

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAF TİTANYUM VE Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜKSEK
SICAKLIKTA OKSİDASYON DAVRANIŞI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Yetişkan GÖKDEMİR**

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

OCAK 2005

**SAF TİTANYUM VE Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜKSEK
SICAKLIKTA OKSİDASYON DAVRANIŞI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Yetişkan GÖKDEMİR
(506031119)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23 Aralık 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2005**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI
Prof.Dr. Mehmet DEMİRKOL**

OCAK 2005

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve titanyum üzerine yaptığım bu tez sayesinde temel mühendislik bilgilerime daha yenilerini katmama yardımcı olan ve derslerine zevkle girdiğim hocalarıma, hoşgörüsünü hiçbir zaman eksiltmeyen, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen tez danışmanım Sn. Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na, çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Sn. Araş. Gör. Yük. Müh. Hasan GÜLERYÜZ'e, Sn. Araş. Gör.Dr. Erdem ATAR'a, Sn. Araş. Gör. Yük. Müh. Mehmet Ali AKOY'a, Sn. Araş. Gör. Yük. Müh. Özgür ÇELİK'e, Sn. Araş. Gör. Yük. Müh. Fatih GÜÇLÜ'ye ve Sn.Met. Müh. Fatih KILIÇ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteği veren öncelikle aileme daha sonra ise BAYRAKTAR ve KONAK ailelerinin bütün fertlerine teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2005

Yetişkan GÖKDEMİR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. TİTANYUMUN TARİHSEL GELİŞİMİ VE DÜNYADAKİ ÖNEMİ	3
2.1 Titanyumun Tarihçesi	3
2.2. Dünyada Titanyum Endüstrisi Rezervleri	5
2.3.Türkiye’de Titanyum Rezervleri	6
2.4. Metalik Titanyum Üretimi	9
2.5.Titanyum ve Alaşımlarının Uygulama Alanları	11
3. TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARI	15
3.1. Genel Yapısal Özellikler	15
3.2. Titanyum Alaşımlarının Mikroyapılarına Göre Sınıflandırılması	21
3.2.1.α Alaşımları	21
3.2.1.α+β Alaşımları	22
3.2.1.β Alaşımları	24
4. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ KOROZYON VE AŞINMA	
DAVRANIŞI	25
4.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Korozyon Özellikleri	25
4.1.1. Titanyumda Aralık Korozyonu	30
4.1.2. Titanyumda Oyuk Korozyonu	30
4.1.3. Titanyumda Gerilmeli Korozyon	31
4.2. Titanyum Alaşımlarının Aşınması	32

5. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ YÜZEY MODİFİKASYONU	34
5.1. Kaplama Yöntemleri	34
5.2. Termal Oksidasyon Süreci ve Kinetiği	35
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
6.1. Termal Oksidasyon İşlemleri	40
6.2. Mikroskopik İncelemeler	40
6.3. Yüzey Pürüzlülük İncelemeleri	41
6.4. X Işınları Difraksiyon Analizleri (XRD)	41
6.5. Sertlik Ölçümleri	41
6.6. Rockwell C İndentasyon Testi	41
6.7. Çizik Testi	42
6.8. Korozyon Testi	42
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ	43
7.1. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Mikroyapıya Etkisi	43
7.3. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi	49
7.3. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Sertliğe Etkisi	50
7.3.1. Yüzey Sertliği	50
7.3.2. Kesit Sertliği	52
7.4. Termal Oksidasyon Kinetiği	54
7.5. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Oksit Türüne Etkisi	56
7.6. Termal Oksidasyonun Parametrelerinin Rockwell C Testi Sonuçlarına Etkisi	56
7.7. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Çizik Direncine Etkisi	60
7.8. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Korozyon Direncine Etkileri	63
8. GENEL SONUÇLAR	69
EKLER	74
ÖZGEÇMİŞ	83

KISALTMALAR

CP Ti	: Saf Titanyum
ELI	: Düşük Arayer Atomu İçeriği
TiO₂	: Titanyum Dioksit
TiCl₄	: Titanyum Tetra Klorür
MgCl₂	: Magnezyum Klorür
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
MTA	: Maden Tetkit Arama
ADA	: Amerikan Dişhekimleri Birliği
SPH	: Sıkı Paket Hekzagonal
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
VAR	: Vakum Ark Ergitme

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Dünyada maden üretimi ve rezervleri	7
Tablo 3.1. Ticari saflıktaki titanyum malzemelerin genel özellikleri.....	17
Tablo 4.1. CP Ti ‘nin kükürt içeren gazlara karşı korozyon direnci	28
Tablo 4.2. Yüzeyleri Grade 2 CP Ti ve 304 L kalite paslanmaz çeliğin % 90 HNO ₃ içeren çözeltiye karşı korozyon dayanımlarının karşılaştırılması.....	28
Tablo 7.1. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş CP-Ti’nin yüzey görüntüleri.....	44
Tablo 7.2. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş CP-Ti’nin mikroyapı görüntüleri.....	46
Tablo 7.3. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş CP-Ti’nin yüzeyden. uzak bölgelerdeki kütsel sertlik değerleri.....	46
Tablo 7.4. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının yüzey görüntüleri.....	47
Tablo 7.5. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının mikroyapı görüntüleri.....	48
Tablo 7.6. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının yüzeyden uzak bölgelerdeki kütsel sertlik değerleri ..	49
Tablo 7.7. 750 °C, 800 °C ve 850 °C oksitlenmiş CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının 50 gr, 100 gr ve 200 gr yük altında ölçülen yüzey sertlik değerleri.....	51
Tablo 7.8. 750 °C, 800 °C ve 850 °C ‘de farklı sürelerde termal oksitlenmiş CP-Ti ‘de yüzeyden itibaren sertlik değişimi	52
Tablo 7.9. 750 °C, 800 °C ve 850 °C ‘de farklı sürelerde termal oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımında yüzeyden itibaren sertlik değişimi.....	53
Tablo.7.10. Orjinal ve farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş CP-Ti numunelerinin R ockwel C iz fotoğrafları.....	58
Tablo 7.11. Orjinal ve farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş Ti6Al4V alaşım numunelerinin Rockwel C iz fotoğrafları.....	59
Tablo 7.12. Orjinal ve farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş Ti6Al4V alaşım numunelerinin çizik fotoğrafları.....	61
Tablo 7.13. Orjinal ve farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş Ti6Al4V alaşım numunelerinin Rockwel C iz fotoğrafları.....	62

Tablo 7.14.	Farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş CP-Ti ve Ti6Al4V alaşım numunelerinin üç boyutlu profil fotoğrafları.....	63
Tablo 7.15.	İşlemsiz, 750 °C ‘de 8 saat oksitli, 800 °C ‘de 4 saat oksitli ve 850 °C ‘de 1,5 saat oksitli CP-Ti numunelerinin korozyon testi sırasında yüzey görünümlerinin zamanla değişimi.....	64
Tablo 7.16.	İşlemsiz, 750 °C ‘de 8 saat oksitli, 800 °C ‘de 4 saat oksitli ve 850 °C ‘de 1,5 saat oksitli Ti6Al4V alaşım numunelerinin korozyon testi sırasında yüzey görünümlerinin zamanla değişimi..	65
Tablo 7.17.	CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının 5M HCl çözeltisi içindeki ağırlık kaybı değerlerinin süre ile değişimi.....	67
Tablo 7.18.	CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımı için korozyon başlama süresi ve korozyon hızı.....	68
Tablo A.1.	Bazı titanyum alaşımlarının fiziksel özellikleri.....	74
Tablo A.2.	Titanyum ve alaşımlarının kimyasal bileşimleri.....	75
Tablo A.3.	Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri.....	76
Tablo A.4.	Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri (Devam).....	77
Tablo A.5.	Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri (Devam).....	78
Tablo A.6.	Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri (Devam).....	79
Tablo A.7.	Orijinal ve farklı sıcaklık ve sürede oksitlenmiş CP Ti ve Ti6Al4V alaşım numunelerinin yüzey sertlik değişimi.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : 1958-1978 yılları arasında ABD ‘de üretilen titanyum hadde ürünlerin miktarı.....	5
Şekil 2.2 : Kroll yöntemi ile titanyum eldesi.....	10
Şekil 2.3 : Sünger titanyum üretiminden sonra yapılan ergitme işlemleri ve ingot eldesi.....	11
Şekil 2.4 : Farklı uygulama alanlarında kullanılan titanyum malzemeler.....	13
Şekil 3.1 : a) Titanyum-kalay, b) titanyum-alüminyum, c) titanyum-manganez, d) titanyum-molibden faz diyagramları.....	16
Şekil 3.2 : α tanelerinin a) eşeksenli ve b) iğnesel olduğu CP Ti mikroyapı görüntüleri.....	18
Şekil 3.3 : HMK β fazının SPH α fazına dönüşümü.....	19
Şekil 3.4 : Martenzitik α' yapısı.....	19
Şekil 3.5 : Widmanstatten yapısının oluşumu.....	20
Şekil 3.6. : α titanyum alaşımının a) tavlınması, b) hızlı soğutma sonrası mikroyapısı, c) yavaş soğutma sonrası plaklı mikroyapısı.....	22
Şekil 3.7. : $\alpha+\beta$ titanyum alaşımının a) tavlınması, b) yavaş soğutma sonucu oluşan eş eksenli mikroyapı, b) hızlı soğutma sonucu oluşan iğnems mikroyapısı.....	23
Şekil 5.1. : Ti-O ikili faz diyagramı.....	37
Şekil 5.2. : Logaritmik oksidasyona göre X ‘in süreyle değişimi.....	38
Şekil 5.3. : Parabolik ve lineer oksidasyona göre X ‘in süreyle değişimi.....	38
Şekil 7.1. : Orjinal CP Ti ‘nin deformasyon yönüne a) dik ve b) paralel mikroyapı görüntüleri	43
Şekil 7.2. : Orjinal Ti6Al4V alaşımının deformasyon yönüne a) dik ve b) paralel mikroyapı görüntüleri.....	44
Şekil 7.3. : Termal oksidasyon süresine bağlı olarak a) CP-Ti ve b) Ti6Al4V alaşımının ortalama yüzey pürüzlülüğünün (Ra)değişimi.....	50
Şekil 7.4. : Termal oksitlenmiş a) CP-Ti ve b) Ti6Al4V alaşımı için difüzyon derinliği–zaman grafikleri	54
Şekil 7.5. : Ti6Al4V alaşımı için ölçülen ve denklem 1’ göre hesaplanan X değerlerinin karşılaştırılması.....	55
Şekil B.1. : a) işlemsiz,b) 750 °C ‘de-8 saat oksitli, c) 800 °C ‘de-4 saat oksitli, d) 850 °C ‘de-1,5 saat oksitli CP Ti numunelerin XRD Paternleri.....	81

Şekil B.2. : a) işlemsiz b) 750 °C ‘de-8 saat oksitli, c) 800 °C ‘de-4 saat oksitli, d)
850 °C ‘de-1,5 saat oksitli Ti6Al4V alaşım numunelerin XRD
Paternleri..... 82

SEMBOL LİSTESİ

k	: Oksidasyon sabiti
t	: Zaman
T	: Mutlak sıcaklık
C	: İntegrasyon sabiti
R	: Gaz sabiti
R_a	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü
Q_o	: Oksidasyon aktivasyon enerjisi
Q_d, ΔE	: Difüzyon aktivasyon enerjisi
H	: Sertlik
D	: Difüzyon katsayısı
X	: Difüzyon bölgesi derinliği

SAF TİTANYUM VE Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜKSEK SICAKLIKTAKİ OKSİDASYON DAVRANIŞI

ÖZET

Titanyum ve titanyum alaşımları düşük yoğunluk, yüksek mukavemet, yüksek korozyon direnci gibi özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada ve tüketim mallarının üretiminde kullanılmaktadır. Havacılık ve askeri uygulamalarla başlayan titanyum kullanımı zamanla diğer alanlara da yayılmıştır. Kimyevi madde ve petrol üretiminde, denizel ortam yapılarının inşasında, biyomedikal aygıtlarda, otomotiv endüstrisinde ve spordan elektroniğe kadar birçok tüketim malında titanyum kullanımı, sunduğu önemli özellikleri nedeniyle vazgeçilmez olmuştur.

Mekanik ve korozyon özelliklerinin iyi olmasına karşın titanyum sürtünme ve aşınma özellikleri nedeniyle hareketli temasın sağlandığı uygulamalarda yetersiz kalmaktadır. Korozyon direncini sağlayan yüzeydeki oksit tabakası aşınmanın etkisiyle kararlılığını yitirir. Aşınmanın ve korozyonun ortak etkisi sonucu titanyum yüzeyinde şiddetli hasar meydana gelir. Bu durum titanyumun yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ve geliştirilmesini gerektirir.

Bu tez çalışmasında termal oksidasyonun CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının yüzey özelliklerine ve korozyon direncine etkisi incelenmiştir. Termal oksidasyon işlemleri vakum ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde yapılmıştır. Termal oksidasyon sonucunda oksitlenen numuneler ve işlemsiz orijinal numunelerin karakterizasyonu optik mikroskop incelemeleri, yüzey pürüzlülüğü ve sertlik ölçümleri, X ışınları difraksiyon analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarına göre belirlenen termal oksidasyon koşullarında hazırlanan numuneler üzerinde Rocwell C indentasyon testi, çizik testi ve korozyon testi yapılmıştır.

OXIDATION BEHAVIOUR OF CP Ti AND Ti6Al4V ALLOY IN HIGH TEMPERATURE

SUMMARY

Titanium and titanium alloys are widely used in industrial applications and production of consumables due to their low density, high strength and good corrosion resistance. Titanium was first used in aviation and military applications and then spread through other industrial fields. Titanium is essentially used in chemical and oil industry, construction of ocean structures, manufacture of biomedical devices, automotive industry and consumable goods ranging from sports to electronics, with respect to its properties.

Although titanium exhibits excellent mechanical and corrosion properties, insufficient friction and wear performance restricts its use in some applications where moving contact of the bodies is present. As a consequence of wear action, the thin oxide layer that prevents the corrosion loses its stability. Moreover, titanium surfaces are severely damaged due to combined action of wear and corrosion. This situation necessitates the utilisation of surface modification techniques for titanium.

In this study, the effect of thermal oxidation on surface properties and corrosion resistance of CP-Ti and Ti6Al4V alloy was investigated. Thermal oxidation was carried out at different temperatures for various times in vacuum atmosphere. Oxidised and untreated specimens were characterised by means of optical microscopic examinations, roughness and hardness measurements, X-ray diffraction analysis. Rockwell C indentation tests, scratch tests and corrosion tests were conducted on the specimens oxidised in the conditions that were determined according to the results of characterisation work.

1. GİRİŞ

Titanyum ve titanyum alaşımları yüksek mukavemet, düşük ağırlık ve korozyon direnci gibi özellikleri bünyesinde bir arada barındıran önemli mühendislik malzemeleridir. Titanyum kullanımı ilk olarak uçak ve uzay endüstrisiyle başlarken zamanla, söz konusu üstün özellikleri nedeniyle birçok alana yayılmaya başlamıştır. Hafifliği ve yüksek mukavemeti nedeniyle havacılık uygulamalarında kullanılırken, iyi korozyon direnci göstermesi ile kimya endüstrisinde ve denizcilik uygulamalarında vazgeçilmez bir malzeme olmuştur. Diğer yandan biyomedikal uygulamalarda (ortopedi ve dişçilik) her üç özelliği nedeniyle kabul görmüştür.

Son 60 yıldan beri önemi giderek artan titanyum, dünyada en çok kullanılan metalik malzemeler arasında alüminyum; demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sırada yer almaktadır. Titanyum, $4,5 \text{ g/cm}^3$ gibi düşük yoğunluğa, $1660 \text{ }^\circ\text{C}$ gibi yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Titanyum alaşımlarının mukavemeti alüminyum alaşımlarının yaklaşık 2,5 katı olup bazı alaşımlı çelikler ile aynıdır [1].

Titanyum, işletme maliyetini de azaltan birçok özelliğe sahiptir. Örneğin titanyum kullanımının artması ile ağırlığı azalan uçaklar, daha az yakıt harcamaktadır. Bununla birlikte titanyum yüzeyinde oluşan ince oksit tabakasının çeşitli kimyasal maddelerin korozyon etkisine karşı direnci yüksek olduğundan işletme maliyetlerinde kazançlar sağlamaktadır. Örneğin titanyumun petro-kimya tesislerinde kullanılması içerisinde H_2S (hidrojen sülfür) içeren ham petrolün daha düşük bakım maliyetleriyle işlenmesine olanak sağlamaktadır. Artık buna benzer çoğu uygulamalarda bakımı çok zor ve maliyeti yüksek malzemelerin yerini titanyum almıştır. Titanyum esaslı sistemlerde sağlanan yüksek güvenilirliğin yanı sıra bu sistemlerin malzeme açısından yüksek performans ve uzun ömür sağladığı bilinmektedir [2].

Bütün bu olumlu özelliklerine karşın titanyum sürtünme ve aşınma özellikleri nedeniyle hareketli temasın gerçekleştiği mühendislik uygulamalarında yetersiz kalmaktadır.

Yapışmaya varan sürtünme ve şiddetli aşınma sonucu titanyum kullanılan uygulamalarda enerji ve malzeme kaybı olmaktadır. Aşınma sonucunda korozyon direncini sağlayan oksit yapısı bozulmakta ve aşınmanın yanı sıra şiddetli korozyon da meydana gelmektedir. Titanyumun sürtünme ve aşınma özelliklerini geliştirmek için yüzey modifikasyon tekniklerinin uygulanması gerekliliği açıkça ortaya konmuştur. Bu amaçla Fiziksel ve Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemleri, Termal Sprey kaplamalar ve Termokimyasal difüzyon teknikleri kullanılabilir [3,4].

Bu tez çalışmasında önemi günden güne daha da belirginleşmekte olan titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerinin termal oksidasyon işlemi ile geliştirilmesi amaçlanmıştır. Vakum ortamında, düşük oksijen kısmi basıncında ve yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen termal oksidasyonun saf titanyum (CP Ti, Grade 2) ve Ti6Al4V alaşımının (ELI, Grade 23) yüzey özelliklerine ve korozyon direçlerine etkisi incelenmiştir.

2. TİTANYUMUN TARİHSEL GELİŞİMİ VE DÜNYADAKİ ÖNEMİ

2.1 Titanyumun Tarihçesi

İngiliz mineralojisti William Gregor 1791 yılında, Madagaskar'daki Manakara bölgesi yakınlarındaki Karakum denilen yerde çalıştığı sırada esasını belirleyemediği bir metal olan Titanyum'u bulmuş ve Manakara şehrinin adından esinlenerek metale "Menakirit" ismini vermiştir. Dört yıl sonra Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth yaptığı çalışmaya dayanarak bu metalin yeni bir element olduğunu ispatlamış ve Yunan mitolojisinde toprağın ilk oğullarının isimleri olan "Titans"dan esinlenerek bu metale "Titanyum" ismini vermiştir [5].

Element olarak doğada bol miktarda bulunan titanyum, yerkabuğunun % 0,6 'sını oluşturmaktadır. Ayrıca göktaşları ile güneşte de bulunduğu saptanmıştır. Apollo 17'nin Ay'dan getirdiği taşlarda % 12 'ye varan oranlarda titanyum dioksit (TiO_2) bulunmuştur [6].

Titanyumun oksijen ve azota olan aşırı ilgisi nedeniyle saf olarak elde edilmesi yüksek bir teknoloji gerektirmiştir. Bu sorun ancak 1938-1940 yılları arasında Dr. Wilhelm Kroll'un geliştirdiği bir işlemle çözülebilmıştır. "Kroll" işlemi, titanyum tetra klorürün ($TiCl_4$) koruyucu atmosfer ortamında magnezyum ile indirgenmesine dayanır. Bu yöntemle elde edilen titanyum, sünger gibi gözenekli olduğundan metale "titanyum süngeri" ya da "sünger metali" de denilmektedir [7].

ABD Maden Bürosu Dr. Kroll'un çalışmaları ile ilgilenmiş ve büroya ait bir pilot tesis Nevada eyaletindeki Boulder şehrinde kurulmuştur. Titanyumun özellikleri büro tarafından saptanmış olup, büronun sağladığı örnekler diğer kurumların da ticari olarak ilgilerini çekmiş ve titanyum endüstrisi 2. Dünya Savaşı'nın ardından oluşmaya başlamıştır. Titanyuma olan bu ticari ilgiyi harekete geçiren; metalin düşük yoğunluğu, korozyona karşı direnci ve mineral olarak doğada çok bulunmasıdır [7].

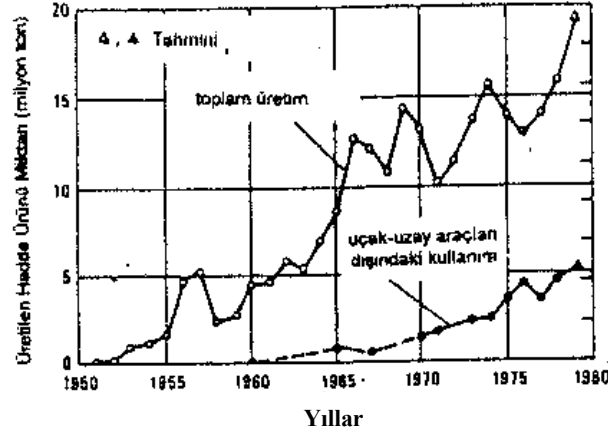
ABD Maden Bürosu, Kroll yönteminin ticari yönden uygulanabilirliğini 1946 yılında ortaya koyduktan sonra ABD Silahlı Kuvvetleri titanyumla ilgilenmeye başlamıştır. Bu ilgiye öncelikle titanyumun yüksek sıcaklıkta ergiyen bir metal olması neden olmuştur. Yüksek sıcaklıkta sahip olduğu dayanımı sayesinde özellikle askeri donanımlar için nikel ve kobalt içerikli alaşımlara alternatif olarak titanyum alaşımlarının araştırma ve geliştirme faaliyetleri sürdürülmüştür [8].

Titanyumun ilk uygulamaya yönelik üretimi, 1952 'de ilk uçuşunu yapan DC-7 tipi uçağın motorundaki yanma odası ve uçağın kanatlarındaki motor bağlantıları için yapılmıştır. İlerleyen zamanlarda geliştirilen titanyum alaşımları; kompresör disklerinde, askeri ya da ticari amaçlı uçaklardaki jet motorlarının pervane kanatları ile bu uçakların iskeletinde kullanılmıştır. Bu uygulamalar, 1952-1957 yılları arasında titanyum endüstrisinde hızlı bir gelişme ile sonuçlanmıştır [7].

