlar incelendiğinde sodyum bikarbonatın sodyum klorür çözeltisine eklenmesinin, malzeme kaldırma hızında bir artış sağladığı görülmektedir. Bunun bir nedeni çözeltinin iletkenliğin karbonat iyonu ile artması, diğer nedeni ise yüzeyde oluşan oksit filmin karbonatın içinde kısmen çözünmesidir. Şekil 5.22’de iletkenliğin artmasının malzeme kaldırma hızını arttırdığı görülmektedir. Şekil 5.23, NaCl-

NaHCO₃ karışımının elektrolit olarak kullanıldığı elektrokimyasal işlemede elde edilen iş parçası yüzeyini göstermektedir. Yüzeyde oksit film tabakasına rastlanmamış fakat buna rağmen istenilen yüzey kalitesi sağlanamamıştır.



Şekil 5-23. NaCl-NaHCO₃ çözeltisiyle işlenmiş Ti6Al4V yüzeyi

Farklı elektrolitler kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemlerde elde edilen en yüksek malzeme kaldırma hızları Çizelge 5-12’de özetlenmiştir. NaCl-NaF karışımlarıyla hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemlerde diğer elektrolit karışımlarına kıyasla daha yüksek malzeme kaldırma hızına ulaşılmıştır. En düşük malzeme kaldırma hızı ise NaCl-NaNO₃ karışımı ile hazırlanan elektrolit çözeltisi ile gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemlerde görülmüştür.

Çizelge 5-12. Farklı elektrolitlerle elde edilen en yüksek MKH değerleri

Elektrolit	Derişim (M)	İletkenlik (mS)	MKH	
			(mg/10 dk)	(cm ³ /10 dk)
NaCl	1,5	92,1	72	0,016
NaBr	1,0	63,8	60	0,013
NaCl NaNO ₃	1,0 0,25	88,4	37	0,008
NaCl NaHCO ₃	1,0 0,50	78,8	75	0,017
NaCl NaF	1,0 1,0	86,8	214	0,048

6. SONUÇLAR

Çalışmada yeni bir elektrokimyasal işleme tezgahında çalışma parametrelerinin özellikle elektrolit içeriği ve derişimi tespiti yapılarak Ti-6Al-4V alaşımı için eniyilemesi amaçlanmıştır. Titanyum, oksijene karşı sahip olduğu yüksek afiniteden dolayı hava ile temasında kolayca oksit film oluşturur. Korozyona karşı geliştirdiği oksit film her ne kadar titanyumu diğer metallere kıyasla üstün kılsa da elektrokimyasal işlemede malzeme kaldırma hızını azaltır ve titanyum malzemenin yüzeyinde oluşan oyuklaşma nedeniyle iyi bir yüzey kalitesi elde etmek zordur.

Elektrolit olarak NaCl kullanıldığında işleme ara yüzünde oluşan $TiCl_4$ hidrolize olarak $TiOCl_2$ 'yi meydana getirmiştir. $TiOCl_2$ 'nin su ortamında devam eden reaksiyonları ise TiO_2 'yi meydana getirmiş, yüzeyde yapışık beyaz renkli bir tabaka oluşturmuştur.

NaBr kullanıldığında ise işleme sırasında turuncu renkli $TiBr_4$ oluşturmuş devam eden reaksiyonlarında ise $TiBr_3$ meydana gelmiş ve iş parçası yüzeyinde oldukça yapışık siyah renkli bir tabaka oluşturmuştur. Malzeme kaldırma hızı da bu tabaka sebebi ile oldukça düşüktür.

NaCl ve $NaNO_3$ karışımıyla yapılan işlemlerde hem işleme yüzeyinde hem de iş parçasının geri kalan yüzeyinde sarı renkli bir tabaka meydana gelmiştir. Nitrat iyonu TiO , TiO_2 , TiO_3 ve Al_2O_3 oksitlerinden oluşan oldukça komplike bir oksit tabakası oluşturmuştur.

$NaHCO_3$ 'ın NaCl'e eklenmesi ile malzeme kaldırma hızı artmış, kısmen daha iyi bir yüzey kalitesi elde edilmiştir.