Kimyasal madde pompaları ve vanaları için ilk kez 1960 'larda titanyum döküm malzemeler kullanılmış ve yaklaşık on yıl sonra bazı uzay uygulamaları için titanyum döküm malzemelerin kullanılması kaçınılmaz olmuştur. 1970 'lerin sonunda titanyum döküm malzeme satışları, titanyum endüstrisi ile paralel olarak büyümüştür. Bu süreçte titanyum döküm malzemeler, uzay uygulamalarının % 60 - 70'i, ticari uygulamaların % 30 – 35'ini oluşturmaktadır. 1979 yılında titanyum döküm malzeme üretimi düşüş göstermiş ve toplam titanyum üretiminin sadece % 2'sini oluşturmuştur [6].

Askeri alandaki harcamaların değişmesine, genel ekonomik krize ve süpersonik nakil araçlarının geliştirilmesi gibi programların iptaline bağlı olarak 1968 ve 1970-71 yılları arasında titanyum üretiminde bir düşüş olmuştur. 1950 -1978 yılları arasında ABD'de üretilen titanyum hadde ürünlerin miktarı Şekil 2.1'de görülmektedir [7].

1979 yılında, üretilen titanyumun % 35' i ticari uçaklarda, % 28' i korozyona yönelik uygulamalarda, % 37' si de askeri uçak uygulamaları için kullanılmıştır. Titanyum uçak endüstri uygulamaları hem uçağın iskeleti hem de jet motoru parçaları içermektedir. Boeing 747, Douglas DC-10, A 300 Airbus ve Lockheed L-1011 gibi ticari yolcu uçaklarının jet motorlarındaki bazı parçalar için, yüksek bir özgül dayanıma sahip titanyum alaşımları alternatif malzemelerden daha üstün özelliklere sahiptir [7].



Şekil 2.1. 1958-1978 yılları arasında ABD 'de üretilen titanyum hadde ürünlerin miktarı [7].

1995 yılına gelindiğinde titanyumun ABD'deki kullanımının % 65' i uzay uygulamaları, kalan % 35' ini ise kimya endüstrisi, enerji santralleri, denizcilik, ordu donatım ve tıp gibi diğer uzay dışı uygulamalar kapsamaktadır. 1995 yılında ABD'deki titanyum üretimi rekor düzeye ulaşmış ve bu metale olan talep gittikçe artmıştır. Uzay endüstrisindeki buluşların değerlendirilmesi ve uzay dışı sektördeki büyüme, titanyum süngerinin tüketiminde 1995 yılı itibariyle önemli bir artışa sebep olmuştur [9].

2.2. Dünyada Titanyum Endüstrisi Rezervleri

Titanyum, mühendislikte kullanılan metaller arasında doğadaki yaygınlığı bakımından alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sırada yer almaktadır. Ağır mineraller sınıfına giren titanyum mineralleri, rutil ve ilmenittir. Doğada ticari önemde rutil mineralinin çok az olmasına karşın, ilmenit minerali daha bol ve yaygın olarak bulunmaktadır. Son yıllarda, titanyum mineralleri ve titanyum metali çeşitli endüstri dallarında giderek artan miktarlarda tüketilmektedir. Rutil ve ilmenitten elde edilen titanyum dioksidin yaklaşık % 95 'i boya, kâğıt, plastik ve tekstil sanayisinde pigment olarak kullanılmaktadır. Rutil mineralinin hemen hemen tümü sahil kumlarından, ilmenit ise sahil kumlarından olduğu kadar diğer tür cevher yataklarından da elde edilmektedir. Önemli rutil yatakları Avustralya, Hindistan ve Meksika'da; ilmenit yatakları ise Avustralya, Norveç, ABD, Kanada ve Brezilya'da bulunmaktadır. İlmenitden cevher zenginleştirme ve metalurjik işlemler sonrasında hem titanyum metali hem de pik demir elde edilmesi mümkündür. Sahil kumlarındaki ilmenitlerden titanyum ve demir üretimi

başta Avustralya ve Güney Afrika'da olmak üzere pek çok ülkede başarıyla yapılmaktadır [10].

Dünyada maden üretimi ve rezervleri Tablo 2.1.'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi 2002 yılındaki titanyum rezervleri 470 milyon tonla diğer mineraller arasında ön sıralarda yer almaktadır. Dünyada titanyum rezervlerinin çok yüksek olması, son yıllarda titanyum üzerine yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Bu ilginin artması ve mekanik özelliklerinin daha iyi bilinmesiyle titanyumun uygulama alanları da çok değişmiş ve son 10 yılda titanyumun uygulama alanları çok daha genişlemiştir [11].

2.3. Türkiye'de Titanyum Rezervleri

Türkiye açısından, ağır mineral madenciliği paralelinde titanyum mineralleri madenciliğine bakıldığında, öncelikle, üç tarafı denizlerle çevrili 8333 km sahil şeridi uzunluğuna sahip ülkemiz, jeolojik açıdan büyük bir avantaja sahiptir. Son yıllarda maden işletme açısından kaydedilen teknolojik gelişmeler sahil yataklarının denize doğru uzanımının işletilebilmesini mümkün kılmaktadır. Türkiye yüzölçümünün % 8' i kadar bir alanı kapsayan sahil yataklarının içerisinde karalardan taşınan ve mekanik yolla zenginleşen rutil, ilmenit gibi ağır minerallerin ekonomik miktarda uygun yerlerde yataklandığı bilinmektedir. Ancak, diğer yeraltı zenginliklerinde de olduğu gibi titanyum mineralleri açısından da ülkemizde, şimdiye kadar yeterli arama, etüd ve rezerv geliştirme çalışmaları malesef yapılamamıştır. Bugüne kadar ağır mineral etüd ve madenciliği açısından yapılan çalışmaların özeti şöyledir: İstanbul-Şile sahil kum etüdlerinde 500 ton zirkon, ilmenit ve rutil rezervi saptanmış ve sahil yataklarının etüdleri sonucu titanyum mineralleri, zirkon, monazit ve diğer ağır ve nadir toprak elementleri rezervlerinin kayda değer miktarda olduğu vurgulanmıştır. Çanakkale-Geyikli sahil kumlarının özellikle titanyum mineralleri ve zirkon açısından önem taşıdığı ifade edilmiştir [10].

Tablo 2.1. Dünyada maden üretimi ve rezervleri [11].

MADENİN ADI	ÜRETİM (ton)		REZERVLER** (2002)	
	(2001)	(2002)*	REZERV (ton)	BAZ REZERV (ton)
Alüminyum	24.400.000	25.400.000	-	-
Antimon	151.000	141.000	1.800.000	3.900.000
Arsenik	35.500	35.000	-	-
Asbest	2.050.000	2.040.000	-	-
Barit	6.700.000	6.000.000	200.000	750.000
Boksit	138.000.000	141.000.000	22.000.000.000	33.000.000.000
Bor	4.600.000	4.800.000	-	-
Kadmiyum	18.200	18.700	600.000	1.800.000
Çimento	1.700.000.000	1.720.000.000	-	-
Krom	12.100.000	13.000.000	1.600.000.000	7.100.000.000
Kobalt	36.700	36.900	6.700.000	13.000.000
Bakır	13.700.000	13.400.000	480.000.000	950.000.000
Diatomit	1.700.000	1.800.000	910.000.000	-
Feldspat	9.500.000	9.900.000	-	-
Fluorit	4.530.000	4.530.000	230.000.000	480.000.000
Garnet	283.000	285.000	-	-
Altın	2.570	2.530	42.500	89.000
Grafit	826.000	810.000	74.000.000	270.000.000
Jips	104.000.000	103.000.000	-	-
Demir Cevheri	1.060.000.000	1.100.000.000	150.000.000.000	330.000.000.000
Disten Grubu	355.000	355.000	-	-
Kurşun	3.100.000	2.900.000	68.000.000	140.000.000
Kireç	118.000.000	116.000.000	-	-
Manganez	7.600.000	7.600.000	300.000.000	5.000.000.000
Çiva	1.400	1.400	120.000	240.000
Mika	300.000	280.000	-	-
Nikel	1.330.000	1.320.000	61.000.000	140.000.000
Azot	106.000.000	107.000.000	-	-
Perlit	1.710.000	1.800.000	700.000.000	7.700.000.000
Fosfat	126.000.000	133.000.000	17.000.000.000	50.000.000.000
Potas	26.400.000	27.000.000	8.300.000.000	17.000.000.000
Pomza	12.800.000	12.500.000	-	-
Tuz	225.000.000	225.000.000	-	-
Nadir Toprak Elementleri	*83.500	85.500	88.000.000	150.000.000
Gümüş	18.700	18.800	270.000	520.000
Stronsiyum	370.000	360.000	6.800.000	12.000.000
Kükürt	57.300.000	58.000.000	-	-
Talk+Piropillit	8.920.000	9.120.000	-	-
Kalay	222.000	231.000	6.100.000	11.000.000
Vanadyum	58.000	67.000	13.000.000	38.000.000
Vermikülit	305.000	370.000	50.000.000	200.000.000
Çinko	8.850.000	8.900.000	200.000.000	450.000.000
Zirkon	900.000	910.000	37.000.000	72.000.000
Titanyum	5.000.000	4.900.000	470.000.000	820.000.000
Sodyum Sülfat	-	-	3.300.000.000	4.600.000.000
Soda (Doğal+Sentetik)	35.100.000	33.000.000	24.000.000.000	40.000.000.000

Manisa-Salihli yöresinin altın, rutil, ilmenit, zirkon, manyetit ve apatit gibi ağır minerallerce önem taşıdığı saptanmıştır. Manisa-Demirci yöresi etütlerinde 100-700 ppm mertebesinde zirkona rastlanmıştır. Karadeniz sedimanlarının M.T.A tarafından yapılan etütlerinde, 53 lokasyondan alınan karotlardan 40 element olduğu ve bu elementler içerisinde 40-100 ppm zirkon ve rutil bulunduğu belirlenmiştir. Özellikle Ünye'nin batısından, Yeşilırmak ağzına kadar uzanan, yaklaşık 50 km uzunluğundaki Çarşamba ovasının 160 milyon tondan fazla ağır mineral rezervli kumlara sahip olduğu belirtilmiştir. Bölgedeki diğer küçük sahil yatakları da ele alındığında görünür-muhtemel rezerv yaklaşık 190 milyon tona ulaşmaktadır. Ormanlı-Terkos bölgesinde ise, 5 km uzunluk, 400 m genişlik ve 24 m 'lik derinlik boyunca ağır minerallerin yataklandığı belirlenmiştir. Ancak yatağın tenör açısından bir ekonomik değer taşımadığı saptanmıştır [10].

Ayrıca, MTA Genel Müdürlüğünce, Küçük Menderes ve Gediz havzalarında yapılan araştırmalarda önemli rutil ve ilmenit zenginleşmeleri tespit edilmiştir. MTA Hakkari ve Yozgat civarında titanyum rezervlerinden bahsetse de tenörleri ve tam rezervleri belirgin değildir. Özetle, ülkemizde maalesef ağır mineral açısından etüt edilmemiş daha pek çok saha mevcuttur [10].

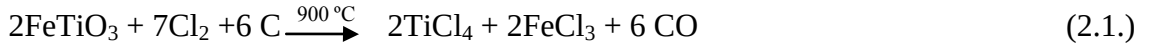
Türkiye'nin herhangi bir titanyum cevheri üretimi henüz yoktur ve tüm titanyum mineralleri gereksinimi ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsü verilerine göre, 2000 yılında toplam 10.000 tonluk yani yaklaşık 2.5 milyon \$ 'lık titanyum cevheri ve titanyum oksitleri ithalatı gerçekleşmiştir. Ülkemizde başlıca boya, tekstil, kağıt, plastik elektrod vb. sanayi dallarında tüketilmekte olan titanyum oksitler yanında, yakın bir gelecekte kurulması planlanan uçak ve ağır sanayi tarafından da metalik titanyuma gereksinim duyulacak ve ithalat miktarı yapılan projeksiyonlara göre daha da artacaktır. İlgili kuruluşlar tarafından cevher arama çalışmalarının hızlandırılması yanında, kısa zamanda dünyada bir patent yarışı şeklinde sürdürülen titanyum mineralleri ve metalik titanyum üretimi teknolojisine uygun akım şemalarının geliştirilmesi ve tesis tasarımlarının oluşturulması da gerekmektedir. Ayrıca, rutilin diğer titanyum minerallerine göre gerek Dünyada, gerekse Ülkemizde rezervlerinin sınırlı olması, uluslararası alanda talebin sentetik rutil, ilmenit ve şamlara yönelebileceği

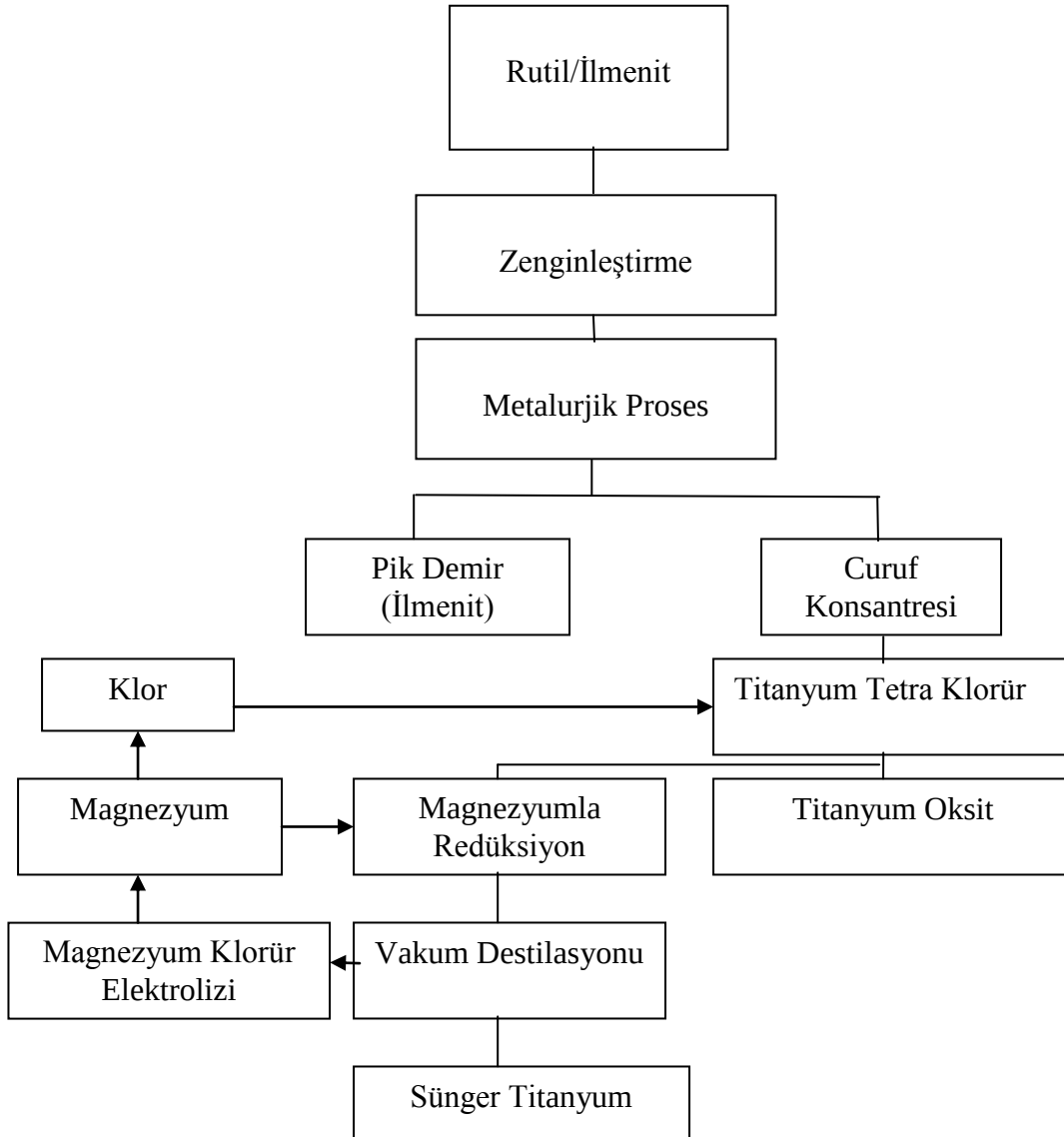
dikkate alınarak, yeni kaynakların araştırılıp bulunması ve işletilmesi önemli diğer bir noktadır [10].

2.4 Metalik Titanyum Üretimi

Günümüzde metalik titanyum üretiminde ticari olarak kullanılan en yaygın metot Kroll prosesidir. Şekil 2.2 'de Kroll prosesinin titanyum süngerı eldesi ile sonuçlanan akım şeması görölmektedir. Rutil ve/veya ilmenit mineralleri cevher zenginleştirme işlemleri ile Kroll prosesine hazırlanmaktadır. İlmenit cevheri kullanılması halinde metalurjik işlem sırasında demir içeriğı pik demir olarak alınırken, TiO₂ curufu Kroll prosesinde kullanılmaktadır [3].

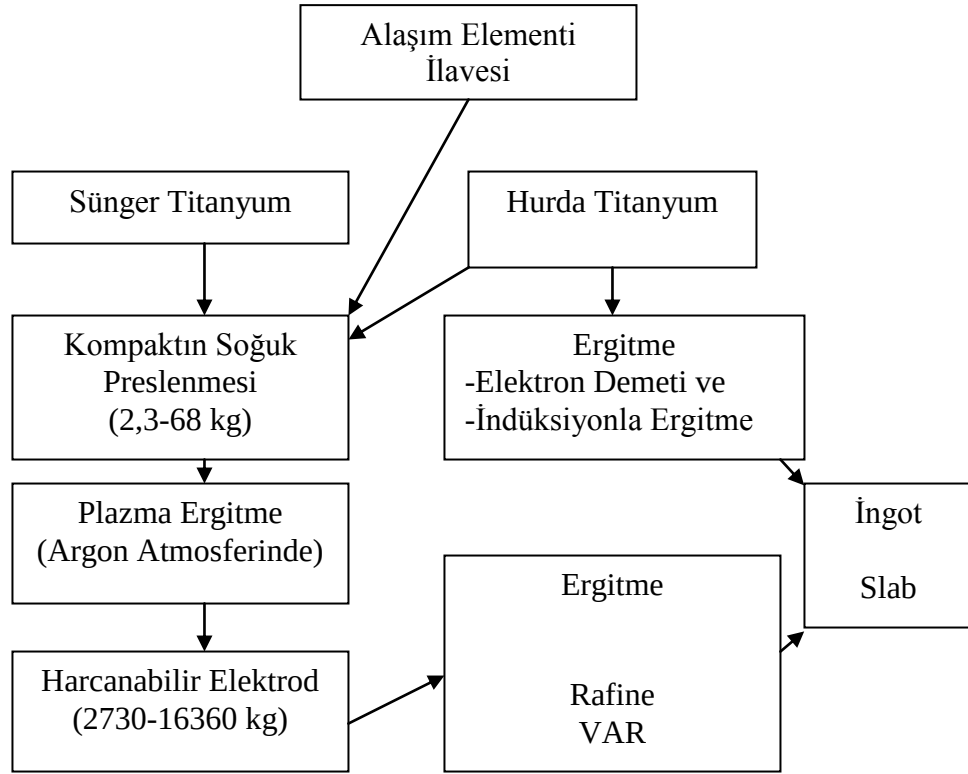
Kroll prosesinin ilk aşamasında rutil/ilmenit mineralleri 900 °C'de klor gazıyla reaksiyona girerek TiCl₄ elde edilmektedir. Denklem 2.1'de ilmenit için klorlama reaksiyonu görölmektedir. TiCl₄ Kroll reaktöründe argon atmosferinde sıvı magnezyum ile Denklem 2.2 'de görölen reaksiyona girerek metalik titanyuma indirgenmektedir [3].





Şekil 2.2. Kroll yöntemi ile titanyum eldesi [3].

Elde edilen ürün gözenekli yapısı nedeniyle sünger titanyum olarak adlandırılmaktadır. Sıvı $MgCl_2$ periyodik olarak reaktörden alınmaktadır ve elektroliz yoluyla magnezyum geri dönüşümü sağlanmaktadır. Sünger titanyum üretiminden sonra yapılan ergitme işlemleri ve ingot eldesi Şekil 2.3 'de görülmektedir [3].



Şekil 2.3. Sünger titanyum üretiminden sonra yapılan ergitme işlemleri ve ingot eldesi [3].

Sünger titanyum öğütülüp alaşım elementleri ve hurda titanyum ile karıştırıldıktan sonra kompaktlama yapılır. Kompaktların birleştirilmesi ile vakum ark ergitme (VAR) işlemi için harcanabilir elektrot hazırlanır. VAR yöntemiyle tekrarlanan ergitme işlemleriyle rafinasyon gerçekleştirilir. Elektron demetiyle ergitme, plazma ark ergitme ve endüksiyon ergitme yöntemleri daha çok hurda hammadde kullanıldığında ve döküm parçaların üretimindeki ergitme işlemlerinde kullanılır. Haddeleme, ekstrüzyon vb. işlemlerle titanyum yarı-mamuller üretilmektedir [3].

2.5. Titanyum ve Alaşımlarının Uygulama Alanları

Son yıllarda titanyum ve alaşımlarının, medikal ve dental uygulamalarında ciddi bir artış görülmektedir. Geleneksel olarak titanyumun kullanımı uzay, uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin kuvvetli ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve görece hafif oluşu, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımın bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur. Son otuz yılda metalin

yeni işleme yöntemlerinin gelişimine paralel olarak biyomedikal aparatlardaki ve dental implantlardaki kullanımı artmaktadır [12].

Titanyum 25 yıldan daha çok süreden beri kemik içi implant olarak kullanılmaktadır. Kemik içi implantlar çubuk, post ve bıçak şeklinde saf veya alaşımlı titanyumdan yapılır. İmplant yüzeyindeki oksit tabakasının inert etkisi, fizyolojik sıvı, protein, sert ve yumuşak dokunun metal yüzeyini kavramasını sağlamaktadır. Canlı doku ve implantın statik ve fonksiyonel olarak bu birleşme işlemine, osseointegrasyon denilmektedir. Titanyum ayrıca bio-uyumlu implant malzemesi olarak da başarıyla kullanılmaktadır. 1996'da Amerikan Dişhekimleri Birliği (ADA)'nin bilimsel işler konseyi, kemik içi implantların kısmi ve total dişsizliklerdeki tedavi seçeneğine karşı tutumunu güncelleştirmiştir. Bu güncelleştirmede; ADA tarafından kabul edilebilir kemik içi implantların, saf veya alaşımlı titanyumdan yapılanlar dâhil, yalnız dikkatlice seçilmiş hastaların tedavisinde, ilgili fayda ve riskler tam olarak hastayla tartışıldıktan sonra uygulanabileceği bildirilmiştir. Konsey kemik içi implantları 1996 yılına gelene dek rutin klinik uygulamalar için önermiyordu. Bu olumlu yaklaşıma rağmen konseyin raporunda, kemik içi implantın bir tedavi seçeneği olarak karara bağlanmasından önce, birçok etkenin göze alınması gerektiğini ve sözü geçen bu etkenlerden birkaçıyla ilgili ileri araştırmalara gerek duyulduğu belirtilmiştir. Tek diş eksikliğinde implant kullanımı, protez tutunmasında yeni yöntemler, titanyum ve alaşımları üzerindeki değişik kaplamaların etkileri ve ağız hijyeni gibi güncel sorunlar konsey tarafından bildirilen ve soru işaretleri taşıyan etkenlerden birkaçıdır. Bununla beraber, eğer kemik içi implant tedavisi uygulanacaksa, titanyum ve alaşımları, bio-uyumluluk ve klinik başarılarından dolayı tavsiye edilmiştir [12].

Bugün titanyum ve alaşımları protez eklem, cerrahi splint, damar stentler ve bağlayıcıları, dental implant, kuron köprü ve parsiyel protez, mutfak eşyaları, son yıllarda çıkan titanyum kaplı meme protezleri ve yüzük yapımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlara örnekler Şekil 2.4. de verilmektedir [7,13,14,15,16].



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



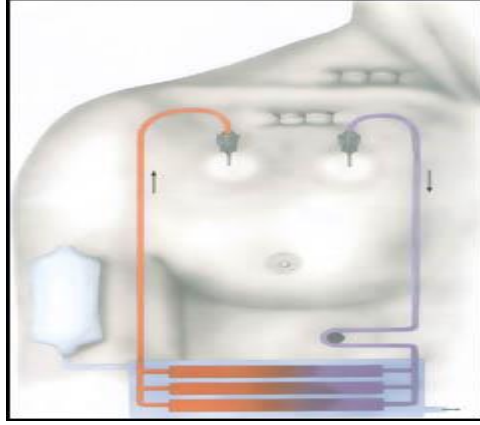
(f)



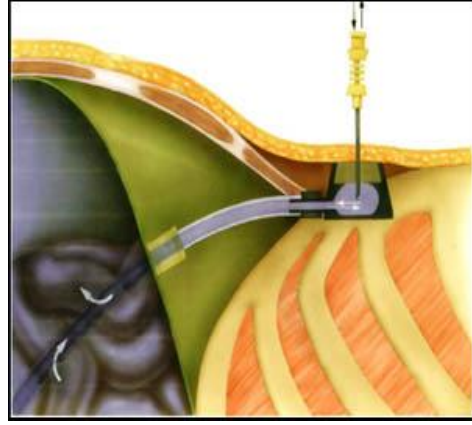
(g)



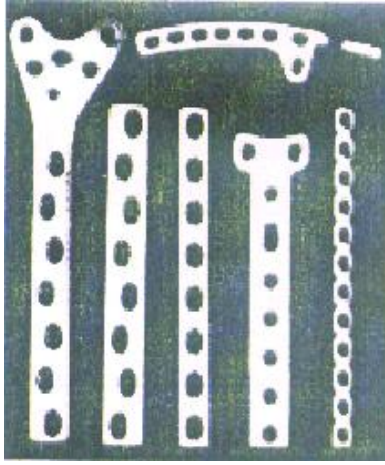
(h)



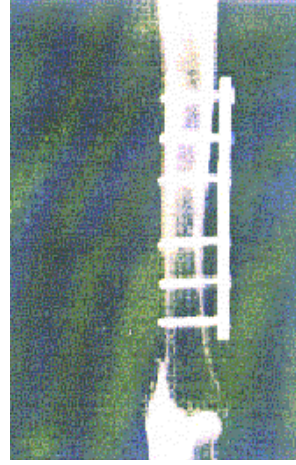
(i)



(j)



(k)



(l)

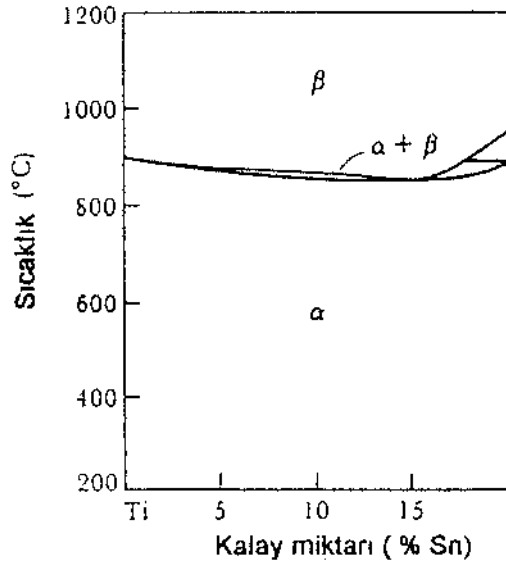
Şekil 2.1. Farklı uygulama alanlarında kullanılan titanyum malzemeler; dental implantın a) yüzey ve b) çene kesitindeki görünümü, c) alüminyum içeren titanyum alaşımı, d) içi 20 kat silikon/titanyum ve dışı 30 kat titanyum kaplı kohezif jel içeren meme protezi, e),f),g) farklı görünümlerdeki titanyum yüzükler, h) vücutta ve pompa sistemlerinde kullanmak için tek delikli özel iğne, ı) ve j) vücutta diyaliz için kullanılan farklı venozport implantları, k) kemik levhaları, l) kemik levhaları tutturmak için vidalar [7,13,14,15,16].

3. TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARI

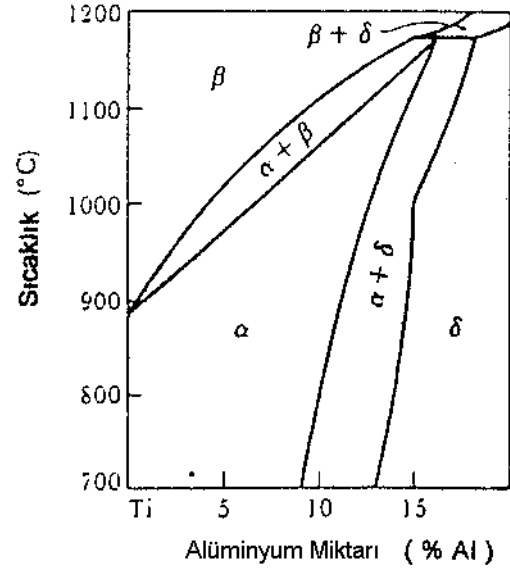
3.1. Genel Yapısal Özellikler

Titanyum allotropik bir malzeme olup, oda sıcaklığındaki sıkı paket hekzagonal (SPH) kristal yapıdaki α fazı, yaklaşık 885 °C’de hacim merkezli kübik (HMK) yapıdaki β fazına dönüşür. Saf titanyum için bu sıcaklık “ β dönüşüm sıcaklığı” adını alır. Oksijen, azot ve karbon gibi α fazını kararlı hale getiren ara yer elementlerin oldukça güçlü etkisiyle yükselen bu sıcaklık; yer alan alaşım elementlerinin etkisiyle ya düşmekte ya da yükselmektedir [7].

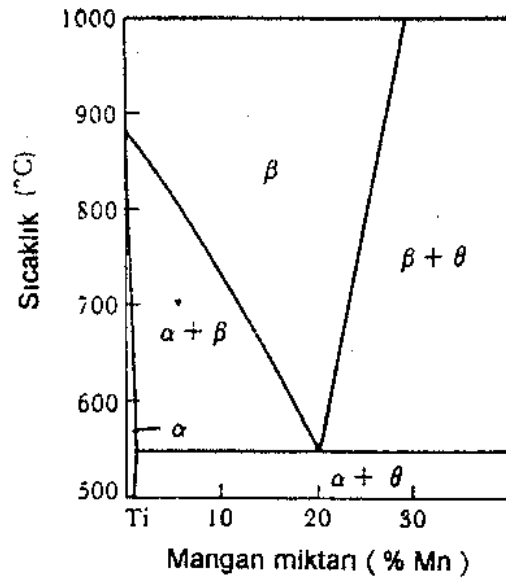
Alüminyum, galyum, germanyum, karbon, oksijen ve azot gibi alaşım elementleri titanyum kristal yapısında α fazını daha kararlı hale getirerek α - β dönüşüm sıcaklığını yükseltmektedir. β fazını kararlı hale getirerek dönüşüm sıcaklığını düşüren iki grup element vardır. Bunlardan ilk grup izomorf gruptur. Bu grup β fazı içinde tamamen çözünebilen molibden, vanadyum, tantal ve kolombiyum elementlerinden oluşmaktadır. Diğer grup ise titanyumla ötektoid alaşımlar yapan elementlerdir. Ötektoid sıcaklığı saf titanyumun dönüşüm sıcaklığının 333 °C kadar altındadır. Manganez, demir, krom, kobalt, nikel, bakır ve silisyum gibi elementler ötektoid grubun içerisinde yer almaktadır [17]. Bu elementler α fazında düşük çözünürlüğe sahiptirler ve dönüşüm sıcaklığını düşürmektedirler. Gerek β fazını kararlı hale getirmek için, gerekse yüksek sıcaklıktaki kullanımlarda görülen metaller arası bileşiklerin oluşumunu azaltmak ya da önlemek için, bu β -izomorf grup elementleri alaşım içine katılmalıdır [7]. β -izomorf grup elementlerinden molibdenin, ötektoid gruptan manganezin ve α fazını kararlaştıran kalay ile alüminyumun; titanyum ile oluşturdukları faz diyagramları Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Kalay ve alüminyum hem α hem de β fazı içinde önemli bir çözünürlüğe sahiptir [18].



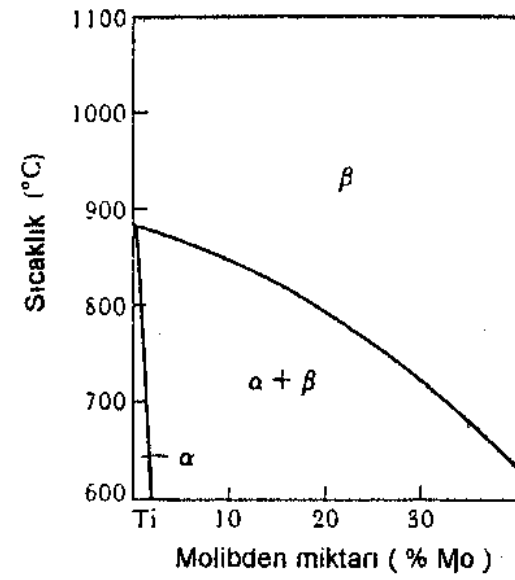
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil.3.1. a) Titanyum-kalay, b) titanyum-alüminyum, c) titanyum-manganez, d) titanyum-molibden faz diyagramları [18].

Bu elementler, $\alpha+\beta$ alaşımlarında α ve β fazları içine yaklaşık olarak eşit dağılmaktadırlar. β alaşımlarında ise β fazını daha kararlı ve dayanıklı hale getirirken, dönüşüm özelliklerini düzenlemektedirler. Hemen hemen tüm ticari titanyum alaşımları bu elementlerden bir veya birkaçını içermektedir. Çünkü bu alaşım elementleri hem α hem de β fazında çözülebilmekte ve kısmen de olsa α fazında sürünme dayanımını artırmaktadır [7].

Ticari saflıktaki titanyum (CP Ti), % 98.635 - % 99.5 oranında titanyum içermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi CP Ti oda sıcaklığında sıkı paket hekzagonal yapıdaki α fazında bulunmakta olup 885 °C’de hacim merkezli kübik yapıdaki β fazına dönüşür. Ayrıca bu dönüşüm sırasında her iki fazın da bir arada bulunduğu küçük bir sıcaklık aralığı da vardır. Farklı kalitelerdeki CP Ti ‘lerin bulunduğu α ve β dönüşüm sıcaklıkları Tablo 3.1’de verilmiştir. Ticari CP Ti katkı elementi içeriğine göre Grade 1- Grade 7 kaliteler arasında 5 gruba ayrılmıştır. Grade 1- Grade 7 kaliteler arasındaki en önemli fark oksijen içeriklerinden kaynaklanmaktadır [7].

Tablo 3.1 Ticari saflıktaki titanyum malzemelerin genel özellikleri [7].

ASTM STANDARDI	Akma Muk.(MPa)	Çekme Muk.(MPa)	Dönüşüm Sıcaklıkları (°C)		Katkı Elementleri (mak % ağırlıkça)					
			Alfa(α)	Beta(β)	N	C	H	Fe	O	Pd
Grade 1	170	240	888	880	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	0
Grade 2	280	340	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0
Grade 3	380	450	920	900	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	0
Grade 4	480	550	950	905	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40	0
Grade 7	280	340	913	890	0,05	0,10	0,015	0,30	0,25	0,2

CP Ti, genellikle yüksek mukavemet gerektirmeyen ancak korozyon direncinin ön planda olduğu uygulamalarda tercih edilir. Akma mukavemeti Tablo 3.1’den de anlaşıldığı gibi 170 MPa ile 480 MPa arasında değişmektedir. İçindeki oksijen ve demir en önemli katkı elementleri olup, oksijen ve demir içeriği arttıkça CP Ti ‘nin çekme ve akma mukavemetleri de artmaktadır [7].

Oda sıcaklığındaki alaşımsız titanyumun mikroyapısı % 100 oranında α fazındadır. Katkı elementlerin ve özellikle de demir miktarı arttıkça, mikroyapıda tane sınırlarında küçük fakat artan oranlarda β fazına rastlanır. Tavlanmış durumda, CP Ti ‘nin mikroyapısı, eşeksenli veya iğnesel olabilmektedir. İğnesel α fazının oluşumu, β fazından α fazına dönüşüm sırasında uygulanan soğuma hızına bağlıdır. Soğutma hızı arttıkça iğnesel α plakaların genişliği azalır. Eşeksenli α ise yeniden kristalleşme tavlama sonucu ortaya çıkmaktadır. Mikroyapıda iğnesel α fazının görülmesi, malzemenin β dönüşüm sıcaklığı üzerine dek ısıtıldığını da göstermektedir. Şekil 3.2’de eşeksenli ve iğnesel mikroyapılar görülmektedir [19].



(a)

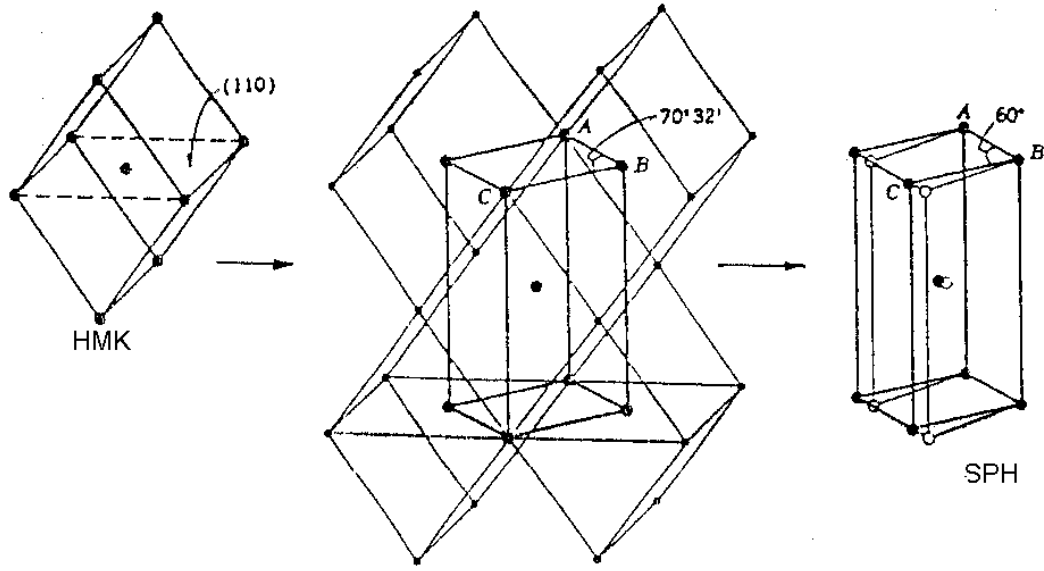


(b)

Şekil 3.2. α tanelerinin a) eşeksenli ve b) iğnesel olduğu CP Ti mikroyapı görüntüleri [19].

Titanyum ve alaşımları mikroyapılarının eşeksenli ve iğnesel olması durumunda farklı özellikler sergiler. Örneğin eşeksenli tane yapısına sahip alaşımlar; yüksek süneklik ve mukavemet, yüksek şekillendirme kabiliyeti ve gerilmeli korozyon çatlamasına karşı yüksek direnç gösterirken iğnesel tane yapısına sahip alaşımlar; mükemmel bir sürünme direnci ve iyi kırılma tokluğu özelliklerine sahiptir [1].

β fazından yapılacak hızlı soğutma ile β fazının α fazına dönüşümünün engellenebileceği ve oda sıcaklığında mikroyapıda β 'nın bulunabileceği beklenebilir. Ancak CP Ti 'de soğutma hızı ne olursa olsun α fazının oluşumunu engellemek olanaksızdır. β fazından α fazına dönüşüm sırasında kimyasal bileşim değişmemekte fakat kristal yapı değişmektedir. Şekil 3.3'te HMK β fazının SPH α' fazına dönüşümü şematik olarak gösterilmektedir [20].



Şekil 3.3. HMK β fazının SPH α fazına dönüşümü [20].

Martenzitik dönüşüm ile oluşan α' , β fazının difüzyonsuz dönüşümü sonucu oluşan kararsız bir α (SPH) yapısıdır. İğnemi görünümü çeliklerdeki martenzit oluşumuna benzer fakat bu yapıyı daha eğri yüzeylere sahip olan iğnemi α fazından ayırt etmek çok zordur. Ancak iğnemi α fazının daha yuvarlak kenarları ve martenzitik α' fazının düz kenarları olduğu söylenebilir. Martenzitik α' yapısına ait mikroyapı görüntüsü Şekil 3.4'te görülmektedir [19].

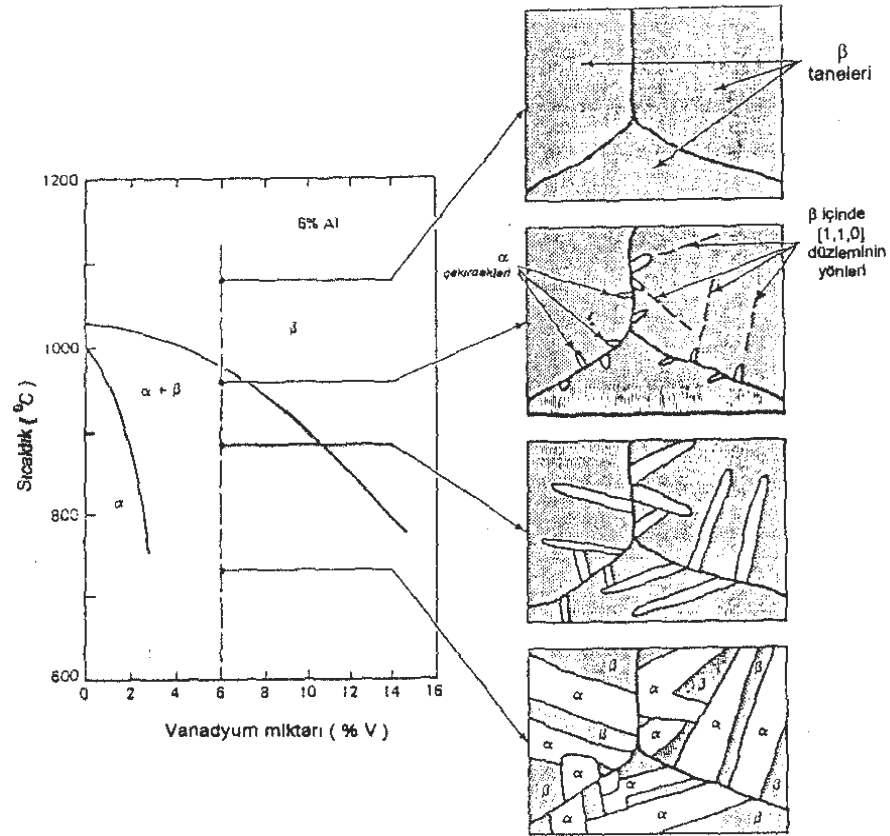


Şekil 3.4 Martenzitik α' yapısı [19].

Isıl işlem görmüş titanyum ve alaşımlarının mikroyapısında β fazından dönüşmüş α fazları bulunmakla beraber, dönüşmeden kalan fazlara da rastlanmaktadır ki bunlara

“birincil α ” (primary α) denilmektedir. Sonradan dönüşmüş α fazları farklı yapılarda olup, bunlara, iğnemi, plaka, Widmanstatten veya martenzit yapılar denilmektedir [19].

İğnemi α 'nın, bir başka deyişle Widmanstatten yapısının oluşumunu Şekil 3.5’de görüldüğü gibi şematize etmek de mümkündür. Örneğin Ti6Al4V alaşımının β fazından itibaren soğutulması sırasında, mikroyapıda büyümeye başlayan α taneleri, β taneleri içerisinde atomların en yoğun olarak bulunduğu [110] düzleminde ilerlemektedir. Böylece Widmanstatten formunda dönüşmüş β fazı ortaya çıkmaktadır[20].



Şekil 3.5. Widmanstatten yapısının oluşumu [20].

Ticari olarak kullanılmakta olan titanyum ve alaşımlarının, kimyasal bileşimleri, fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo A.1, Tablo A.2 Tablo A.3 Tablo A.4 Tablo A.5 ve Tablo A.6 ‘da verilmiştir [21].

3.2 Titanyum Alaşımlarının Mikroyapılarına Göre Sınıflandırılması

Titanyum alaşımları, α , $\alpha+\beta$ alaşımları ve β alaşımları olmak üzere başlıca 3 gruba ayrılmaktadır. α alaşımlarının tüm mikroyapısını α fazı oluştururken, β alaşımlarının mikroyapısında büyük ölçüde β fazı bulunmaktadır. $\alpha+\beta$ alaşımları ise oda sıcaklığında hem α hem de β fazını içermektedir. Yapısında β fazından daha fazla α fazı içeren alaşımlara α 'ya yakın (near alpha) alaşımlar denilmektedir [19].