Sodyum florür, iyonlaşma özelliği zayıf bir bileşiktir, bu nedenle tek başına elektrokimyasal işleme sağlayamamıştır. NaF ile NaCl karışımının elektrolit çözeltisi olarak kullanılmasıyla işleme meydana gelmiş, yüzeyde bir oksit tabakasına rastlanmamıştır. Yüzeyde oluşan TiO_2 bileşiği ile flor iyonunun reaksiyona girmesi ile Na_2TiF_4 , TiF_4 gibi suda kolaylıkla çözülen bileşikler oluşmuş, böylelikle malzeme kaldırma hızı artmış ve yüzey kalitesi iyileştirilmiştir. Farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin sonuçlarına bakıldığında NaCl ve NaF derişimi ne kadar yakınsa o kadar iyi yüzey kalitesi elde edildiği görülmektedir. Bunun nedeni NaCl ile titanyumun arasında meydana gelen tepkimeler sonucu oluşan titanyum dioksit ile yeterli miktarda flor iyonunun tepkimeye girebilmesidir. Ayrıca çözeltideki NaCl miktarı arttıkça Ti6Al4V alaşımı üzerinde çukurlaşmaya neden olmuştur. Daha az deney yapılarak sistemi optimize eden tepki yüzey yöntemini esas alan Design Expert version 11 yazılımı kullanılarak

malzeme kaldırma hızını yüksek yaparken aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünün düşük olmasını sağlayan derişim değerleri NaCl için 0,48 M, NaF için 0,34 M bulunmuştur.

Bu derişim değerleri sabit tutularak iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe (0,30-0,60-0,90 mm) olarak değiştirilmiş, bu mesafe arttıkça akım değeri ve dolayısıyla malzeme kaldırma hızı azalmıştır. İşleme doğruluğu da bu mesafenin artmasıyla olumsuz etkilenmiştir. İşleme alanı çapının, katodun çapı olan 6 mm olması, işlemenin doğruluğunu gösterir. İş parçası ve takım ucu arasındaki mesafe 0,30 mm iken işlenen alanı çapı 6,19 mm, 0,60 mm iken 7,60 mm, 0,90 mm iken ise 8,32 mm'ye kadar çıkmıştır.

Elektrolit sıcaklığı 20 °C, 35 °C ve 50 °C'lere ayarlanarak sıcaklık arttıkça çözeltinin iletkenliğinin ve malzeme kaldırma hızının arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık 20 °C iken malzeme kaldırma hızı 88 mg/10 dk, 35 °C iken 90.3 mg/10 dk, 50 °C iken 93,4 mg/10 dk olarak ölçülmüştür. Sıcaklıktaki artışla birlikte yüzey kalitesinde iyileşme olmasına rağmen işleme doğruluğu gerilemiştir.

Elektrolit çözeltisine hidroklorik asit eklenerek çözelti pH'ı 3,5 ve 5 olarak değiştirilmiş, nötral çözeltiyle karşılaştırıldığında, kötü bir yüzey kalitesi verdiği görülmüştür.

Akımın geçtiği ve geçmediği süreler değiştirilerek bu sürelerin EKİ üzerinde yaptığı etki incelenmiş, (Ton>Toff) koşulunun malzeme kaldırma hızını az da olsa arttırmasına rağmen, yüzey kalitesi açısından Ton/Toff oranının 1 olmasının en uygunu olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sistem için en uygun şartların, 0,48 M NaCl-0,34 M NaF nötral çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı, Ton/Toff oranının 1 olduğu durumda elde edileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca iş parçası ve takım ucu arasındaki mesafenin 0,30- 0,50 mm aralığında olması işleme doğruluğu açısından önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] ASM International Handbook Committie, *Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, Ed.10 Section 2, **1990**.
- [2] Ezugwu, E. and Z. Wang, *Titanium alloys and their machinability—a review*. Journal of materials processing technology, 68(3): p. 262-274. **1997**.
- [3] Donachie, J., & M, J. Titanium – A Technical Guide. *ASM International 2nd Edition*, 55(11), 1023–1026. **2000**.
- [4] Rautray, T.R., R. Narayanan, and K.-H. Kim, *Ion implantation of titanium based biomaterials*. Progress in Materials Science, 56(8): p. 1137-1177. **2011**.
- [5] Leyens, C. and M. Peters, *Titanium and titanium alloys*.:Wiley Online Library. **2003**.
- [6] Subaşı, M., Karataş, Ç., Üniversitesi, G., Meslek Yüksekokulu, A., & Fakültesi, T.. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme. *Politeknik Dergisi Journal of Polytechnic Cilt Digital Object Identifier*, 15152(10), 87–103. **2012**.
- [7] Boeing firması, Titanyum yatırımları, [https:// www.boeing.com/features/innovation-quarterly/feb2018/feature-titanium.page](https://www.boeing.com/features/innovation-quarterly/feb2018/feature-titanium.page) (**Nisan, 2018**)
- [8] Peters, M., Hemptenmacher, J., Kumpfert, J., & Leyens, C. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In *Titanium and Titanium Alloys* (pp. 1–36). **2005**.
- [9] Ohkubo, C., Watanabe, I., Ford, J. P., Nakajima, H., Hosoi, T., & Okabe, T. The machinability of cast titanium and Ti-6Al-4V. *Biomaterials*, 21(4), 421–428. **2000**.
- [10] C.Ensarioğlu, M.C.Çakır, Titanyum ve alaşımlarının İşlenebilirlik Etüdü, *Makine Mühendisleri Odası Mühendis ve Makine Dergisi*, Sayı 546 p36-46, **2005**.
- [11] Ribeiro, M. V., Moreira, M. R. V., & Ferreira, J. R. Optimization of titanium alloy (6Al-4V) machining. In *Journal of Materials Processing Technology* (Vol. 143–144, pp. 458–463). **2003**.
- [12] Rebecca Jane Leese, *Electrochemical machining - new machining targets and adaptations with suitability for micromanufacturing*, Doctor of Philosophy, Department of Mechanical, Aerospace and Civil Engineering Brunel University, **2016**.
- [13] A. Haşçalık, U.Çaydaş, Electrical discharge machining of titanium alloy (Ti-6Al-4V), *Applied Surface Science* 253 9007-9016. **2007**.
- [14] ÖNEL, S. *Otomatik Kontrollü Elektrokimyasal İşlemenin (EKİ) İncelenmesi ve Uygulanması*. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University Cilt, 29(1), 1–8. **2014**.
- [15] Liens, A. Etiemble, A., Rivory, P., Balvay, S., Pelletier, J. M., Cardinal, S., Chevalier, J. On the potential of Bulk Metallic Glasses for dental implantology: Case study on Ti40Zr10Cu36Pd14. *Materials*, 11(2). **2008**.

- [16] Klocke, F. Zeis, M., Harst, S., Klink, A., Veselovac, Technological and Economical Comparision of Roughing Strategies via Milling, EDM and ECM for Titanium and Nickel based Blisks, *PROcedia CIRP* 2 98-101 **2012**.
- [17] Indian Institute of Technology Kharagpu, Nonconventioanl Machining Lesson 38 Electrochemical Machining Method, *version 2 ME* **2009**.
- [18] Lohrengel, M. M., Rataj, K. P., & Münninghoff, T. Electrochemical Machining—mechanisms of anodic dissolution. *Electrochimica Acta*, 201, 348–353. **2016**.
- [19] F.Han, W.Chen,W.Ying,J.Zhang, Effects of Polarization on Machining Accuracy in Pulse Electrochemical Machining,, *Procedia CIRP*, v68, p.493-498. **2018**.
- [20] G.Mayank, C.Fuchen, K.Masanori, Analysis of Reactions Determining Current Efficiency in Electrochemical Machining, *Procedia CIRP* 68 p 511-516. **2018**.
- [21] Qu, N., Fang, X., Li, W., Zeng, Y., & Zhu, D. Wire electrochemical machining with axial electrolyte flushing for titanium alloy. *Chinese Journal of Aeronautics*, 26(1), 224–229 **2013**.
- [22] K.P.a, R., D.a, Z., J.A.b, M., J.c, K., & A.d, D. S. New developments in electrochemical machining. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 48(2), 567–579. **1999**.
- [23] Klocke, F., Zeis, M., Harst, S., Klink, A., Veselovac, D., & Baumgärtner, M. *Modeling and simulation of the electrochemical machining (ECM) material removal process for the manufacture of aero engine components*. In *Procedia CIRP* (Vol. 8, pp. 265–270) **2013**.
- [24] Madore C, Landolt D, Electrochemical micromachining of controlled topographies on titanium for biological applications, *Micromech. Microeng* 7 270-275. **1997**.
- [25] A.Sudiarse, N. Latifah, Material Removal Rate on Electrochemical Machining of Brass, Stainless Steel and Aluminum using Brass Electrodes, *International Journal of Mining, Metallurgy&Mechanical Engineering Volume 1, Issue 1* 2320-4060, **2013**.
- [26] Shirish.D.Dhobe.B.Doloi.B.Bhattacharyya, *surface characteristics of ECMed titanium work samples for biomedical applications*. *Int J Adv Manuf Technol*. **2010**.
- [27] Tsipas, S. A., Gordo, E., & Jiménez-Morales, A.. Oxidation and corrosion protection by halide treatment of powder metallurgy Ti and Ti6Al4V alloy. *Corrosion Science*, 88, 263–274. **2014**.
- [28] <http://www.w3.gazi.edu.tr/~balbasi/BOLUM-6.pdf> **Mayis 2018**.
- [29] Cook, W. G., & Olive, R. P.. *Pourbaix diagrams for chromium aluminum and titanium extended to HighSubcritical and LowSupercritical Conditions* *Corrosion Science*, 58(0), 291–298. **2012**.
- [30] Badawy W., Ismail K.h, Stability of titanium and its passive films in acidic and neutral solutions-EIS Investigation, *Indian Journal of Chemical Technology*, **1995**.