3.2.1 α Alaşımları

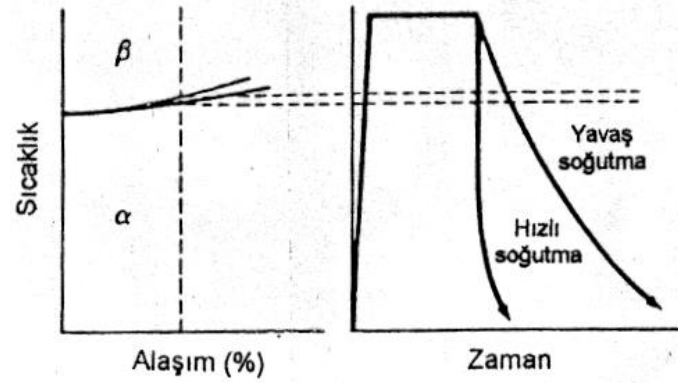
Alüminyum, kalay veya zirkonyum içeren α alaşımları daha çok yüksek sıcaklık ya da çok soğuk ortamlarda tercih edilmektedir. α fazı zengin olan alaşımlar, β alaşımlarına göre yüksek sıcaklıklarda sürünmeye karşı genellikle daha dayanıklıdır. Çok düşük miktarda ara yer atomu içeren α alaşımları, sünekliğini ve tokluğunu çok düşük sıcaklıklarda dahi sürdürmektedir [7].

α alaşımları, $\alpha+\beta$ alaşımları ve β alaşımlarının aksine kararlı α fazına sahip olduklarından ısıtılma işlemi ile sertleştirilememektedir. Fakat soğuk işlem sonrası oluşan kalıntı gerilmeleri yok etmek için yeniden kristalleşme tavlama veya sadece tavlama işlemi yapılabilmektedir. Dövülebilme kabiliyeti çok düşüktür ve dövme sıcaklığı aralığı $\alpha+\beta$ alaşımları veya β alaşımlarından daha dardır. Dövme sırasında oluşan yüzey ve/veya göbek çatlakları bunu açıkça göstermektedir. Böyle bir oluşumu önlemek için de dövme işleminde deformasyon miktarının daha küçük seçilmesi ve malzemenin sık sık tavlama gerektirmektedir [7].

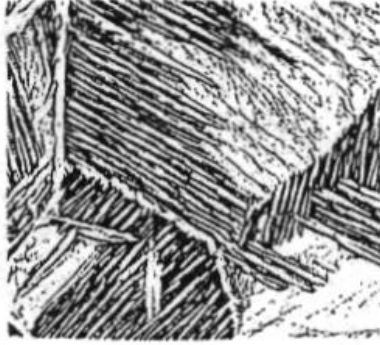
α alaşımlarının mikroyapısı, tavlama sonrası soğutma hızına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Şekil 3.6'dan da açıkça gösterdiği gibi malzemeyi hızlı soğutmak iğnemsiz α 'nın, fırında soğutmak ise plaklı α 'nın, hâkim olduğu bir mikroyapısı ortaya koymaktadır [18].

Tek fazlı yapıya sahip α alaşımına Ti5Al2.5Sn alaşımı örnek olarak gösterilebilir. Bu alaşım, oda sıcaklığında ve 300 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda yüksek çekme ve

sürünme dayanımı gösterirken aynı zamanda yüksek şekillendirme kabiliyetine de sahiptir [22].



(a)



(b)



(c)

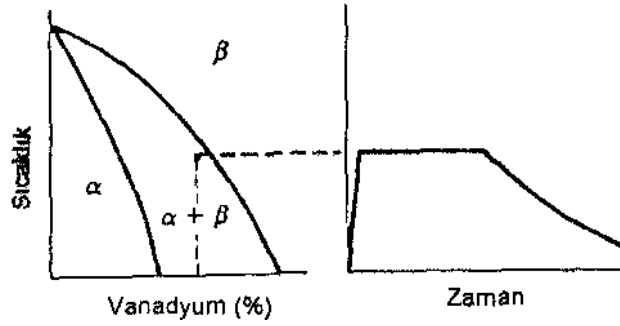
Şekil 3.6. α titanyum alaşımlarının a) tavlama, b) hızlı soğutma sonrası mikroyapısı, c) yavaş soğutma sonrası plaklı mikroyapısı [18,19].

“Süper alfa” ya da α ‘ya yakın (near-alpha) alaşımlar olarak bilinen bu alaşımların mikroyapısındaki α fazı yüksek kararlılığa sahiptir ve sınırlı miktarda β fazını kararlı kılan elementler içermektedir. $\text{Ti8Al5Zr0.5Mo0.25Si}$ gibi alaşımlar süper alfa alaşımlarına benzer özellikler göstermekle birlikte 400-520 °C sıcaklık aralığında ve yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılabilmektedir [22].

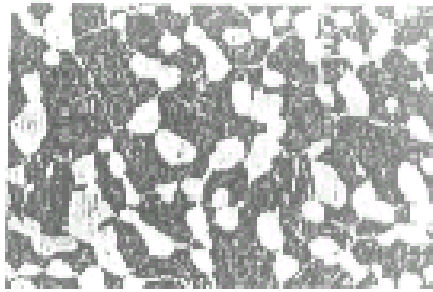
3.2.2 $\alpha+\beta$ Alaşımları

Bu alaşımlar, bileşimlerinde α ve β fazlarının kararlılığını artıran bir ya da daha fazla kararlaştırıcı alaşım elementleri içerirler. α ve β fazını kararlaştırıcı elementlerin uygun bir şekilde ayarlanmasıyla oda sıcaklığında α ve β fazlarının karışımı olan bir mikroyapı elde edilebilmektedir. Tavlama sonrasında da yüksek süneklik, homojenlik ve yüksek

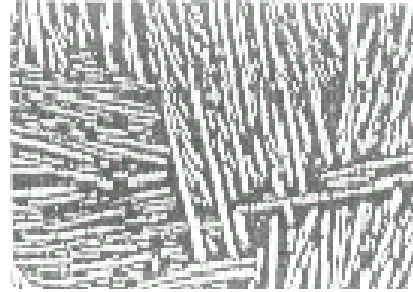
dayanım sağlanmaktadır. Bu işlemde Şekil 3.7 (a)'da görüldüğü gibi küçük miktarlarda α taneleri oluşturmak ve β fazında tane büyümesini önlemek için, β dönüşüm sıcaklığının hemen altına çıkılmaktadır. Bu noktadan yavaş soğutma ile mikroyapıda Şekil 3.7 (b)'de görülen eşeksenli taneler; hızlı soğutma ile Şekil 3.7 (c)'de görülen iğnemsî taneler oluşmaktadır [18].



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.7. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarının a) tavlama, b) yavaş soğutma sonucu oluşan eş eksenli mikroyapı, c) hızlı soğutma sonucu oluşan iğnemsî mikroyapısı [18,19].

$\alpha+\beta$ alaşımlarından en çok kullanılanları $Ti6Al4V$ ile $Ti4Al2Sn4Mo0.5Si$ alaşımlarıdır ki; sadece $Ti6Al4V$ alaşımı toplam titanyum üretiminin % 45 'inden fazlasını oluşturmaktadır. Bu alaşımlardan yüksek mukavemet değerleri elde etmek için ısıtma işlemi uygulanabilmektedir. Bu yüzden $\alpha+\beta$ alaşımları 350 – 400 °C arasındaki sıcaklıklarda ve özellikle yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılabilmektedir [18].

Mukavemet artışı için, alaşım ilk olarak yarı kararlı doymuş hale getirilmek üzere çözeltiye alma sıcaklığından hızla soğutulmakta ve daha sonra yaklaşık 500 °C'de

yaşlandırılmaktadır. Bu sırada mikroyapıdaki aşırı doymuş α ve β fazları çözünerek yapıya homojen bir şekilde dağılmakta ve sertlik artmaktadır [18].

3.2.3 β Alaşımları

Bu alaşımlar bileşimlerinde önemli miktarda β fazını kararlaştırıcı alaşım elementleri içermektedir. Sertleştirilebilme, dövülebilirlik, soğuk şekillendirilebilme ve de yüksek yoğunluk gibi özellikleriyle diğer titanyum alaşımlarından farklılık arz etmektedir. Bu alaşımlar oda sıcaklığında $\alpha+\beta$ alaşımları ile aynı mukavemet değerlerine sahip olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda bu değerler $\alpha+\beta$ alaşımlarından sonra gelmektedir [22].

β alaşımları kararsız alaşımlardır ve α fazının β matrisi içinde çökertilmesi ile sertleştirilirler. Yüksek kırılma tokluğuna sahip olup molibden içermeleri bu alaşımların korozyona karşı direncini artırır. $\alpha+\beta$ alaşımlarına göre daha iyi işlenebilirlikle beraber ısıtılma daha yatkın olduğu bilinmektedir [1].

4. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ KOROZYON VE AŞINMA DAVRANIŞI

4.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Korozyon Özellikleri

Titanyum metali doğal olarak çok reaktif bir metaldir. Yüzeyi temiz ve parlak titanyum ve titanyum alaşımları havaya, nemli bir ortama veya redükleyici bir ortama bırakıldıklarında, malzeme yüzeyinde çok kararlı, sürekli ve malzeme yüzeyi ile çok iyi yapışan bir koruyucu film oluşur. Bu filminden dolayı titanyum ve alaşımlarının korozyona karşı yüksek direnç gösterirler. Titanyum ve alaşımları, uzay, denizcilik, tıp ve kimyasal uygulamalarda çok geniş ölçüde kullanılmaktadır ve çoğu çevre şartlarında korozyonun neden olduğu hasarlara karşı dayanıklı malzemelerdir. CP Ti ise deniz suyu, vücut sıvıları ve sebze meyve suları gibi doğal çevreye karşı yüksek direnç gösterir. Titanyumun 18 yıl sürekli deniz suyunda tutulduğunda sadece yüzey renginde bir değişiklik olduğu saptanmıştır. Bu metal üzerine; sıvı klor, erimiş kükürt ve çoğu organik bileşiklerle birçok asidin etki etmediği bilinmektedir. Titanyum büyük ölçüde klorürler, hipokloritler, sülfatlar, ve sülfidler gibi tuz çözeltilerinin ve klor gazının depolanmasında kullanılmaktadır [7].

a) Halojen Bileşiklerinin Etkisi: Titanyum alaşımları sıvı klor, brom, iyot ve diğer klor bileşiklerine karşı yüksek korozyon direnci gösterir. Titanyum birçok klorür ve bromür içeren çevre şartlarında, çeşitli bölgesel ve gerilmeli korozyona karşı denenmiş ve günümüzde paslanmaz çelik, bakır alaşımları ve diğer metallerin yerini almıştır [23].

Titanyum, klorit, hipoklorit, klorat, perklorat ve klor-di-oksit çözeltilerine karşı çok dayanıklıdır. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde bu tip kimyasal maddelerin tutulması için kullanılan titanyum malzemelerinde hiçbir korozyon belirtisine rastlanmamıştır. Atık suların dönüştürülmesi işlemlerinde uzun ömürlü olması nedeniyle tercih edilen titanyum, bu alanda yıkama makinelerinin, beyazlatma makinelerindeki pompa,

borulama sistemleri ve ısı değiştiricilerinin standart malzemesi haline gelmiştir. Titanyumun klor ve bileşiklerine gösterdiği koroziif dayanım için benzer örnekler diğer halojen bileşikler için de geçerli olmakta fakat titanyum alaşımlarını olumsuz yönde etkileyen ve asit özelliği taşıyan sıvı flor bileşikleri ve flor gazı içeren ortamlara çok dikkat edilmelidir [23].

Yüksek sıcaklıklarda klorür tuz zelteleri ve diğer yüksek konsantrasyonlardaki tuzlu sular içinde de titanyum kullanılmaktadır. 3-11 arasında değişen pH ortamlarındaki tuzlu su düşük korozyon hızına sebep olmaktadır. Hatta oksitleyici özelliği olan FeCl_3 , CuCl_2 veya NiCl_2 gibi metalik klorürlerin kullanıldığı alanlarda titanyumun korozyona karşı pasif özelliği çok daha düşük pH değerlerinde dahi devam etmektedir [23].

Düşük pH değerine sahip sıcak klorür zelteleri (kaynayan % 70 CaCl_2 ve kaynayan % 30 AlCl_3 gibi) titanyumu korozyona uğratabilmektedir. HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ve oksalik asit gibi asitlerin sıcak olması veya çok derişik çözelti şeklinde olması da titanyum üzerinde korozyon açısından hasar verici etki göstermektedir. Ayrıca iyon hale geçen NaF ve HF gibi flor bileşikleri titanyum yüzeyini aktif hale getirerek hızlı bir korozyona sebep olmaktadır [7].

b) Tuz zeltelerinin Etkisi: Titanyum alaşımları, geniş bir pH ve sıcaklık aralığında pratik olarak tüm tuz zeltelerine karşı dirençlidir. Sülfatlar, sülfitler, boratlar, fosfatlar, siyanitler, karbonatlar ve bikarbonatlara karşı da titanyum, iyi bir korozyon direncine sahiptir. Titanyumun benzer korozyon direnci, kromat, permanganat, molibdat, nitrat ve vanadat gibi oksitleyici özelliğe sahip anyon cinsi tuzlar ile bakır, demir, nikel içerikli oksitleyici özelliğe sahip katyon cinsi tuzlara da gösterdiği bilinmektedir [23].

c) Gazların Etkisi: Titanyum, 370 °C ‘ye kadar olan sıcaklıklarda oksijen ve havanın koroziif etkisine karşı kusursuz bir direnç göstermektedir. Bu sıcaklığın üstünde ve 450 °C altındaki sıcaklıklarda titanyumun yüzeyinde, zaman içinde yavaş bir hızla kalınlaşan renkli bir oksit tabakası oluşur. Sıvı oksijenle titanyumun reaksiyona girmesinden kaçınılmalıdır aksi takdirde patlama olması yüksek bir ihtimaldir [8].

Ayrıca azot gazı titanyum ile oksijenden daha yavaş reaksiyona girmektedir. Anacak 800 °C’nin üzerinde azot bileşiklerinin aşırı difüzyonu, malzemede metal gevrekliğine yol açmaktadır. Bunun yanı sıra dış evre şartlarında kuru amonyağın, titanyuma karşı

korozif etkisi bulunmamaktadır. Nemli veya kuru amonyak gazı ya da sulu amonyak çözeltilerinin kaynama noktaları ve üzerindeki sıcaklıklarda titanyumu korozif olarak etkilemediği de bilinmektedir [23].

d) Suyun Etkisi: Titanyum alaşımları 300 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda su ve su buharına karşı yüksek dayanım göstermektedir. Yüksek saflıktaki su ve vücut sıvılarına karşı korozyon direnci mükemmeldir. Titanyumun bu özelliğinin doğal su buharı içinde bulunan demir ve mangan oksit, sülfid, sülfat, karbonat ve klorür gibi kirletici maddeler etkilemez. Ayrıca suların biyolojik kirlenmesini önlemek için uygulanan klorlama işlemi sırasında titanyumun ortamdaki etkilenmediği de bilinmektedir. Ayrıca titanyum tüpler, kimyasal madde, yağ rafinesi ve deniz suyunu yumuşatma endüstrisindeki deniz suyu soğutmalı ısı değiştiricilerinde 20 yılı aşkın süredir çok büyük bir başarı ile kullanılmaktadır [23].

Titanyumun üzerindeki oksit tabakası, hidrojene karşı oldukça etkili koruma sağlar. Bu gazın metale nüfuz etmesi, ancak oksit tabakasının mekanik, kimyasal ya da elektro-kimyasal bir yolla kaldırılması sonucunda gerçekleşmektedir. Ortamda bulunan çok düşük orandaki nem dahi, malzeme yüzeyinde oksit tabakasının oluşmasını sağlayarak yüksek sıcaklık ve basınçlarda bile hidrojen nüfuziyetini önler. Ancak, diğer yandan artan basınç ve sıcaklıklarda saf ve kuru hidrojenin titanyuma olumsuz yönde etki ettiği bilinmektedir. Hidrojenin titanyum alaşımları içine aşırı miktarda nüfuz etmesi ve malzeme içinde önemli miktarda kırılabilir titanyum hidrit fazının çökmesi, titanyumu gevrekletmektedir. Titanyumda bu gevrekliğin gözlenmesi için malzemedeki hidrojenin en az birkaç yüz ppm değerine ulaşması dahi yeterli olmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda, titanyumun hidrojen gevrekleşmesi olayına yüksek sıcaklıklar ve yüksek alkali ortamlarda rastlanmaktadır. Sıcak ve sıvı sülfür buharı içinde titanyumun aktif haldeki çeliğe tutturulması ve deniz altında uzun süreli katodik olarak yüklenmesi buna örnek olarak gösterilebilir. Hidrojenin titanyum içine nüfuziyeti 80 °C'nin altında çok düşük hızlarda gerçekleşmektedir. Eğer titanyumun hidrojeni çözebilen limiti aşırsa (ki bu değer ticari saflıkta Grade 2 titanyum için 100-150 ppm'dir) oldukça gevrek bir yapı olan titanyum hidrit malzeme içinde çökelmeye başlamaktadır [23].

Titanyum, kükürtlü gazlara karşı da korozif açıdan dayanıklıdır ve kükürt ortamında gerilmeli korozyon çatlakları ile tipik işletme sıcaklıklarında sülfürleşme oluşumuna direnç gösterir. Kükürt-di-oksit ve hidrojen sülfürün ister kuru ister nemli halde olsun titanyuma etki etmediği Tablo 4.1 ‘de görülmektedir [23].

Tablo 4.1. CP Ti ‘nin kükürt içeren gazlara karşı korozyon direnci [23].

Gaz	Sıcaklık (°C)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
SO ₂ (Kuru)	21-100	0,00
SO ₂ (Doymuş)	21-100	< 0,003
H ₂ S (Doymuş)	21-100	< 0,12

e) Asitlerin Etkisi: Titanyum geniş bir sıcaklık aralığında ve farklı konsantrasyonlardaki nitrik ve kromik asit gibi oksitleyici asitlere karşı kusursuz bir korozyon direnci gösterir [23].

Ticari uygulamalarda titanyum, nitrik asidin tutulmasında büyük ölçüde kullanılır. Tablo 4.2 titanyumun nitrik asit ortamında ve çeşitli şartlarda düşük korozyon hızları sergilediğini göstermektedir [23].

Tablo 4.2 Yüzeyleri ısıtılmış Grade 2 CP Ti ve 304 L kalite paslanmaz çeliğin kaynayan ve % 90 HNO₃ içeren çözeltiye karşı korozyon dayanımlarının karşılaştırılması [23].

Metal Sıcaklığı (°C)	Gr.2 Titanyum (mm/yıl)	304 L SS (mm/yıl)
116	0,03-0,17	3,8-13,2
135	0,04-0,15	17,2-73,7
154	0,03-,006	18,3-73,7

Çözeltinin kaynama notasında ve daha yüksek sıcaklıklarda titanyumun korozyona direnci, nitrik asidin saflığına bağlıdır. Çözeltinin daha fazla metal iyonu içermesi titanyumun daha iyi direnç göstermesine neden olmaktadır. Yapılan bir araştırmaya göre; titanyumdan yapılan bir ısı değiştiricisi ; % 60 HNO₃ içeren, 193 °C ve 2.1 MPa (yaklaşık 20 bar) basınçtaki ortamda 2 yıldan fazla kullanılmış ve parçada korozyona rastlanmamıştır. Titanyumdan yapılan reaktörler, ısıtıcılar, kondenserler ve borular;

%10–70 arasında HNO_3 içeren çözeltilerde kaynama noktasından $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar sıcaklık aralığında kullanılabilir. Titanyumun daha önce anlatıldığı gibi nitrik asidin korozyon etkisine karşı farklı sıcaklık aralığında ve konsantrasyonlarda kusursuz direnci vardır. Ancak malzeme dumanlı nitrik asit ile kullanılmamalıdır. Çünkü böyle bir kullanım, tehlikeli sonuçlar veren çabuk yanıcı reaksiyonlar sebep olur [23].

Titanyum ve alaşımları sülfürik asidin korozyon etkisine karşı kaynama noktasında dahi oldukça iyi performans göstermektedir. Kömür yakıtlı güç santrallerinin baca gazı desülfürizasyon işlemleri için kullanılan alaşımlar da aynı performansı sergilemektedir. Nemli kükürt-tri-oksit (SO_3) bulunan bu ortamlarda güçlü ve önlenemeyen sülfürik asit çözeltileri oluşabilmekte ve bu da titanyumu etkilemektedir. Bu gibi durumlarda işlem çevresinin temel kimyasının bilinmesi, titanyumun başarılı bir şekilde kullanılması için çok önemlidir [23].

f) Organik Asitlerin Etkisi: Titanyum alaşımları organik asit ortamında mükemmel korozyon direnci gösterirler. Bu ortamlara başta hidrokarbonlar, kloro hidrokarbonlar, florakarbonlar, ketonlar, aldehitler, eterler, esterler, aminler ve alkoller olmak üzere çoğu organik asitler örnek verilebilir. Titanyumun yaygın olarak kullanıldığı bir alan da tereftalik asit, adipin asiti ve asetaldehit üretimidir. Bunun yanı sıra asetik asit, tartarik asit, stearik asit, laktik asit, tannik asit ve diğer birçok organik asitler titanyum için oldukça tehlikesiz olarak bilinmektedirler. Ancak oksalik asit, formik asit, sülfamik asit ve trikloroasetik asit gibi güçlü organik asitlerin korozyon etkisine karşı uygun bir titanyum alaşımı seçilmelidir. Organik asit ortamında bulunan titanyumun korozyon direnci; asit konsantrasyonu, sıcaklık, havalandırma ve ortamdaki korozyon önleyici madde bulunmasına da bağlıdır [23].

g) Alkali Ortamların Etkisi : Titanyum; NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{NH}_4(\text{OH})$ gibi hidroksit ağırlıklı çözelti içeren alkali ortamlara karşı dirençlidir. Ancak NaOH ve KOH gibi bazlara karşı $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında kullanılması tavsiye edilmektedir. Bunun nedeni sıcak ve güçlü ortamlardaki hidrojenin titanyum alaşımlarında gevrekliğe yol açmasıdır [23].

4.1.1. Titanyumda Aralık Korozyonu

Titanyum, oksijen içeren tuzlu çözeltilerde aralık korozyonuna maruz kalmaktadır. Çünkü tuzlu çözeltide aralık içindeki oksijen, çözeltidekinden daha hızlı tüketilmekte ve sonuçta aralık bölgesindeki metalin korozyon potansiyeli çözeltiliye göre daha fazla elektronegatif olmaktadır. Aralık bölgesindeki metal, anot gibi davranmakta ve galvanik pil oluşumu sonucunda çözünmektedir. Anotta aşırı pozitif iyonların oluşumuna yol açan bu durum klorür iyonlarının aralık bölgesine ulaşması ile dengelenmektedir. Aralık bölgesinde oluşan titanyum-klorür kararsızdır ve küçük miktarlarda HCl oluşturacak kadar reaksiyona girmeye hazırdır. Başlangıçta oluşan bu reaksiyonlar çok yavaştır. Ancak çatlağın sınırlı hacmi içinde pH değerini 1 gibi çok düşük seviyeye çekebilmektedir. Bu durum, yeni oluşan korozyon potansiyelini şiddetli hale getirinceye kadar hızlandırmaktadır. Titanyumda aralık korozyonuna daha çok sıcak klorür çözeltilerinde rastlanmakta ise de bu durum iyodür, bromür ve sülfat çözeltilerinde de görülmektedir. Ortam sıcaklığının artması ile klorür iyonlarının konsantrasyonunun artması, çözülmüş oksijen konsantrasyonunun azalması ve artan pH değerleri aralık korozyonu hassasiyetini de artırmaktadır. Yüksek pH değerindeki çözeltilerde sıcaklık 120 °C 'nin üzerine çıkmadığı sürece titanyumda aralık korozyonuna rastlanmamaktadır. Düşük pH değerlerinde ise aralık korozyonu 120 °C'nin altında oluşabilmektedir [7].

4.1.2. Titanyumda Oyuk Korozyonu

Oyuk oluşumu, aralık korozyonu ilişkili bölgesel bir korozyon tipidir. Bu her iki tip korozyon alüminyum, paslanmaz çelik ve titanyum gibi pasif metallerde görülebilmektedir. Oyuklar genellikle titanyum üzerindeki oksit tabakasının süreksiz olduğu yerlerde başlamaktadır. Klor gibi aktif iyonlar bu bölgede yoğunlaşmakta ve pasif film tabakasındaki oksijenle yer değiştirinceye dek burada kalmaktadır. Daha sonra da çözünmeyen TiO₂ oksit tabakasında küçük çatlaklar meydana getirmekte ve oyuk içini doldurmaktadır. Böylece büyüyen oyuk içine difüzyon engellenmekte ve asit çözeltilerinin oluşumuna izin verilmektedir. Gerek işlenmesi gerekse montajı sırasında titanyum demir parçacıklarının içinde bırakılmamasına özen gösterilmelidir. Titanyum boru yapımında oluşan oyuk izlerine özellikle demirin bulunduğu yerlerde rastlanması

açıkça göstermektedir ki, bu olaya pasif TiO_2 tabakasına bir şekilde ulaşarak malzeme içine nüfuz eden demir parçacıkları neden olmaktadır. Düşük karbonlu çelik ile CP-Ti arasındaki korozyon potansiyeli farkı, kaynama noktasına gelmiş doymuş tuzlu çözeltiler içinde yaklaşık 0.5 V kadardır. Bu fark anotta demirin tüketildiği elektrokimyasal pilin oluşması için yeterli bir değerdir. Ancak demir tamamen tüketilmeden titanyumda bir oyuk oluşarak büyümeye başlamaktadır. Bir oyuk oluşuktan sonra da çukur içinde asit ortamı gelişmektedir. Bu asit ortamı TiO_2 tabakasının bölgede yeniden oluşmasını önlemekte ve malzeme delininceye dek korozyon ilerlemektedir. Sonuç olarak titanyumun gerek işlenmesi sırasında gerekse montaj aşamasında parçayı anot olarak yükleme ya da pasif oksit tabakası üzerindeki demir parçacıklarını ortadan kaldırılması ile oyuk oluşumu engellenmektedir [7].

4.1.3. Titanyumda Gerilmeli Korozyon

İçerisinde % 0.3 ve daha fazla oksijen bulunmadıkça genellikle CP-Ti 'de gerilmeli korozyonun neden olduğu çatlaklara rastlanmamaktadır. Bu nedenle çoğunlukla CP-Ti 'nin kimyasal işlem endüstrisi gibi alanlarda gerilmeli korozyon çok az önem arz eder. Ancak özellikle uzay araçlarında kullanılan belli titanyum alaşımları gerilmeli korozyondan etkilenebilmektedir. Konu üzerinde yapılan ilk araştırmalarda görülmüştür ki, kaynayan ve % 42 konsantrasyonda $MgCl_2$ çözeltisi içinde titanyum alaşımlarında korozyon oluşturulamamıştır. Titanyum üzerinde gerilmeli korozyon çatlağı oluşturabilen çözeltinin dumanlı nitrik asit olduğu bilinmektedir. Ayrıca yapılan araştırmalarda bu aside maruz kalan titanyum yüzeyinde çabuk yanıcı özelliğe sahip kalıntılar oluşabilmektedir. Bahsedilen bu iki olayın birbiri ile ilgisi olup olmadığı kanıtlanmamıştır. Ancak aside % 1.5-2 civarında su ilavesi her iki olayı da önleyebilmektedir. Titanyumda gerilmeli korozyon çatlağı; sıcak-kuru NaCl, metanol, HCl çözeltileri, deniz suyu, klorlu solventler, NO_4 , civa ve kadmiyumda görülebilmektedir [7].

Bunlardan metanol, titanyum ve alaşımlarında gerilmeli korozyona neden olacak eşsiz bir örnektir. Bu özelliği nedeniyle bazı uygulamalarda ticari metanole gerekli miktarda su ilavesi yapılarak titanyumu etkilemesi önlenmektedir. Önceleri çoğu uygulamalardaki CP-Ti 'yi, metanolün bu etkisinden korumak için içine en az % 2 su ilavesi

yapılmaktadır. Ancak bazı uygulamalarda özellikle de sıcaklık ve basıncın yüksek olduğu ortamlarda, metanol içine daha fazla su ilavesi gerekmektedir [23].

Gerilmeli korozyona karşı bir diğer önemli ve hassas değişken ise malzemenin alaşım içeriğidir. Örneğin % 6 ve daha fazla alüminyum içerikli titanyum alaşımları malzemeyi gerilmeli korozyona karşı hassas hale getirmektedir. Kalay, manganez ve kobalt katkısı zararlı iken zirkonyumun bir etkisi görülmemiştir. Molibden, vanadyum ve niyobyum gibi β fazı kararlaştırıcı elementleri gerilmeli korozyonu önleyici elementlerdir. Titanyum alaşımlarına uygulanan ısıt işlemlerin gerilmeli korozyon davranışını değiştirebildiği bilinmektedir [7].

4.2. Titanyum Alaşımlarının Aşınması

Titanyum alaşımları çok çarpıcı mekanik ve fiziksel özellikler göstermelerine rağmen sürtünme ve aşınmanın etkili olduğu durumlardaki uygulamaları sınırlıdır. Titanyumun kayma sırasında karşı malzemeye çok güçlü yapışmasına neden olan bir karakteristik özelliği bulunmaktadır. Bu karakteristik özelliğinden dolayı kayma sırasında sürtünme katsayısı sabit değildir ve çok yüksek değerlere çıkmaktadır [24,25,26].

Titanyumun zayıf tribolojik davranışları bazı nedenleri vardır. Bunlar elektron konfigürasyonu, kristal yapısı ve yağlayıcıların etkisizliğidir. Titanyumun elektron konfigürasyonu düşük değerli bir d-band karakterine sahiptir. Bu durum titanyum yüzeyinin aşırı reaktif olmasına sebep olur. Her ne kadar SPH yapısına sahip metaller iyi bir sürtünme özelliği gösterse de titanyum diğerlerinden farklı tutulmalıdır. Çünkü metallerde ideal sıkı paket oranı (c/a) 1,633 olmasına rağmen titanyumda bu oran 1,588 'dir. Bu durum, 'taban düzlemlerinin yanı sıra prizmatik ve piramidal kayma düzlemlerini kaymaya teşvik ederek kaymanın bu düzlemlerde de olmasına neden olur. Kayma sistemlerinin artması sünekliği artırır ve tribolojik sistem içinde karşıt yüzeyle temasın sağlandığı noktalarda plastik deformasyonun artmasına neden olur [24,25,27].

Titanyumun sürtünme özelliğini etkileyen diğer bir faktörde, yağlamanın etkisiz kalmasıdır. Yani çoğu metale karşı kullanılması başarılı olan geleneksel yağlayıcıların, titanyum alaşımlarına kullanıldığında etkisiz olduğu görülmüştür. Buna ilaveten, titanyumun düşük ısıt iletkenliği yağlayıcıların etkisizlik problemini artırır. Çünkü

yağlayıcıların kullanılmasının bir amacı da yüksek ısıl iletkenliğe sahip yüzeyler arasındaki sürtünmeden kaynaklanan ve çok fazla artan ısıyı önlemektir. Ancak titanyumun ısıl iletkenliği düşük olduğundan yağlama ile sağlanacak bir iyileşme de etkisiz kalmış olur. Bu karakteristik özelliklerinden dolayı titanyum alaşımları adhesif ve abrasif aşınmaya karşı çok duyarlıdır. Yüzeyin çok reaktif olması ve ara yüzey bölgesinin deformasyon davranışı, aşınma sırasında birleşmiş yüzeylerden birbirine malzeme transferine ve önemli zararlara neden olmaktadır [24,25,27].

Titanyum alaşımlarının sünekliği ve kimyasal reaktifliği, pürüzlerin birbirine temas ettiği bölge üzerinde gerçek temas alanındaki yapışma ve plastik deformasyonu artırmaktadır. Bu durum yüksek değerli sürtünme katsayılarına neden olmaktadır. Bundan başka, pürüzlerin birbirine yapışma noktalarının adhezyon mukavemetleri titanyum alaşımlarının mukavemetlerinden çok daha yüksektir ve böyle birleşen pürüzlü bölgelerde titanyum pürüzler koparak, aşınmış yüzey üzerinde birçok krater oluşturur. Kopan titanyum ve karşıt yüzey parçaları abrasif aşınmaya neden olur. Kopan parçalarının artmasıyla titanyum yüzeylerde önemli abrasif zararlar oluşmaktadır [24].

Titanyum ve alaşımları, kontak bölgelerinde tribokimyasal reaksiyonlar geliştiğinde zayıf bir oksidatif aşınma direnci gösterirler. Atmosferik oksijen, kuru kayma aşınması sırasında radikal bir şekilde sürtünme katsayılarını ve aşınma oranlarını değiştirmektedir. Yüksek kayma hızları, kontak bölgesindeki sıcaklığın artmasına neden olarak kontrol dışında bir yüzey oksidasyonu meydana getirir. Bu da, oksitli aşınma izlerine ve artan aşınma oranına neden olmaktadır [4].

5. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ YÜZEY MODİFİKASYONU

5.1. Kaplama Yöntemleri

Günümüzde malzemelerin tribolojik özelliklerini geliştirmek için, o malzemenin kütleli ve/veya yüzey özelliklerini değiştirmek gerektiği çok iyi bilinmektedir. Titanyumun ve alaşımlarının tribolojik performansını artırmak için yüzey özelliklerinin geliştirilmesi gerekir. Bunun için en temel yöntem yüzey sertliğini artırmaktır. Malzemenin yüzey sertliğini artırmak, abrasif ve adhezif aşınma direncinde artışa sebep olmaktadır. Bu amaçla sert kaplama yapma, yüzeye iyon aşılama, termokimyasal ve termal oksidasyon gibi yüzey modifikasyon teknikleri titanyum ve alaşımlarına uygulanmaktadır [3,4].

Titanyumun yüzey özelliklerini geliştirmek için uygulanabilen yöntemlerden bir tanesi PVD ve CVD gibi yüzey kaplama yöntemleridir. Bu yöntemlerle, titanyum yüzeyi üzerinde 3-5 µm kalınlığında sert kaplama ile kaplanabilmektedir. Fakat pratikte PVD ve CVD gibi kaplamaların kullanımı için bazı sınırlayıcı faktörler bulunmaktadır [3,4,28].

- Kaplama içerisinde ve kaplama ile altlık malzeme arasında gözle görülmeyen mikro boşluklar oluşur. Bu boşluklar korozyona neden olmaktadır.
- Kaplamanın herhangi bir şekilde zarar görmesi ve parçalanması sonucunda kaplamaya göre oldukça yumuşak olan titanyumda şiddetli aşınmaya neden olmaktadır.

Diğer bir yüzey sertleştirme metodu da yüzeye iyon aşılama yöntemidir. Bu yöntemle yüksek enerjili iyonlar, titanyum yüzeye sokulur ve yüzeyin özellikleri ve kompozisyonu değişir. Azot ve oksijen bu yöntem için çok uygundur. Yüzeye sokulmaya çalışılan elementlerin konsantrasyonu çok düşük olmasına rağmen, yüzey bölgesinde önemli bir

sertlik artışı olmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı ise, bu yöntemle maksimum yüzeyden içeri girme derinliğinin diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında çok düşük olmasıdır [3,26].

Diğer bilinen yüzey sertleştirme metotlarından bir tanesi de termokimyasal yüzey işlemleridir. Termokimyasal yüzey işlemleri azot, karbon ve bor gibi elementlerin ısı yardımı ile altlık malzemeye difüzyonundan meydana gelir. Bu yöntemle sertleştirilen yüzey tabakası derinliğinin diğer yöntemlere göre daha fazla olması sağlanabilir. Bu yöntemin bu avantajının yanında, bu yöntemin kullanılmasını sınırlayan ve göz ardı edilemeyen bir dezavantajı vardır. Bu dezavantaj ise, bu işlem yüksek sıcaklık işlemi olduğundan tane büyümesine engel olunamamaktadır. Tane büyümesi sonucunda ise, düşük mekanik özellikler elde edilmektedir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta ise termokimyasal işlem sırasındaki atmosferin hidrojen içeriğidir. Çünkü bu yöntem çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, ısıtılma sırasında atmosfer yüksek hidrojen içeriğine sahip ise, bu atmosferdeki yüksek hidrojen yapıya girerek malzemenin mekanik özelliklerini düşürmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle termokimyasal işlem koşullarına dikkat edilmesi gerekmektedir [26].

Yüzey sertleştirme yöntemlerinden bir diğeri ise, termal oksidasyondur. Termal oksidasyon, titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oksijen zengin katı eriyik bölgesi ve nispeten kalın oksit tabakasını oluşturan yüksek sıcaklık oksidasyon işlemidir. Bu işleme oksijen difüzyon sertleştirilmesi de denilmektedir. Oksijen atomlarının yüksek sıcaklıkta difüzyonundan dolayı oksit tabakasının altında arayer katı eriyik sertleşmesi oluşmakta ve yüzey sertliğinin artmasına neden olmaktadır. Oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak, sertlik yüzeyden metale daha iç bölgelerine kadar kademeli olarak azalır. Basitlik, aşınma ve korozyon gibi yüzey özelliklerini termal oksidasyonla artırmak, titanyum alaşımları için diğer yüzey sertleştirme yöntemlerine göre daha ucuz, kolay, işçilik gerektirmeyen ve daha umut verici yüzey işlemdir [28,29,30,31,32,33,34].

5.2. Termal Oksidasyon Süreci ve Kinetiği

Titanyum reaktif bir metal olması nedeniyle, normal atmosferik koşullarda oda sıcaklığında yüzeyinde ince bir oksit filmi oluşur. Genellikle birkaç nanometre

kalınlığında olan bu oksit filmi, yüzeyde gelişecek reaksiyonlara karşı titanyum metalini korur [3,28].

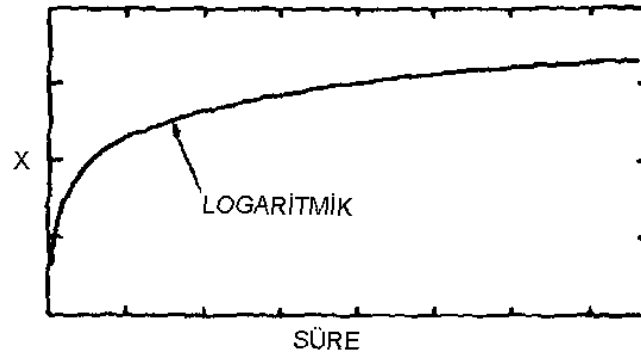
Titanyum oksitlerin farklı stokimetreleri, Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ve TiO_2 şeklinde gösterilebilir. Bu oksitler içinde en kararlı olanı TiO_2 'dir ve 3 farklı kristalografik formu bulunur. Bunlar tetragonal yapılara sahip rutil ve anataz ile ortorombik yapıya sahip brokittir [3].

200 °C 'nin üstündeki oksidasyon sıcaklıklarında oluşan oksit filminin kalınlığı birkaç nanometreden onlarca nanometreye kadar çıkar ve oksit filmi amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda, yüzeyde kalın oksit tabakası oluşumuna ara yüzey bölgesinde oksijenin çözünmesi eşlik eder. Titanyum % 30 (at.) 'lara kadar oksijen çözebilir [35,36]. Şekil 5.1 'deki Ti-O ikili sistem faz diyagramında oksijenin α fazında, β fazından daha fazla çözünmekte olduğu görülmektedir. β fazında oksijenin çözünmesi, α fazını dengeler ve $\alpha+\beta$ geçiş sıcaklığını daha yüksek değerlere çeker. Çözünen atomlar, birim hücrenin oktahedral ve tetrahedral ara yer boşluklarını işgal ederler. Oktahedral boşluklar daha büyük olduğundan buraları atom yarıçapları görece büyük olan karbon, azot ve oksijen gibi atomlar doldurmaktadır [30]. Weismann ve Shrier 825 °C 'de gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında yüksek saflıktaki titanyum üzerinde x-ray tekniği ile elastik şekil değişimi analizi yapmışlardır [37]. Bu çalışmada, titanyum kafesindeki oktahedral boşlukları dolduran oksijen atomlarının "c" ve "a" latis parametrelerinde simetrik olmayan elastik şekil değişimine yol açtığı belirtilmiştir. Oksitlenme öncesi titanyumun c/a oranının ideal SPH kafesteki orandan % 3 daha küçük olduğunu göz önünde bulundurarak oktahedral boşluklara oksijen atomlarının neden olduğu elastik şekil değişiminin "c" parametresi üzerinde daha etkili olacağını söylemektedirler. Böylece oksidasyon sırasında çözünen oksijen c/a oranının artmasına, prizmatik ve piramidal kaymanın zorlaşmasına ve dolayısıyla titanyumun sertleşmesine neden olur.

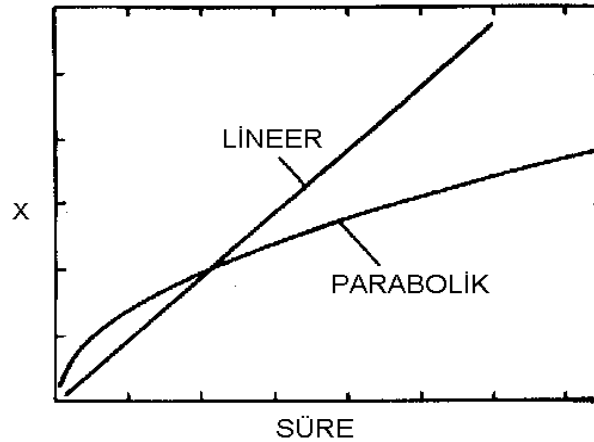
- iii Lineer oksidasyon: 900 – 1000 °C ‘nin üstündeki sıcaklıklarda oksidasyon hızı zamana göre sabittir.

$$X = kt + C \quad (5.1 c)$$

Burada X, oksidasyon yüzünden ölçülen miktar, k oksidasyon sabiti, C integrasyon sabiti ve t ise oksidasyon süresidir. Logaritmik, parabolik ve lineer oksidasyona göre X’in değişimi şematik olarak Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 ‘de gösterilmiştir [35].



Şekil 5.2. Logaritmik oksidasyona göre X ‘in süreyle değişimi [35].



Şekil 5.3. Parabolik ve lineer oksidasyona göre X ‘in süreyle değişimi [35].

Titanyumun parabolik oksidasyonu sırasında oksijen, yoğun oksit içinden geçerek içeriye doğru yayılır ve oksijen, metal-oksit ara yüzeyinde çözünme ve oksidin büyümesi ile tüketilir [35]. Oksijen, oksit-metal ara yüzeyinden metal içine doğru yayılır. Bu nüfuz etme titanyum içinde oksijenin yüksek çözünürlüğünün ve ara yer

difüzyonun kolay olmasının sonucudur. Azot ve karbon atomları gibi oksijenin difüzyonu da, çözünen atomların bir ara yer boşluğundan diğer bir ara yer boşluğuna başarılı bir şekilde atlaması ile olur [39,40].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada termal oksidasyonun, ticari saflıktaki titanyumun (CP-Ti, Grade 2) ve Ti6Al4V (Ti6Al4V ELI-Grade 23) alaşımının yüzey özelliklerine ve korozyon dirençlerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmalar

- Termal oksidasyon işlemleri ve
- Karakterizasyon testleri

olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon testleri kapsamında mikroskobik incelemeler, pürüzlülük ve sertlik ölçümleri, X-ışınları difraksiyonu çalışmaları, çizik Rockwell C ve korozyon testleri yapılmıştır.

6.1. Termal Oksidasyon İşlemleri

30 mm çapındaki çubuklardan 5 mm kalınlığında kesilen numuneler 240-1200 mesh arasındaki SiC abrazif kağıtlar üzerinde zımparalandıktan sonra koloidal silikada parlatılarak oksidasyon işlemine hazırlanmıştır. Termal oksidasyon işlemleri vakum altında 0,007-0,009 mbar basınçta, 750, 800, 850 °C 'lerde ve her sıcaklıkta 2, 4 ve 8 saat sürelerde Protherm PTF 12 marka laboratuvar tipi tüp fırınında yapılmıştır.

6.2. Mikroskobik İncelemeler

Mikroskobik çalışmalar optik mikroskopta, numunelerin yüzeyleri ve kesitleri incelenerek yapılmıştır. Kesit incelemeleri, numuneler reçineye alındıktan sonra zımparalama, koloidal silikada parlatma ve % 2 HF çözeltisi ile dağlama işlemlerinden sonra yapılmıştır.

6.3. Yüzey Pürüzlülük İncelemeleri

Numunelerin yüzey pürüzlülük ölçümleri Mahr Perthometer S8P optik profilometre cihazında yapılmıştır. Oksidasyonun yüzey pürüzlülüğüne etkisi, oksitlenmiş yüzeylerin ortalama pürüzlülük (R_a) değerleri ölçülerek değerlendirilmiştir.

6.4. X Işınları Difraksiyon Analizleri (XRD)

XRD analizi için Philips RV 3710 marka ince film tekniği ile analiz yapabilme yeteneğine sahip olan difraktometre cihazı kullanılmıştır. XRD analizi ile termal oksitlenmiş numunelerin yüzeyinde oluşan oksit fazlarının tespiti CuK_{α} radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. X ışınlarının geliş açısı 1° 'dir ve $20 - 80^{\circ}$ açılar arasında $0,02^{\circ}$ 'lik artışlarla numune taranmıştır.