- [31] Kumar, S., T.S. Narayanan, and S.S. Kumar, Influence of fluoride ion on the electrochemical behaviour of β -Ti alloy for dental implant application. *Corrosion Science*, 52(5): p. 1721-1727. **2010**.
- [32] Huang, H.-H., *Electrochemical impedance spectroscopy study of strained titanium in fluoride media*. *Electrochimica acta*, 47(13): p. 2311-2318, **2002**.
- [33] Schiff, N., Grosgeat, B., Lissac, M., & Dalard, F.. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*, 23(9), 1995–2002. **2002**.
- [34] Chen, X., et al., Experimental research on electrochemical machining of titanium alloy Ti60 for a blisk. *Chinese Journal of Aeronautics*, 29(1): p. 274-282, **2016**.
- [35] A.Speidel, D.A.Walsh, *Electrolyte Jet Machining of Titanium Alloys using Novel Electrolyte Solutions*. *Procedia CIRP* p:367-372. **2016**.
- [36] Bhattacharyya, B., Doloi, B., & Sridhar, P. S. Electrochemical micro-machining: New possibilities for micro-manufacturing. In *Journal of Materials Processing Technology* (Vol. 113, pp. 301–305). **2001**.
- [37] Roy F. Thorton, *Electrochemical Machining of Titanium Article* (Patent)
- [38] A.D. Davydow, T.B. Kabanova, *Electrochemical machining of Titanium*, In *Elektrokhimiya*, Vol. 53, No. 9, pp. 1056–1072, **2017**.
- [39] Clifton, D., Mount, A. R., Jardine, D. J., & Roth, R. . Electrochemical machining of gamma titanium aluminide intermetallics. *Journal of Materials Processing Technology*, 108(3), 338–348. **2001**.
- [40] Gao, A., Hang, R., Bai, L., Tang, B., & Chu, P. K. Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application. *Electrochimica Acta*, 271, 699–718. **2018**.
- [41] Weast, R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics. Book*. P:22 . **1989**.
- [42] Mitchell-Smith, J., & Clare, A. T. ElectroChemical Jet Machining of Titanium: Overcoming Passivation Layers with Ultrasonic Assistance. In *Procedia CIRP* (Vol. 42, pp. 379–383). **2016**.
- [43] Qu, N. S., Fang, X. L., Zhang, Y. D., & Zhu, D. *Enhancement of surface roughness in electrochemical machining of Ti6Al4V by pulsating electrolyte*. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 69(9–12), 2703–2709. **2013**.
- [44] Petrucci, R.H., & Harwood, W. S. *General Chemistry, Principles and Modern Applications, Section 9.4. Ionization Energy* **1997**.
- [45] Ergin, G., & Önel, S. (2014). Bir Elektrokimyasal İşleme Uygulamasında Atık Elektrolitte Bakır İyonu (Cu^{2+}) Tayini Ve Arıtımı. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University Cilt*, 29(3), 487–494. **2014**.
- [46] Xu, Z., Liu, J., Zhu, D., Qu, N., Wu, X., & Chen, X. Electrochemical machining of burn-resistant Ti40 alloy. *Chinese Journal of Aeronautics*, 28(4), 1263–1272. **2015**.
- [47] Abdulmageed, M. H., & Ibrahim, S. I. *Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloy in Different Media*. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 6(3), 77–84. **2010**.