6.5. Sertlik Ölçümleri

Sertlik ölçümleri, Shimadzu HMB-2 marka mikrosertlik cihazında Vickers ucu kullanılarak yapılmıştır. Termal oksidasyon işlemi uygulanan ve işlemsiz numunelerin yüzeylerinde gerçekleştirilen sertlik ölçümlerinde 50, 100 ve 200 gr yük kullanılmıştır. Numunelerin kesitlerinde yapılan sertlik ölçümleri ise, metalografik numune hazırlama işlemleri sonrasında 25 gr yük altında yapılmıştır.

6.6. Rockwell C İndentasyon Testi

Termal oksitlenmiş yüzeylerin çatlamaya karşı dirençlerini R_C indentasyon testleri ile belirlenmiştir. Trade Mısawa Seiki 9138 marka sertlik cihazında, standart R_C batıcı ucuna 150 kg yük uygulanarak numunelerin yüzeylerinde izler oluşturulmuştur. Bu izlerin çevresi optik mikroskopta incelenmiştir.

6.7. Çizik Testi

Çizik testi, 5, 10 ve 20 N 'luk sabit yükler altında numune yüzeylerine 7 mm'lik çizikler oluşturularak yapılmıştır. Çizme hızı 0,026 m/s olup çizme işlemi standart R_C sertlik ucu ile yapılmıştır. Daha sonra bu çizikler optik mikroskopta incelenmiştir.

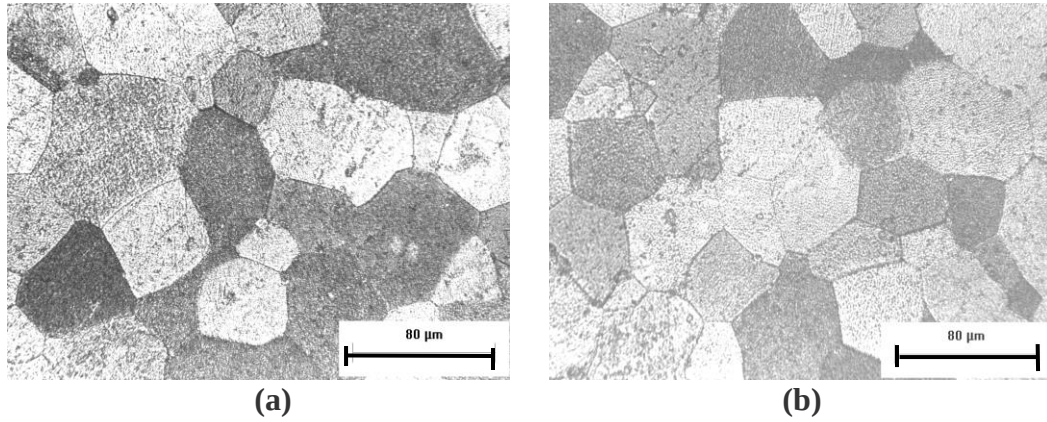
6.8. Korozyon Testi

Korozyon testi numunelerin 5 M HCl çözeltisinde daldırılarak bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. 10x9x6x mm. boyutlarında kesilip hazırlanan numuneler test öncesinde 3 mm'lik matkap ucu ile delinmiş ve deneyler numunelerin koroziv çözelti içinde askıda tutulması ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin ortalama sıcaklığı 27±5 °C 'dir. Çözeltinin minimum miktarı 0,3 ml/mm² olacak şekilde hesaplanmıştır. Korozyon testinden önce numunelerin boyutları ölçülerek yüzey alanları hesaplanmış ve ağırlıkları hassas terazide tartılmıştır. Koroziv çözelti içine daldırılan numunelerin ağırlıkları belli sürelerde ölçülmüştür. Bu amaçla çözeltiden çıkarılan numuneler saf su ve alkol ile yıkanıp kurutulmuştur. Korozyon testi sonuçları, numunelerin birim yüzey alanı başına düşen ağırlık kaybı cinsinden mg/mm² birimiyle değerlendirilmiştir. Ayrıca numune yüzeylerindeki korozyonun gelişimi, numune yüzeylerinin optik mikroskopik incelemeleri ile izlenmiştir.

7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

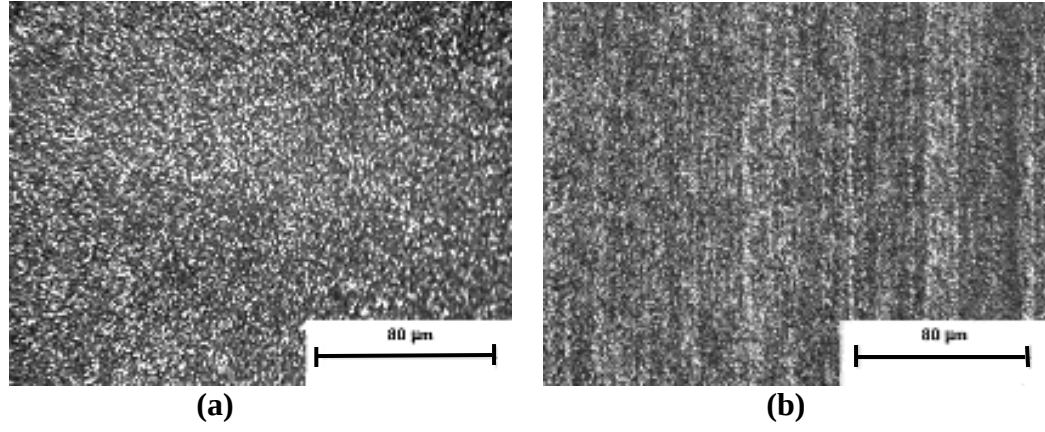
7.1. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Mikroyapıya Etkisi

Bu çalışmada kullanılan CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının oksidasyon işlemleri öncesi mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 7.1 ve Şekil 7.2 'de verilmiştir. CP-Ti eş eksenli α tanelerine sahiptir ve sertliğinin 180 HV₁ olduğu belirlenmiştir. Ti6Al4V alaşımı ise, deformasyon yönünde uzamış $\alpha+\beta$ tane yapısına sahip olup 294 HV₁ sertliğindedir.



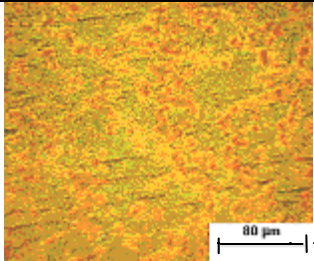
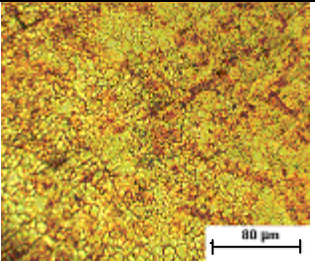
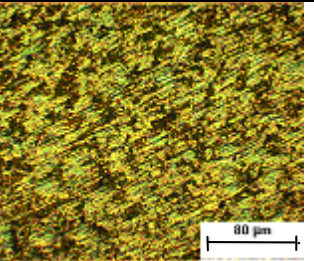
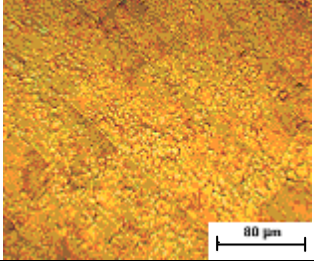
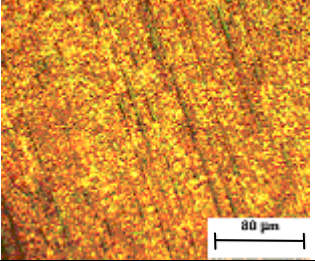
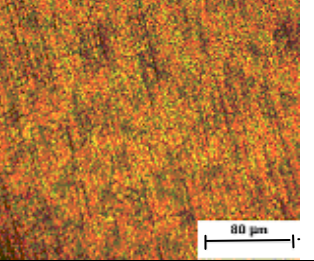
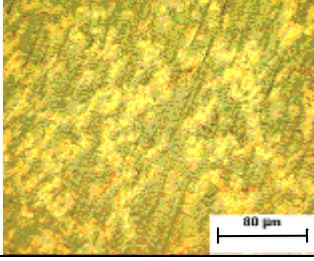
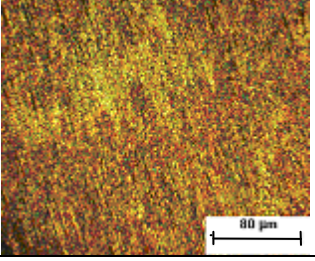
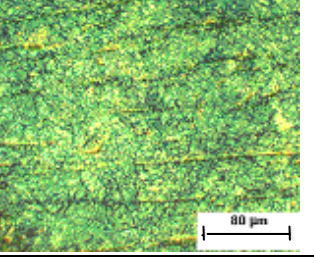
Şekil 7.1. Orjinal CP Ti'nin deformasyon yönüne a) dik ve b) paralel mikroyapı görüntüleri.

CP-Ti'nin termal oksidasyonu sonucu numune yüzeylerinde gerçekleşen değişimler Tablo 7.1 'de görülmektedir. Termal oksidasyon sonucu CP-Ti yüzeyinde oksit oluşmuştur. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak oksit filminin rengi değişmektedir.



Şekil 7.2. Orjinal Ti6Al4V alaşımının deformasyon yönüne a) dik ve b) paralel mikroyapı görüntüleri.

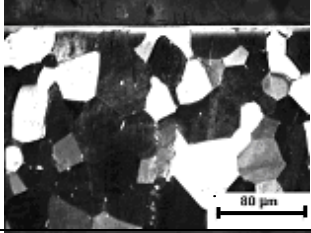
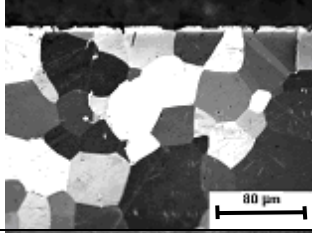
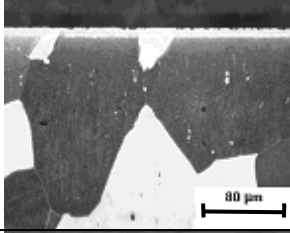
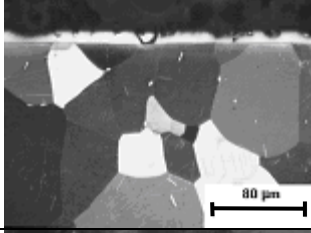
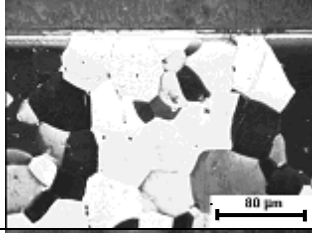
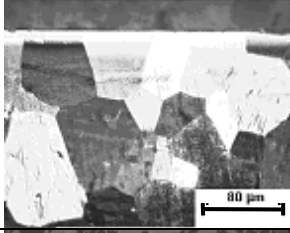
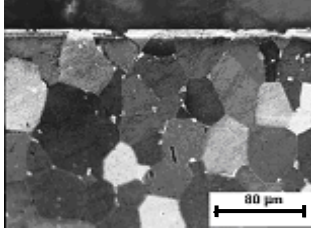
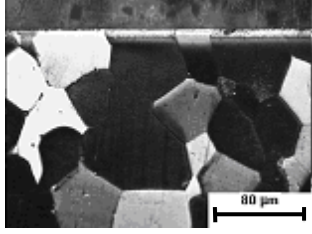
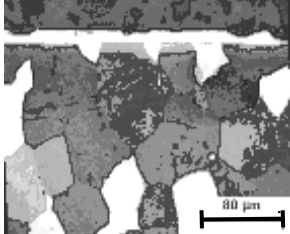
Tablo 7.1 Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş CP-Ti'nin yüzey görüntüleri.

Süre (saat)	Sıcaklık (°C)		
	750	800	850
2			
4			
8			

CP-Ti'nin farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyon sonrası oluşan mikroyapılarının kesit görüntüleri Tablo 7.2 'de verilmiştir. Oksitlenmiş yüzeyin hemen altında beyaz renkli bir bölge bulunmaktadır. Bu bölge oksijen difüzyon bölgesidir. Bu beyaz bölgenin hemen üstünde tam yüzeyde çok ince bir oksit tabakası bulunmaktadır. Fakat Tablo 7.2 'de görüntülerde bu oksit tabakası görülememektedir. Bunun nedeni, termal oksidasyonun vakum ortamında düşük oksijen kısmi basıncında yapılması sonucu yüzeyde çok ince bir oksit tabakasının oluşmasıdır ve optik mikroskopta bu ince oksit tabakasının görülememesidir. Düşük oksijen kısmi basıncında ve yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen termal oksidasyon sırasında metal yüzeyine adsorplanan oksijen hızlı bir şekilde metal içine doğru yayınmaktadır. Metal yüzeyin normal atmosferik ortamdakinden daha az oksijen beslenmesi ve metal içinde oksijen yayınmasının hızlı olması sonucu, yüzeyde oksit oluşumunu sağlayacak metal-oksijen oranının oluşması zorlaşmaktadır. Atmosferik koşullarda gerçekleştirilen termal oksidasyon sonucunda yüzeyde oksit oluşumu sağlayacak metal-oksijen oranının sürekli olarak sağlanması dinamik olarak büyüyen ve metal içine doğru kalınlaşan bir oksit tabakası ile sonuçlanmaktadır.

Tablo 7.2 'de termal oksidasyon süresi ve sıcaklığı arttıkça yüzey altındaki beyaz renkli oksijen difüzyon bölgesinin kalınlığının da arttığı görülmektedir. Bunun sebebi, termal oksidasyon zamanının artmasıyla yüzeyden içeri giren oksijen miktarının artması ve oksijenin metalin iç bölgelerine doğru yayınmasıdır. Aynı şekilde, Tablo 7.2 'ye bakıldığında sabit bir oksidasyon süresi için oksidasyon sıcaklığı arttığında da oksijen difüzyon bölgesinin kalınlığı artmaktadır. Bunun sebebi ise, titanyum içinde oksijen difüzyon hızının artan sıcaklığa bağlı olarak artmasıdır ve oksijenin metal içinde daha derin bölgelere nüfuz etmesidir. Termal oksidasyon uygulanan CP Ti'nin mikroyapısı (Tablo 7.2), orijinal mikroyapısı (Şekil 7.1 b) ile kıyaslandığında, termal oksidasyon uygulanan numunelerde tane kabalaşmasının meydana geldiği göze çarpmaktadır. Termal oksidasyon sıcaklığının artması ile tane kabalaşması artmaktadır. Numunelerin kesitlerinde, yüzeyden uzak bölgelerde yapılan sertlik ölçümlerinin sonuçları (kütlesel sertlik), Tablo 7.3 'de verilmiştir. Orjinal duruma nazaran termal oksidasyon işlemleri sonrası göbek sertliği azalmaktadır.

Tablo 7.2. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş CP-Ti'nin mikroyapı görüntüleri.

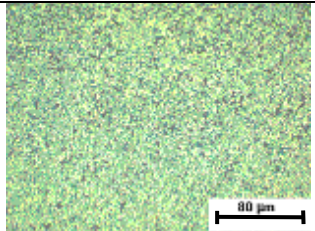
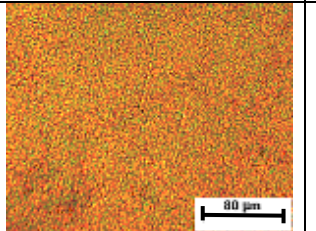
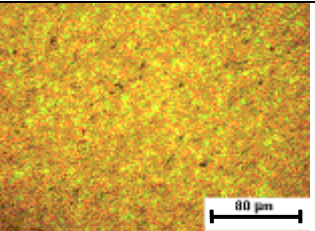
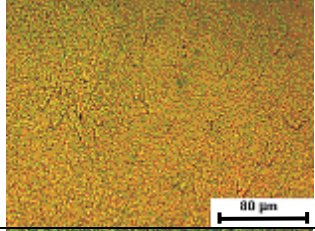
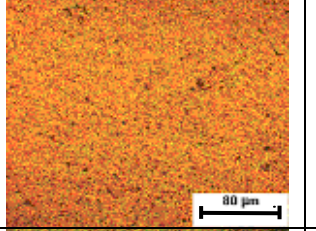
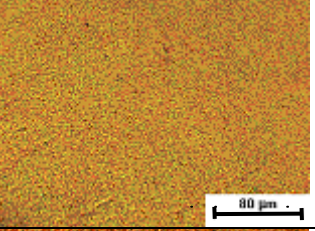
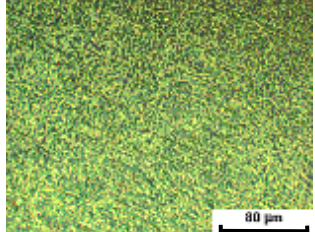
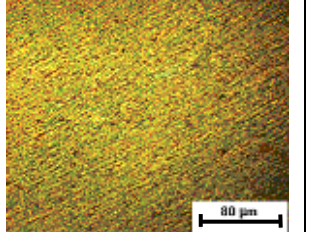
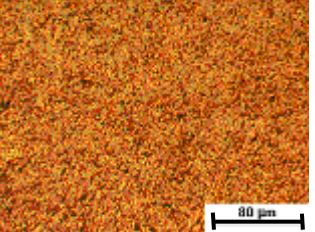
Süre (saat)	Sıcaklık (°C)		
	750	800	850
2			
4			
8			

Tablo 7.3. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş CP-Ti'nin yüzeyden uzak bölgelerdeki kütsel sertlik değeri.

Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Sertlik HV ₁
750	2	176
	4	169
	8	167
800	2	173
	4	168
	8	166
850	2	169
	4	163
	8	160

Ti6Al4V alaşımının termal oksidasyonu sonucu numune yüzeylerinde gerçekleşen değişimler Tablo 7.4 'de ve mikroyapısal değişimler Tablo 7.5 'de verilmiştir. Tablo 7.4 'den görüldüğü gibi, termal oksidasyon sıcaklığı ve süresi değiştikçe yüzeyde farklı renklerde oksit filmi oluşmuştur.

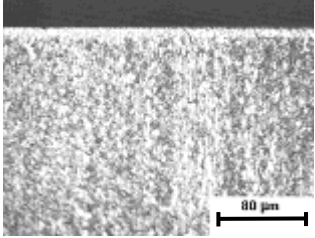
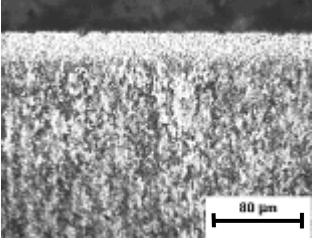
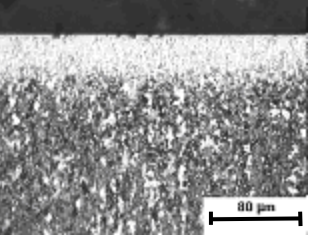
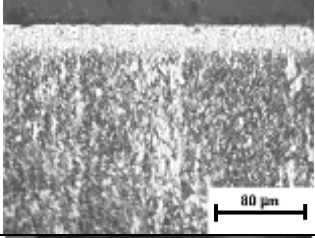
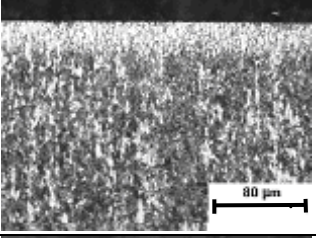
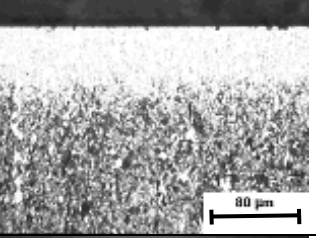
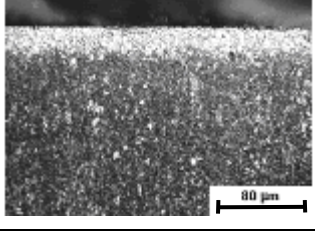
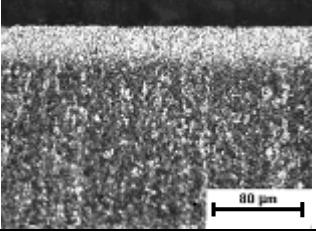
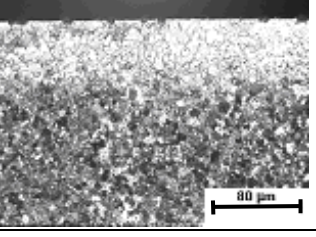
Tablo 7.4. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının yüzey görüntüleri.

Süre (saat)	Sıcaklık (°C)		
	750	800	850
2			
4			
8			

Termal oksidasyon uygulanmış olan Ti6Al4V alaşımının Tablo 7.5 'deki kesit fotoğraflarında yüzeydeki oksit tabakasının hemen altında beyaz renkli bölgeler yer almaktadır. Oksit tabakası çok ince olduğundan optik mikroskopta görülememektedir. Oksit tabakasının altındaki beyaz renkli bölgeler oksijen difüzyon bölgesi olarak bilinmekte olup, artan oksidasyon sıcaklık ve süresi ile genişlemektedir. Tablo 7.5 'deki kesit mikroyapıları Şekil 7.2.b ile karşılaştırıldığında, termal oksidasyon sonucu tane boyutunda artış olduğu ve

orijinal Ti6Al4V alaşımında deformasyon yönündeki uzamış tane yapısının özellikle yüksek sıcaklık oksidasyonu ile (850 °C 'de 8 saat) ortadan kalktığı görülmüştür. Tablo 7.6. 'de Ti6Al4V alaşımının yüzeyden uzak bölgelerde ölçülen kütsel sertlik değeri görülmektedir. Orjinal duruma nazaran, termal oksidasyon sonucu Ti6Al4V alaşımının sertliğinde azalma olmamıştır. Hatta çok az bir artış olmuştur.

Tablo 7.5. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının mikroyapı görüntüleri.

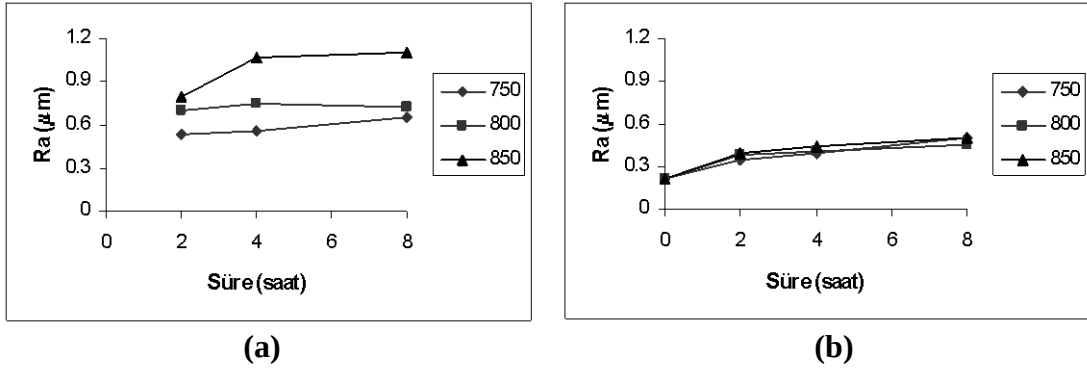
Süre (saat)	Sıcaklık (°C)		
	750	800	850
2			
4			
8			

Tablo 7.6. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının yüzeyden uzak bölgelerdeki kütlese sertlik değerleri.

Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Sertlik HV ₁
750	2	305
	4	303
	8	300
800	2	304
	4	301
	8	299
850	2	302
	4	299
	8	295

7.2. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

İncelenen malzemelerin yüzey pürüzlülüğü, ortalama pürüzlülük değerini ifade eden Ra değerine göre değerlendirilmiştir. Ra ‘nın birimi mikrometredir. Şekil 7. 3 de termal oksidasyon sıcaklık ve süresinin, CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının yüzey pürüzlülüğüne etkisi görülmektedir. Termal oksidasyon öncesi CP-Ti ‘nin pürüzlük değeri Ra=0,56 µm ve Ti6Al4V alaşımının pürüzlülük değeri Ra=0,22 µm olup artan sıcaklık ve süre ile yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Her iki malzemede en pürüzlü yüzey 850 °C de 8 saatlik termal oksidasyon sonucunda, CP-Ti için Ra=1,1 ve Ti6Al4V alaşımı için Ra=0,5 µm ölçülmüştür. Gerek orjinal durumda ve gerekse termal oksidasyon sonrasında Ti6Al4V alaşımında CP-Ti ‘e nazaran daha az pürüzlü yüzey elde edilmiştir. Termal oksidasyon sıcaklığının yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisi CP-Ti ‘de daha belirgindir.



Şekil .7.3. Termal oksidasyon süresine bağlı olarak a) CP-Ti ve b) Ti6Al4V alaşımının ortalama yüzey pürüzlülüğünün (R_a) değişimi.

7.3. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Sertliğe Etkisi

7.3.1. Yüzey Sertliği

Vakumda 750, 800 ve 850 °C de farklı sürelerde termal oksidasyona maruz kalmış CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının yüzeylerinde yapılan sertlik ölçümlerinin sonuçları Tablo A.7 'de verilmiştir. Belirli bir oksidasyon koşulu için her iki malzemede de sertlik yükü arttıkça sertlikte düşme olmaktadır. Bunun nedeni olarak, düşük yüklerde Vickers ucunun oksijen difüzyon bölgesi içinde kalmasıdır. Ancak uygulanan yük arttığında, batıcı uç oksijen difüzyon bölgesini aşarak metal içinde daha yumuşak bölgelere ulaşmaktadır. Bundan dolayı sertlik izi büyümekte ve sertlik değeri düşük çıkmaktadır.

Tablo 7.7 'de malzemelerin yüzey sertliklerinin oksidasyon süresi ile değişimleri verilmiştir. Belirli bir sıcaklıkta oksidasyon süresinin artmasıyla yüzey sertlik değerleri de artmaktadır. Çünkü aynı sıcaklıkta oksidasyon süresi arttıkça yüzeyden içeri giren oksijen miktarı da artmakta ve buna bağlı olarak daha derin bir oksijen difüzyon bölgesi oluşmaktadır.

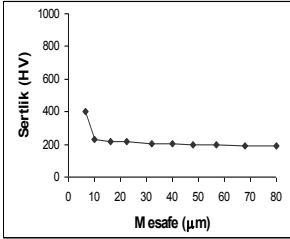
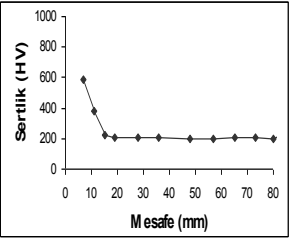
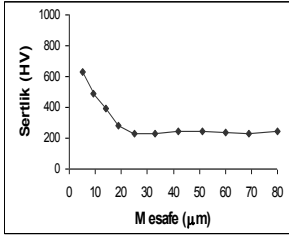
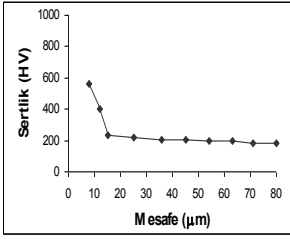
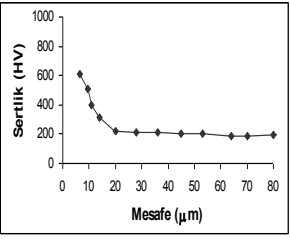
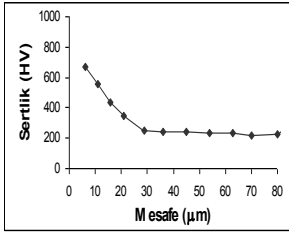
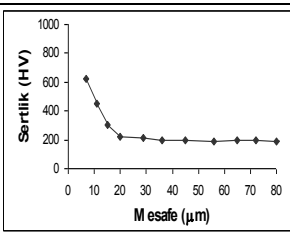
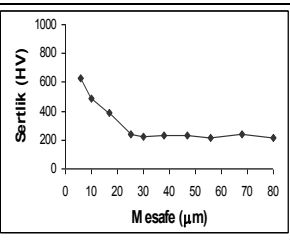
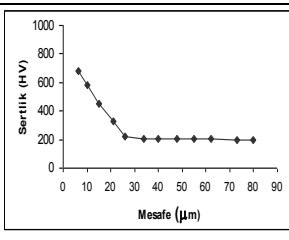
Tablo 7.7. 750 °C, 800 °C ve 850 °C oksitlenmiş CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının 50 gr, 100 gr ve 200 gr yük altında ölçülen yüzey sertlik değerleri.

Sıcaklık (°C)	CP Ti	Ti6Al4V																																
750	<table><caption>CP Ti at 750 °C</caption><thead><tr><th>Süre (saat)</th><th>50 gr (HV)</th><th>100 gr (HV)</th><th>200 gr (HV)</th></tr></thead><tbody><tr><td>2</td><td>580</td><td>450</td><td>350</td></tr><tr><td>4</td><td>620</td><td>500</td><td>400</td></tr><tr><td>8</td><td>650</td><td>550</td><td>450</td></tr></tbody></table>	Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)	2	580	450	350	4	620	500	400	8	650	550	450	<table><caption>Ti6Al4V at 750 °C</caption><thead><tr><th>Süre (saat)</th><th>50 gr (HV)</th><th>100 gr (HV)</th><th>200 gr (HV)</th></tr></thead><tbody><tr><td>2</td><td>580</td><td>450</td><td>350</td></tr><tr><td>4</td><td>780</td><td>600</td><td>480</td></tr><tr><td>8</td><td>880</td><td>650</td><td>550</td></tr></tbody></table>	Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)	2	580	450	350	4	780	600	480	8	880	650	550
Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)																															
2	580	450	350																															
4	620	500	400																															
8	650	550	450																															
Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)																															
2	580	450	350																															
4	780	600	480																															
8	880	650	550																															
800	<table><caption>CP Ti at 800 °C</caption><thead><tr><th>Süre (saat)</th><th>50 gr (HV)</th><th>100 gr (HV)</th><th>200 gr (HV)</th></tr></thead><tbody><tr><td>2</td><td>580</td><td>480</td><td>300</td></tr><tr><td>4</td><td>620</td><td>520</td><td>400</td></tr><tr><td>8</td><td>680</td><td>580</td><td>480</td></tr></tbody></table>	Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)	2	580	480	300	4	620	520	400	8	680	580	480	<table><caption>Ti6Al4V at 800 °C</caption><thead><tr><th>Süre (saat)</th><th>50 gr (HV)</th><th>100 gr (HV)</th><th>200 gr (HV)</th></tr></thead><tbody><tr><td>2</td><td>580</td><td>480</td><td>450</td></tr><tr><td>4</td><td>680</td><td>580</td><td>500</td></tr><tr><td>8</td><td>850</td><td>680</td><td>580</td></tr></tbody></table>	Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)	2	580	480	450	4	680	580	500	8	850	680	580
Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)																															
2	580	480	300																															
4	620	520	400																															
8	680	580	480																															
Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)																															
2	580	480	450																															
4	680	580	500																															
8	850	680	580																															
850	<table><caption>CP Ti at 850 °C</caption><thead><tr><th>Süre (saat)</th><th>50 gr (HV)</th><th>100 gr (HV)</th><th>200 gr (HV)</th></tr></thead><tbody><tr><td>2</td><td>620</td><td>500</td><td>380</td></tr><tr><td>4</td><td>720</td><td>580</td><td>450</td></tr><tr><td>8</td><td>780</td><td>620</td><td>480</td></tr></tbody></table>	Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)	2	620	500	380	4	720	580	450	8	780	620	480	<table><caption>Ti6Al4V at 850 °C</caption><thead><tr><th>Süre (saat)</th><th>50 gr (HV)</th><th>100 gr (HV)</th><th>200 gr (HV)</th></tr></thead><tbody><tr><td>2</td><td>680</td><td>580</td><td>500</td></tr><tr><td>4</td><td>750</td><td>620</td><td>550</td></tr><tr><td>8</td><td>880</td><td>680</td><td>580</td></tr></tbody></table>	Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)	2	680	580	500	4	750	620	550	8	880	680	580
Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)																															
2	620	500	380																															
4	720	580	450																															
8	780	620	480																															
Süre (saat)	50 gr (HV)	100 gr (HV)	200 gr (HV)																															
2	680	580	500																															
4	750	620	550																															
8	880	680	580																															

7.3.2. Kesit Sertliği

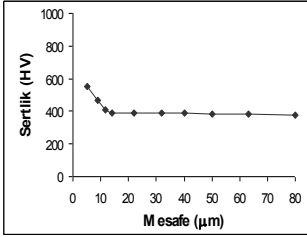
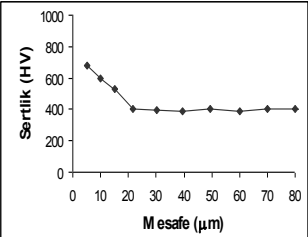
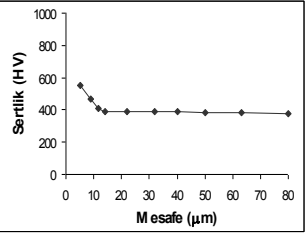
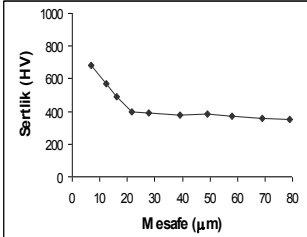
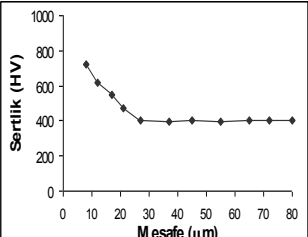
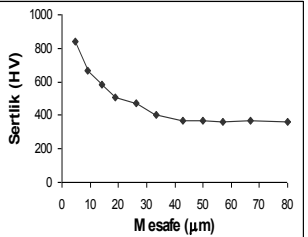
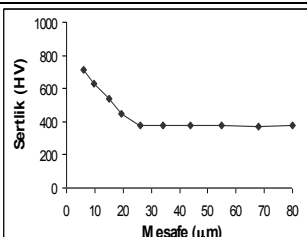
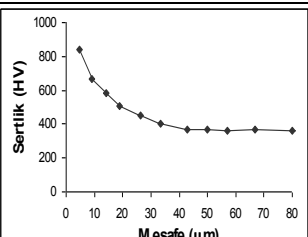
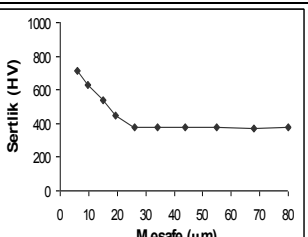
Termal oksitlenmiş CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının kesitlerinde, yüzeyden merkeze doğru yapılan sertlik ölçümlerinin sonuçları sırasıyla Tablo 7.8 ve 7.9 'de verilmiştir. Grafiklerden anlaşıldığı gibi yüzeyden içeri doğru gidildikçe sertlik düşmektedir. Sıcaklığın ve sürenin artması oksijenin daha derinlere difüze olmasına ve sertlik derinliğinin artmasını sağlamaktadır.

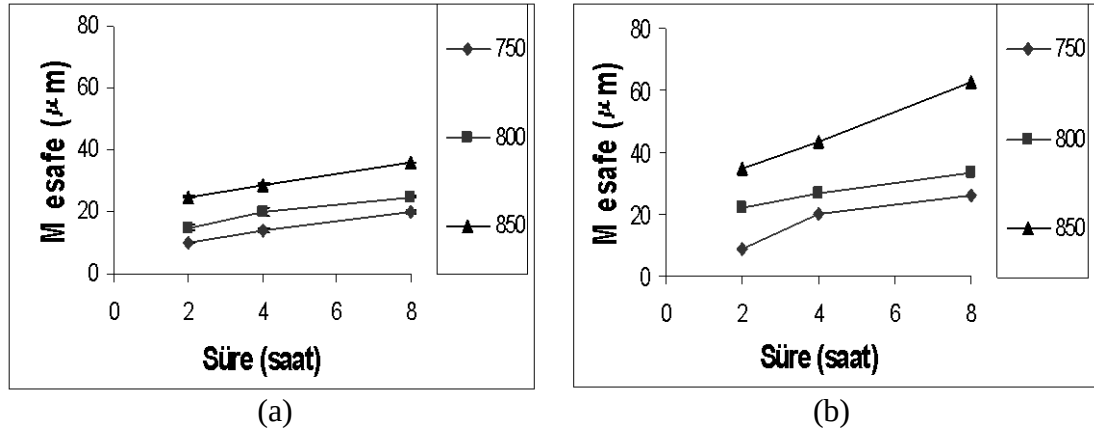
Tablo 7.8. 750 °C, 800 °C ve 850 °C 'de farklı sürelerde termal oksitlenmiş CP-Ti 'de yüzeyden itibaren sertlik değişimi.

Süre (saat)	Sıcaklık (°C)		
	750	800	850
2			
4			
8			

Tablo 7.8 ve 7.9 ‘da sertliğin sabit kalmaya başladığı değere karşı gelen mesafe oksijen difüzyon derinliği olarak alınmıştır. Termal oksidasyon parametrelerini oksijen difüzyon derinliğine etkisi CP-Ti için Şekil 7.4 (a)‘da ve Ti6Al4V alaşımı için Şekil 7.4 (b)‘de verilmiştir. Her iki malzemede artan oksidasyon sıcaklık ve süresi ile oksijen difüzyon derinliği artmaktadır. Aynı termal oksidasyon koşullarında Ti6Al4V alaşımı CP-Ti ‘den daha yüksek difüzyon derinliği sergilemiştir. Buna göre, Ti6Al4V alaşımında CP-Ti ‘ye nazaran oksijenin daha kolay ve hızlı yayıldığını söylemek mümkündür.

Tablo 7.9. 750 °C, 800 °C ve 850 °C ‘de farklı sürelerde termal oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımında yüzeyden itibaren sertlik değişimi.

Süre (saat)	Sıcaklık (°C)		
	750	800	850
2			
4			
8			



Şekil 7.4. Termal oksitlenmiş a) CP-Ti ve b) Ti6Al4V alaşımı için difüzyon derinliği–zaman grafikleri

7.4. Termal Oksidasyon Kinetiği

Oksijenin titanyum içerisindeki difüzyonunun parabolik kinetik şartlarını sağladığı ve termal oksidasyon parametrelerinin tahmin edilebilirliği daha önceki çalışmalarda deneysel olarak kanıtlanmıştır [41]. Ti6Al4V (Grade 23) alaşımı için yapılan çalışmada, 600-800°C sıcaklıkları arasında farklı sürelerde atmosferik basınçta gerçekleştirilen termal oksidasyon işlemleri sonrasında oksijen difüzyon bölgesi derinliğinin (X) sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olduğu gösterilmiştir. Söz konusu çalışmada,

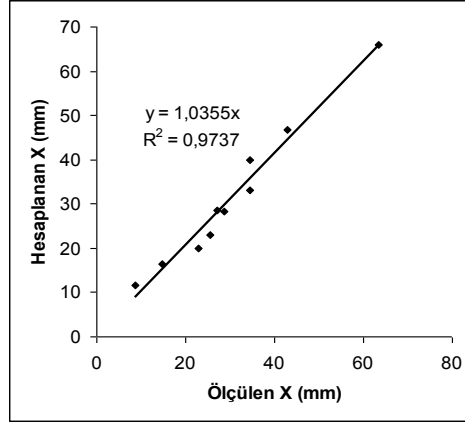
$$X = 10^{6,034} \theta^{0,4977} \quad (7.1)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada, θ birleştirilmiş sıcaklık ve zaman parametresi olarak yer almaktadır ve burada

$$\theta = t \exp(\Delta E/RT) \quad (7.2)$$

olarak ifade edilmektedir [t: zaman (saat), T: sıcaklık (Kelvin), R: gaz sabiti (joule/mol Kelvin) ve ΔE : difüzyon aktivasyon enerjisi (joule)]. Şekil 7.5’de, bu çalışmada kullanılan termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak (sıcaklık ve süre) Ti6Al4V alaşımı için ölçülen ve Denklem 7.1’ göre hesaplanan X değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Hesaplanan ve ölçülen değerlerin tutarlı olduğu açıkça görülmektedir. CP-Ti için bu türde bir çalışma olmadığından hesaplama yapmak mümkün olmamıştır fakat bu

çalışmadaki deneysel verilere göre aynı eğilimin benzer şekilde CP-Ti için de geçerli olduğu saptanmıştır. Oksijenin CP-Ti içindeki difüzyon hızının Ti6Al4V alaşımından farklı olması halinde Denklem 7.2 ‘den farklı bir eğilim olacaktır. Sonuç olarak termal oksidasyon parametreleri arasında düşük sıcaklık uzun süre veya yüksek sıcaklık kısa süre ile aynı oksijen difüzyon derinliğini sağlamak mümkündür.



Şekil 7.5. Ti6Al4V alaşımı için ölçülen ve denklem 1’ göre hesaplanan X değerlerinin karşılaştırılması

Farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyona tabi tutulan CP-Ti’nin ve Ti6Al4V alaşımının ön karakterizasyon incelemeleri yapıldıktan sonra, farklı sıcaklıklarda yaklaşık olarak aynı oksijen difüzyon derinliğini veren termal oksidasyon süreleri eldeki deneysel verilere ve hesaplamalara göre belirlenmiştir.

Buna göre;

- 750 °C ‘de 8 saat
- 800 °C ‘de 4 saat
- 850 °C ‘de 1,5 saat

termal oksidasyon koşulları seçilerek, sonraki deneysel çalışmalar bu numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yukarıda ifade edilen oksidasyon koşullarında CP-Ti’de ortalama 20 µm ve Ti6Al4V alaşımında ortalama 27 µm oksijen difüzyon derinliği oluşmuştur.

Tablo A.7 ‘de orjinal ve aynı difüzyon derinliklerine sahip farklı sıcaklık ve sürede oksitlenmiş CP-Ti ve Ti6Al4V alaşım numunelerinin yüzey sertlik değerleri verilmektedir. Hem oksitlenmiş CP-Ti hem de oksitlenmiş Ti6Al4V alaşım numunelerin yüzey sertlik değerleri kendi aralarında yaklaşık aynı olduğu görülmektedir.

7.5. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Oksit Türüne Etkisi

Şekil B.1 (a) ‘da işlemsiz CP-Ti’nin ve Şekil B.2 (a) ‘da işlemsiz Ti6Al4V alaşımının XRD paternleri görülmektedir. İşlemsiz CP-Ti’nin XRD paterninde α -titanyum fazının farklı düzlemlerinden gelen difraksiyon pikleri gözlenirken Ti6Al4V alaşımının XRD paterninde α fazının yanı sıra β fazı da görülmektedir.

Şekil B.1 (b), (c), ve (d) ‘de termal oksitlenmiş CP Ti’nin XRD paternleri verilmiştir. CP Ti’nin termal oksidasyonu sonucu yüzeyde titanyum dioksitin rutil formu oluşmuştur. XRD Paternlerinde X-ışınlarının oluşan oksit tabakasının kalınlığından daha derine nüfuz etmesi sonucu α -titanyumun difraksiyon pikleri de görülmektedir. XRD paternlerinde α -titanyum piklerinin orijinal difraksiyon açılarından daha küçük açılara ötelendiği görülmektedir. Bu durum α -titanyum latisinde çözünen oksijene bağlı olarak latis sabitlerindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, α -titanyum pik şiddetlerinin artan oksidasyon sıcaklığına bağlı olarak düştüğü görülmektedir.

Oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımına ait XRD paternleri Şekil B.2 (b), (c), ve (d) ‘de verilmiştir. Ti6Al4V alaşımı üzerinde oluşan oksit tabakasında rutil tipi titanyum dioksit fazı belirlenmiştir. CP-Ti’da olduğu gibi α -titanyum piklerinin küçük açılara ötelenirken artan oksidasyon sıcaklığı nedeniyle pik şiddetleri düşmüştür. Termal oksidasyonun görece yüksek sıcaklıkta yapılması oluşan oksidin rutil tipinde olmasını teşvik etmektedir. Oksit kalınlığındaki muhtemel artış sonucu da oksit altından elde edilen difraksiyon piklerinin şiddeti azalmaktadır.

7.6. Termal Oksidasyonun Parametrelerinin Rockwell C Testi Sonuçlarına Etkisi

Orijinal ve aynı oksijen difüzyon derinliklerine sahip CP Ti numunelerde gerçekleştirilen Rockwell C testi sonuçları Tablo 7.10 ‘da verilmiştir. Tablo 7.10 ‘dan

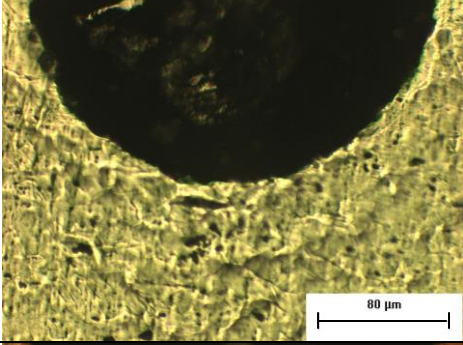
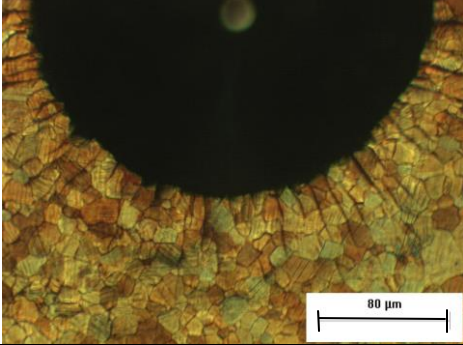
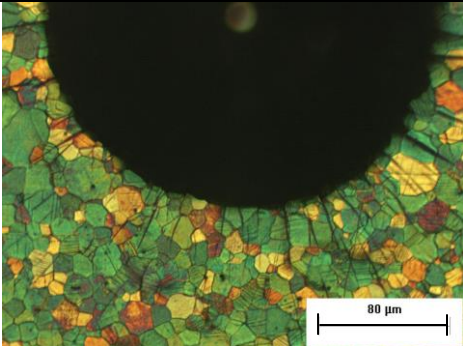
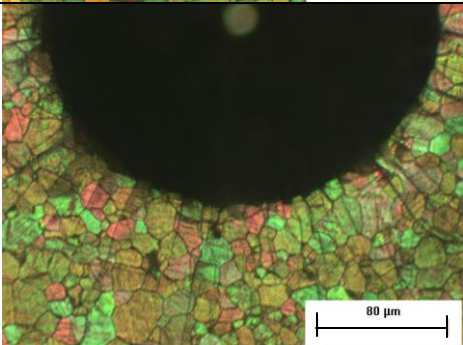
görüreceği gibi orijinal CP Ti numude Rockwell C izi çevresinde sadece plastik deformasyon oluşurken, termal oksidasyon işlemi görmüş numunelerde Rockwell C izlerinin etrafında radyal çatlaklar oluşmaktadır.