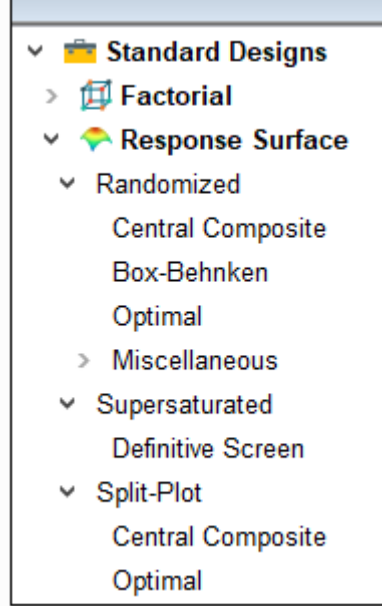
- [48] Nakagawa, M., Matsuya, S., Shiraishi, T., & Ohta, M. *Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use*. Journal of Dental Research, 78(9), 1568–1572. **1999.**
- [49] Karthega, M., Tamilselvi, S., & Rajendran, N. *Effect of pH on the corrosion behaviour of Ti-6Al-4V alloy for dental implant application in fluoride media*. In Trends in Biomaterials and Artificial Organs (Vol. 20, pp. 31–34). **2006.**
- [50] Ohkubo, C., Watanabe, I., Ford, J. P., Nakajima, H., Hosoi, T., & Okabe, T. The machinability of cast titanium and Ti-6Al-4V. *Biomaterials*, 21(4), 421–428. **2000.**
- [51] Ergin, G., *Bir elektrokimyasal işleme uygulamasında atık elektrolitin ağır metal iyonlarından arındırılması ve geri kazanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2012.**
- [52] Köktaş, S. *Ti6Al4V alaşımının iç yapı ve yüzey özelliklerinin CaP bileşikleriyle doyurulmuş Mg içerikli MAO filmlerinin oluşumuna etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, **2015.**
- [53] Bannard, J. On the electrochemical machining of some titanium alloys in bromide electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 6(6), 477–483. **1976.**
- [54] Dhar, V., & Bhatnagar, M. Physiology and toxicity of fluoride. *Indian Journal of Dental Research*, 20(3), 350 **2009.**
- [55] Anasane, S. S., & Bhattacharyya, B. Experimental investigation on suitability of electrolytes for electrochemical micromachining of titanium. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 86(5–8), 2147–2160. **2016.**
- [56] Das, M. K., Kumar, K., Barman, T. K., & Sahoo, P. Optimization of Surface Roughness and MRR in Electrochemical Machining of EN31 Tool Steel Using Grey-taguchi Approach. *Procedia Materials Science*, 6, 729–740. **2014.**
- [57] Amaral, R. Surface Roughness. *Applied Surface Science*, 193(1–4), 156–166. **2002.**
- [58] B Bhattacharyya, P. Recent Developments In Electrochemical Micro Machining **2018.**
- [59] N.Eğri, *Deney Tasarım Tekniği Uygulanmamış Optimizasyon Çalışmalarının İrdelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2008.**
- [60] Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escalera, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. **2008.**
- [61] D. Van Campa, J. Bouqueta, J. Qiana, J. Vleugelsb, B. Lauwersa, Investigation on hybrid mechano-electrochemical milling of Ti6Al4, *Procedia CIRP* 68 156 – 161. **2018.**
- [62] J.J.Barron, C.Ashton, Effect of Temperature on Conductivity Measurement, *A Practical Guide to Accurate Conductivity Measurement*, **2015.**
- [63] Alves, V. A., Reis, R. Q., Santos, I. C. B., Souza, D. G., de F. Gonçalves, T., Pereira-da-Silva, M. A Silva, L. A.). In situ impedance spectroscopy study of the

electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C. *Corrosion Science*, 51(10), 2473–2482. **2009.**

- [64] J.Walker, Fundamentals of Physics, 8.Edition Chapter 22,Electric field. **2007.**

EK.A . Tepki Yüzeyi Yöntemi

Çalışmada Design Expert Method Version 11 yazılımı kullanılmıştır. Programda Response Surface Methods tasarım tekniğinin alt başlıklarından iki faktörlü “Optimal” seçilmiştir.



Şekil A-1. Response Surface Alt Kırınımları

Faktörlerin tekrarlanması kısmı “3” olarak girilmiştir. Analiz edilirken fonksiyon seviyesi elde edilen deney verilerine uygun, programın önerdiği her iki faktör için de kübik fonksiyon seçilmiştir. Response 1 Malzeme kaldırma hızı, Response 2 ise yüzey pürüzlülüğüdür.

Fit Summary

Response 1: MKH

	Source	Model p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
	Design Model	0,0027		0,4854	0,2015	
	Linear	0,0007		0,5710	0,2805	
	2FI	0,0620		0,6448	0,3802	Suggested
	Quadratic	0,3950		0,6450	-0,2351	
	Cubic	0,0022		0,9202	-0,3570	Suggested
	Quartic	0,1551		0,9703	-2120,6127	
	Fifth	0,0453		0,9998		Aliased

Şekil A-2. MKH için fonksiyon önerisi

ANOVA for Cubic model

Response 1: MKH

	Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
	Model	34652,90	9	3850,32	22,78	< 0,0001	significant
	A-NaCl	382,40	1	382,40	2,26	0,1710	
	B-NaF	533,99	1	533,99	3,16	0,1134	
	AB	141,52	1	141,52	0,8373	0,3869	
	A ²	1366,69	1	1366,69	8,09	0,0217	
	B ²	1262,88	1	1262,88	7,47	0,0257	
	A ² B	905,85	1	905,85	5,36	0,0493	
	AB ²	435,45	1	435,45	2,58	0,1471	
	A ³	5899,19	1	5899,19	34,90	0,0004	
	B ³	207,49	1	207,49	1,23	0,3001	
	Residual	1352,21	8	169,03			
	Cor Total	36005,11	17				

Şekil A-3. MKH için kübik model

Fit Summary

Response 2: Yüzey Pürüzlülüğü

	Source	Model p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
	Design Model	0,0807		0,1898	-0,5664	
	Linear	0,9635		-0,1277	-0,5725	
	2FI	0,3064		-0,1183	-0,8609	
	Quadratic	0,0091		0,4035	-0,7960	
	Cubic	0,0238		0,7496	-3,5191	Suggested
	Quartic	0,1400		0,9136	-1145,8365	
	Fifth	0,9277		0,7770		Aliased

Şekil A-4. Yüzey Pürüzlülüğü için fonksiyon önerisi

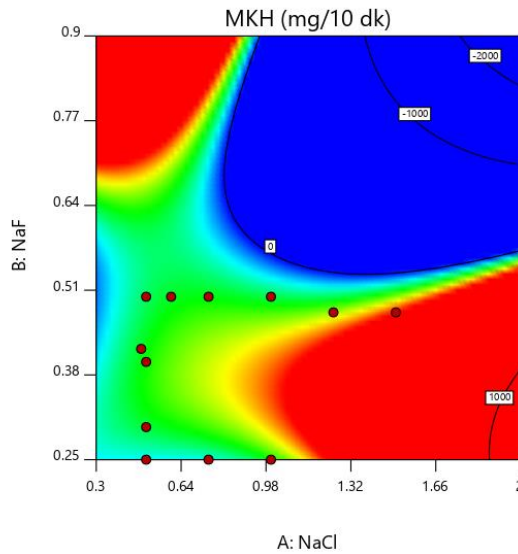
ANOVA for Cubic model

Response 2: Yüzey Pürüzlülüğü

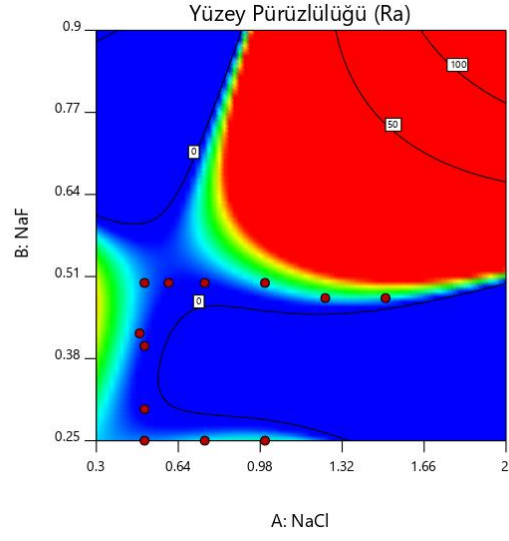
	Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
	Model	15,56	9	1,73	6,66	0,0069	significant
	A-NaCl	0,0557	1	0,0557	0,2142	0,6558	
	B-NaF	0,0760	1	0,0760	0,2925	0,6034	
	AB	1,89	1	1,89	7,26	0,0273	
	A ²	1,65	1	1,65	6,35	0,0358	
	B ²	0,3596	1	0,3596	1,38	0,2733	
	A ² B	1,01	1	1,01	3,90	0,0837	
	AB ²	0,0198	1	0,0198	0,0763	0,7894	
	A ³	4,42	1	4,42	17,01	0,0033	
	B ³	0,0706	1	0,0706	0,2718	0,6162	
	Residual	2,08	8	0,2598			
	Cor Total	17,64	17				

Şekil A-5. Yüzey Pürüzlülüğü için kübik model

MKH ve yüzey pürüzlülüğü analiz edildikten sonra yazılımda en uygun sonuçların alınacağı elektrolit derişimi, NaCl için 0,481 M, NaF için 0,334 M olarak elde edilmiştir. Aşağıda gösterilen grafiklerde mavi renk parametrelerin düşük değerlerini gösterirken kırmızı renk parametrelerin yüksek değerlerini göstermektedir. Çalışmada malzeme kaldırma hızını yüksek yapan, yüzey pürüzlülüğünü ise düşük yapan NaCl-NaF derişim değerleri aranmıştır.



Şekil A-6. MKH için Design Expert sonuçları



Şekil A-7. Yüzey Pürüzlülüğü için Design Expert Sonuçları

EK B. Elektrokimyasal İşleme Tezgahının Kullanma Talimatı

Sistemin kapalı olduğunun kontrolü yapıldıktan sonra, istenilen derişimde hazırlanan, pH değeri ve iletkenliği ölçülmüş elektrolit çözeltisi elektrolit tankına boşaltılır.

İş parçasının yüzeyi zımpara kağıdı ile temizlendikten sonra ilk ağırlığını öğrenmek amacıyla tartılır.

Sisteme elektrik sağlayan kablo prize takılır.

EKI tezgahı kontrol ünitesindeki "Mains On" anahtarı açılır.

Kontrol ünitesinden akım kademeleri, kademeli olarak arttırılır ve en son 4'e getirilir. (örneğin önce 2 açılıp kapatılır ve sonra kademe 4'e getirilir) Bu işlem sistemde kademeli olarak potansiyel fark yaratmak için gerçekleştirilmektedir.

Dalga boyu ayarlaması için Ton, Toff düğmesinden ayarlama yapılır. Ton akımın geçtiği, Toff geçmediği süredir. Dalga boyunu gözlemlemek amacıyla osiloskop kullanılır.

Servo düğmesini kullanarak takımı yukarı kaldırarak veya aşağı indirerek ayarlama yapılır. Düğme yeşil yanarken sistem yukarı çıkar, kırmızı yanarken sistem aşağı iner. İkisinin de yanmaması takımın sabit seviyede kaldığı anlamına gelir.

İş parçası olarak kullanılan metalin işlenmek istenen kısmı bakır elektrotun altına yerleştirilir. Servo düğmesiyle uygun iş parçası-elektrot mesafesi ilk mesafe için ayarlanır. Bu mesafe servo sistemine bağlı kumpastan bakılıp not edilir.

Vakum pompasının üzerindeki mavi vana bulunduğu boruya dik konuma getirilerek kapatılır, düğmesine basılarak vakum yapması sağlanır. Yağ kaçırıp kaçırmadığı kontrol edilmelidir. Pompaların yanmaması için boş çalıştırılmamalarına dikkat edilmelidir.

Kontrol ünitesindeki "Pump On" anahtarı çevrilerek sisteme elektrolit akışı sağlanır. Flow metreden elektrolitin akış hızı ayarlanır. Elektrolitin iş parçası ve takım arasından geçmesi sağlanır.

Belirlenen işleme süresi dolduktan sonra işlemeye ara vermek için servo sistemi yukarı kaldırılır, "Pump on" anahtarı indirilir, sistem Akım kademesinin kademeli olarak azaltılmasından sonra (4 kapatılıp 2 açılıp kapatılır) "Mains on" anahtarı ile kapatılır.

İş parçası tekrar tartılarak malzeme kaldırma miktarı hesaplanır.

Tuz çözeltilerinden kaynaklı sistem tıkanıklıklarını önlemek için deneyler tamamlandıktan sonra sistemden en az 1 litre saf su geçirilir. Bu işlemin yapılmamasından dolayı elektrolit

tankından sisteme çözelti akışını sağlayan pompada ve/veya borularda tıkanıklık meydana gelebilir.

İşlemeden sonra işleme tankında biriken atık su bir tankta birikmektedir. Bu tankın dolmasına yakın atık suyun uygun bir alana boşaltılması gerekmektedir.



**12. Ulusal
Kimya Mühendisliği Kongresi**
23-26 Ağustos 2016
Wyndham Grand İzmir



F-4

Ti6Al4V ALAŞIMININ ELEKTROKİMYASAL İŞLEME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİNDE UYGUN ELEKTROLİT NEDİR?

Nazlı Küçükosman, Selis Önel

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara, Türkiye

E-Posta: nazli.kucukosman@mkek.gov.tr

Titanyum (Ti) ve alaşımları, yüksek sıcaklıklarda yüksek spesifik dayanımı (dayanımın ağırlığa oranı), yüksek korozyon direnci, düşük yoğunluk gibi özelliklerinden dolayı özellikle havacılık sektöründe kullanılmaktadır. Bu malzemenin yaygın olarak kullanıldığı diğer alanlar petrol rafinerisi, kimyasal proses endüstrisi, cerrahi implantlar, gıda endüstrisi, nükleer atık depolarıdır. Ti ve alaşımları diş ve ortopedik implant alanında 1960'lerden itibaren kullanılan ve yüksek biyouyumluluğundan dolayı kullanımı sürekli artan malzemelerdir. Ticari saflıktaki Ti yaygın olarak diş implantlarında, Ti-6Al-4V gibi alaşımlar ise üstün mekanik özelliklerinden dolayı çeşitli ortopedik ve ostosentez sistemlerinin parçalarından olan kalça ve diz implantlarında kullanılmaktadır. Elektrokimyasal işleme (EKİ), özellikle işlenmesi zor çok sert yüzeye sahip, karmaşık şekilli, veya çok ince malzemeler için kullanılan ileri teknoloji bir işleme yöntemidir. Bu yöntemle malzeme yüzeyine herhangi bir mekanik, kimyasal veya ısıl gerilim uygulanmaması sebebi ile işlenen malzemede yüzey kalitesi korunmaktadır. EKİ yöntemi, diğer geleneksel veya gelişmiş metal işleme yöntemlerine göre iletken olmak şartı ile çok sert malzemelerin ve ince filmlerin yüksek yüzey kalitesi ve düşük maliyet ile işlenebilmesi gibi çok önemli avantajlara sahiptir. Çalışmada, ticari ismi Ti5 olan Ti6Al4V alaşımı bir malzemenin elektrokimyasal işleme yöntemiyle üretilmesi amacıyla doğru elektrolit tipi ve elektrolit derişimi gibi sistemin verimli çalışması için kritik parametreler tespit edilmiştir ve bunların malzeme kaldırma hızı ile ilişkisi araştırılmıştır. Yerli özel üretim olan yeni bir elektrokimyasal işleme makinası kullanılmıştır. Elektrolit tespiti sırasında voltaj, akım yoğunluğu, anot ve katot arası mesafe, elektrolit akış hızı gibi çalışma parametreleri sabit tutulmuştur. NaCl, NaBr, NaNO₃, Na₂HCO₃ ve NaF tuzlarının ve karışımlarının farklı derişimde elektrolitik çözeltileri Taguchi deney tasarlama yöntemi ile belirlenerek kullanılmıştır. Ti5 alaşımının, elektrokimyasal yöntemle işlenmesi gerçekleştirilmiş ve en yüksek malzeme kaldırma hızı ve yüzey kalitesi sağlayan optimum elektrolit özellikleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal işleme, Ti6Al4V, Elektrolit

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Nazlı HANLIOĞLU

Doğum Yeri: Ordu

Medeni Hali: Evli

E-posta: nazli.kucukosman@mkek.gov.tr

Adresi: Aydınlikevler mah. Çağdaş sokak 4/9 ANKARA

Eğitim

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce: İleri Seviye

İş Deneyimi

MKE Mühimmat Fabrikası ARGE Mühendisi

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Nazlı KÜÇÜKOSMAN, Selis ÖNEL, Ti6Al4V Alaşımının Elektrokimyasal İşleme Yöntemiyle Üretiminde Uygun Elektrolit Nedir? 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 24-26 Ağustos 2016, İzmir. Özet Kitabı sayfa 119.