İşlem görmemiş ve aynı termal oksidasyon işlem koşullarına sahip Ti6Al4V alaşım numunelerinde gerçekleştirilen Rockwell C testi sonuçları Tablo 7.11’ de verilmiştir. Orijinal ve 750 °C 8 saat oksidasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerde oluşan Rockwell C izi çevresinde çatlak oluşmamakta ve sadece plastik deformasyon meydana gelmektedir Tablo 7.11 ‘den görüleceği gibi 750 °C 8 saat oksidasyon işlemine tabi tutulmuş numunede oluşan Rockwell C izi işlemsiz duruma göre daha küçüktür. Diğer termal oksidasyon işlemi görmüş Ti-6Al-4V titanyum alaşımı numunelerinde ise Rockwell C izi çevresinde radyal çatlaklar oluşmaktadır ve oluşan iz işlemsiz numuneye göre daha küçüktür.

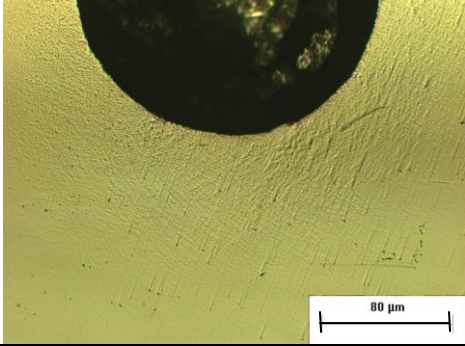
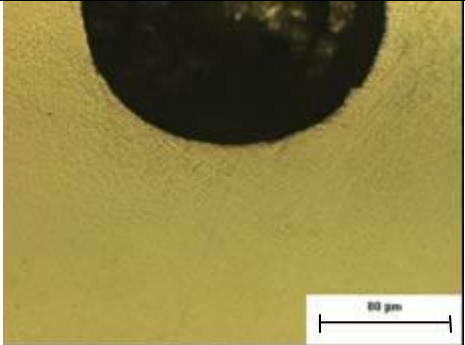
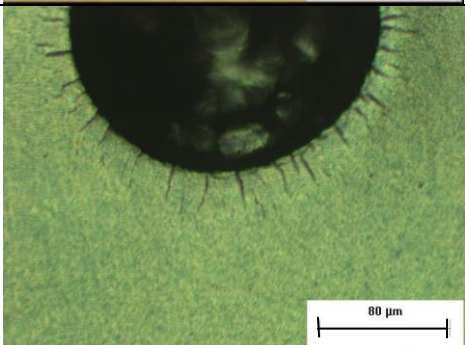
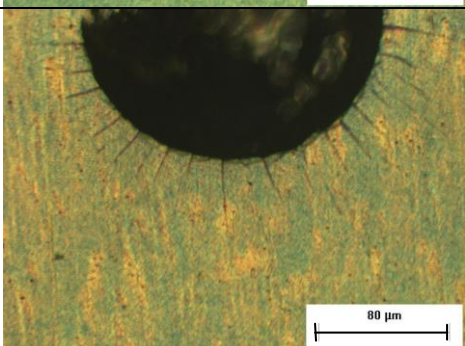
Tablo 7.10 ve Tablo 7.11 ‘de verildiği üzere aynı termal oksidasyon işlem koşullarına sahip Ti6Al4V alaşım numunelerinin yüzeylerinde oluşan Rockwell C iz çatlakları CP-Ti numunelere göre daha kısa ve sıktır.

850 °C ‘de 1,5 saat termal oksidasyona tabi tutulan CP-Ti ve 750 °C ‘de 8 saat termal oksidasyona tabi tutulan Ti6Al4V alaşımı diğer termal oksidasyon koşullarına nazaran çatlama daha fazla direnç göstermişlerdir.

Tablo 7.10. Orjinal ve farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş CP-Ti numunelerinin Rockwell C iz fotoğrafları.

Sıcaklık (°C) ve Süre (saat)	10X
İşlemsiz	
750 °C 8 SAAT	
800 °C 4 SAAT	
850 °C 1,5 SAAT	

Tablo 7.11. Orjinal ve farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş Ti6Al4V alaşım numunelerinin Rockwell C iz fotoğrafları.

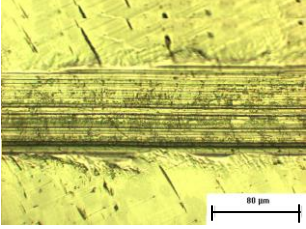
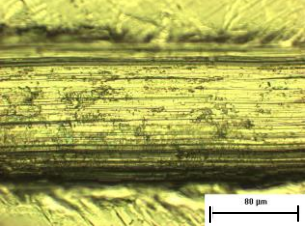
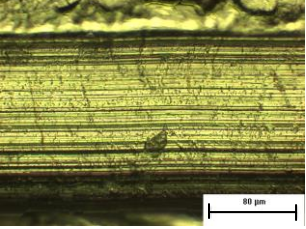
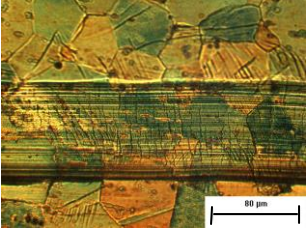
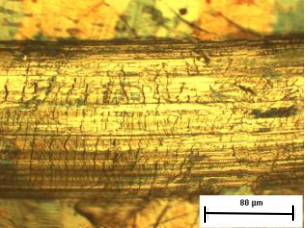
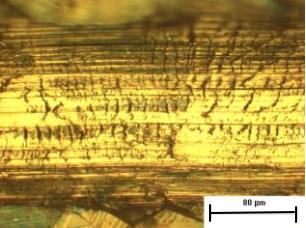
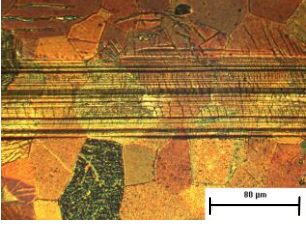
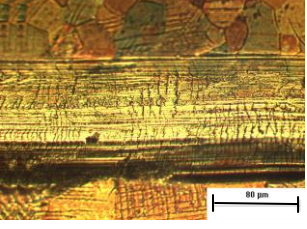
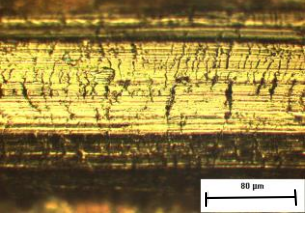
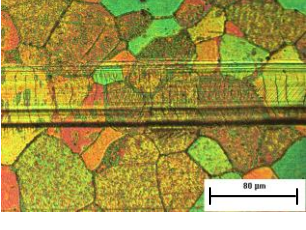
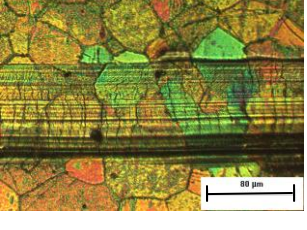
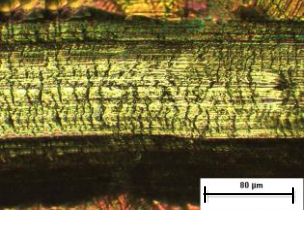
Sıcaklık (°C) ve Süre(saat)	10X
İşlemsiz	
750 °C 8 SAAT	
800 °C 4 SAAT	
850 °C 1,5 SAAT	

7.7. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Çizik Direncine Etkisi

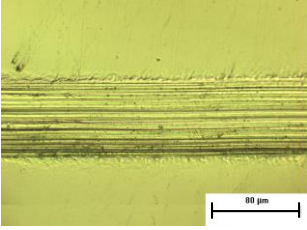
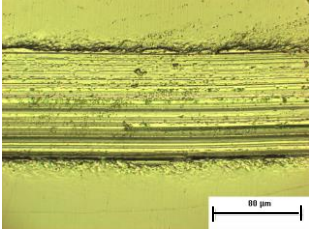
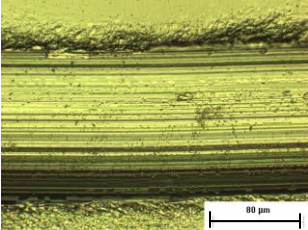
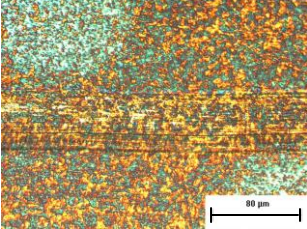
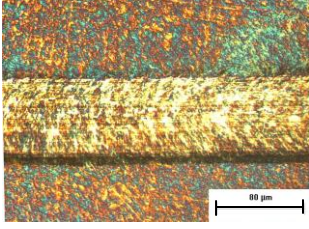
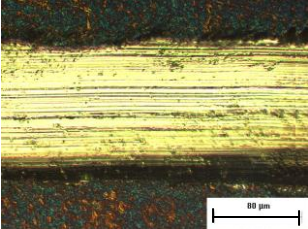
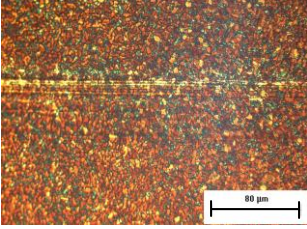
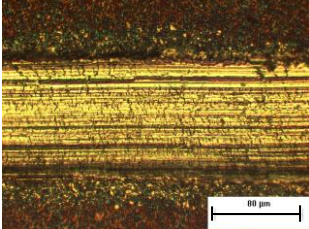
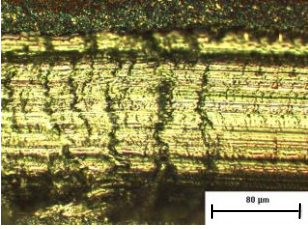
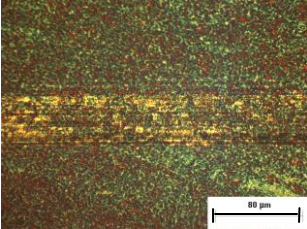
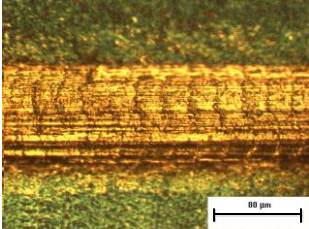
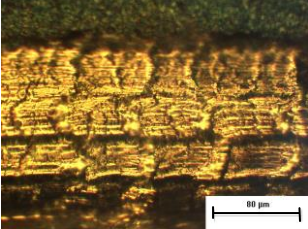
CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımları için orijinal numunelere ve 750 °C 8 saat, 800 °C’de 4 saat ve 850 °C’ de 1.5 saat termal oksidasyon işlemleri sonucunda oksijen difüzyon derinlikleri yaklaşık olarak aynı mertebelerde belirlenmiş olan numunelere farklı sabit çizme yüklerinde (5, 10 ve 20 N) çizik testleri yapılmıştır. CP Ti ‘de gerçekleştirilen çizik testlerinin sonucunda kullanılan her bir yük ve numune için çizik izi çatlak paternlerini karakterize edecek optik mikroskop görüntüleri Tablo 7.12 ‘de verilmiştir. Tablo 7.12 ‘den de görüleceği gibi işlem görmemiş CP-Ti ‘de artan yüke bağlı olarak çizik içinde çok belirgin çatlama görülmemiştir. Artan çizme yüküne bağlı olarak çizik izleri daha geniş ve daha derin olmaktadır. Termal oksidasyona tabi tutulan CP-Ti numunelerinin yüzeylerinde özellikle 10 N ve 20 N yüklerde oluşturulan çiziklerin içinde çatlaklara rastlanmıştır. 850 °C ‘de 1,5 saat oksitlenen CP Ti ‘de diğer oksidasyon koşullarına nazaran daha ince ve daha az çatlak içeren iz oluşmuştur. Tablo 7.13 ‘den görüleceği gibi, termal oksidasyon uygulanan Ti6Al4V alaşımı için çatlama en yüksek direnç 750 °C ‘de 8 saat oksitlenen numunede elde edilmiştir. Ti6Al4V alaşımında oksidasyon sıcaklığı artması ile çizik genişliği ve çizik içinde çatlak yoğunluğu artmaktadır. Aynı termal oksidasyon işlem koşullarına sahip CP-Ti ve Ti6Al4V alaşım numunelerinde 20 N çizme yükünde elde edilen üç boyutlu profil görüntüleri Tablo 7.14 ‘de verilmiştir. Tablo 7.14 ‘den görüleceği gibi aynı termal oksidasyon işlem koşullarına sahip CP-Ti numuneler üzerinde oluşan çizik izlerinin derinlikleri Ti6Al4V alaşım numunelerinde oluşanlardan daha derindir.

Yaklaşık olarak aynı oksijen difüzyon derinliklerine sahip olan termal oksidasyon görmüş Ti6Al4V alaşım numunelerinde kullanılan her bir çizik test yükü için çizik içerisinde çatlaklar görülmüştür. Artan çizik yüküne bağlı olarak çizik içerisinde oluşan çatlakların miktarları azalmakla birlikte büyüklükleri artmaktadır. Aynı zamanda özellikle sabit 10 ve 20 N çizme yüklerinde artan termal oksidasyon işlem sıcaklığına sahip Ti6Al4V alaşımlarının çizik izlerinde oluşan çatlakların miktarı azalırken çatlaklar genişlemektedir.

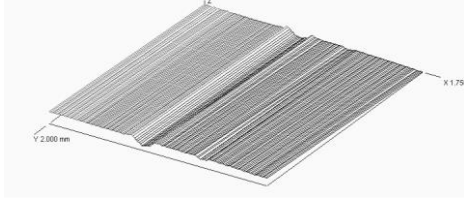
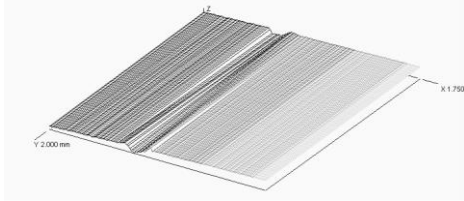
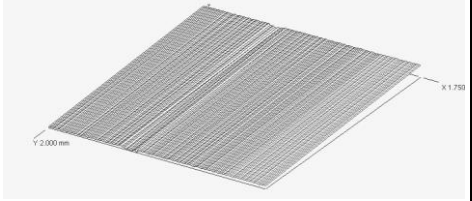
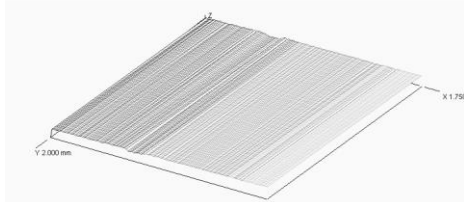
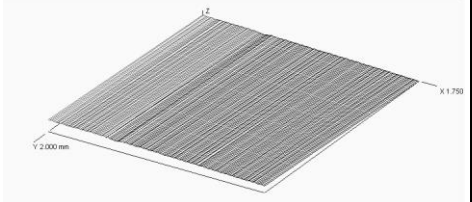
Tablo 7.12. Orijinal ve farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş CP-Ti'nin çizik fotoğrafları

Sıcaklık(°C) ve Süre (saat)	Çizik Yüğü (Newton)		
	5N	10N	20N
İşlemsiz			
750 °C 8 Saat			
800 °C 4 Saat			
850 °C 1,5 Saat			

Tablo 7.13. Orijinal ve farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş Ti6Al4V alaşım numunelerinin çizik fotoğrafları

Oksidasyon Sıcaklık ve Süresi	Çizik Yüğü (Newton)		
	5N	10N	20N
İşlemsiz			
750°C 8 SAAT			
800°C 4 SAAT			
850°C 1,5 SAAT			

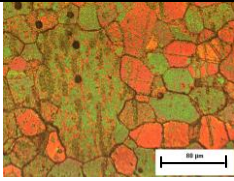
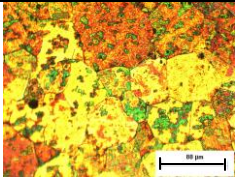
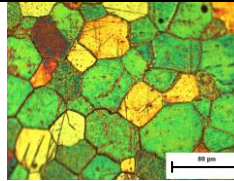
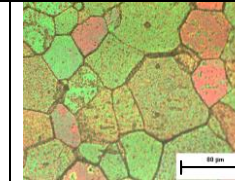
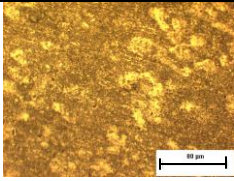
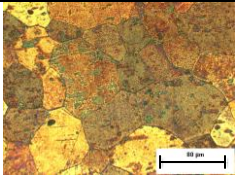
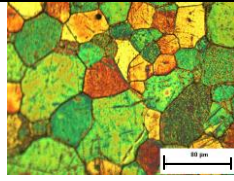
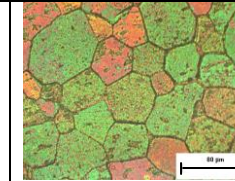
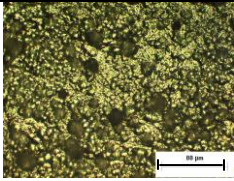
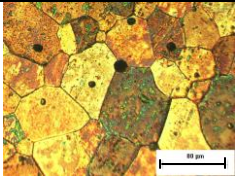
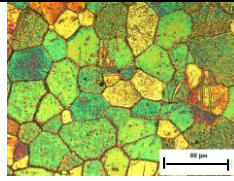
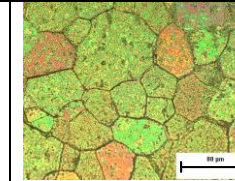
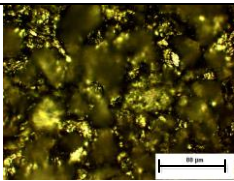
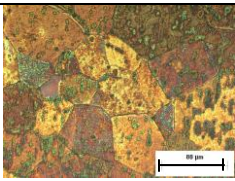
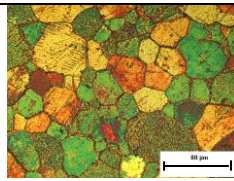
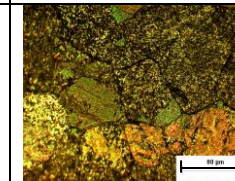
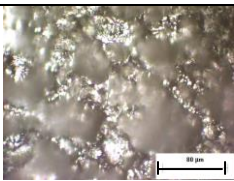
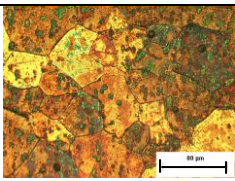
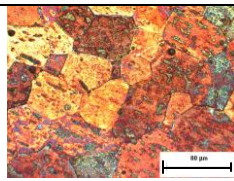
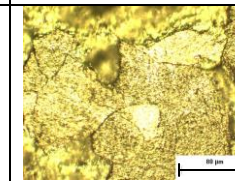
Tablo 7.14. Farklı sıcaklık ve sürelerde termal oksidasyon görmüş CP-Ti ve Ti6Al4V alaşım numunelerinin üç boyutlu profil fotoğrafları.

Sıcaklık (°C) ve Süre (saat)	CP Ti	Ti6Al4V Alaşımı
750 °C 8 Saat		
800 °C 4 Saat		
850 °C 1,5 Saat		

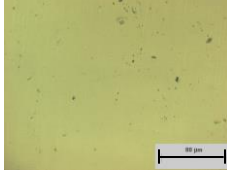
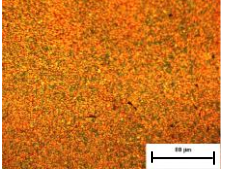
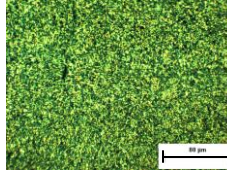
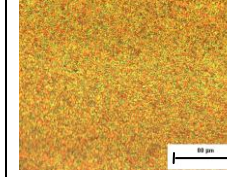
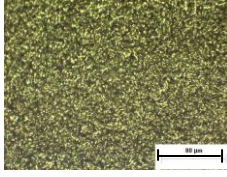
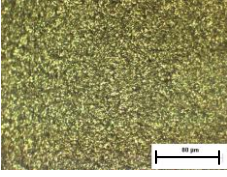
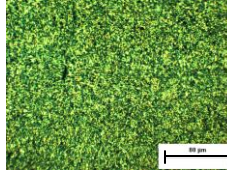
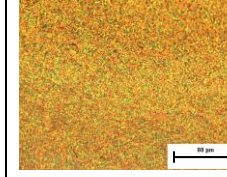
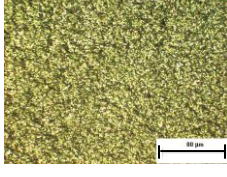
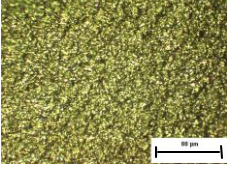
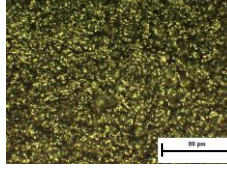
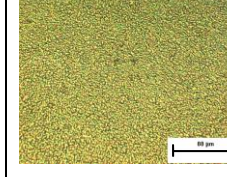
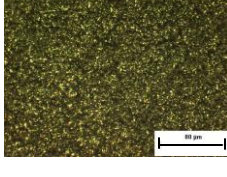
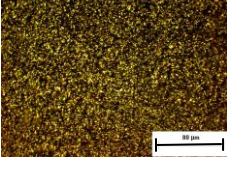
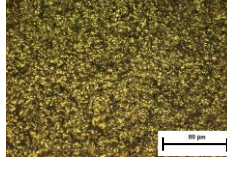
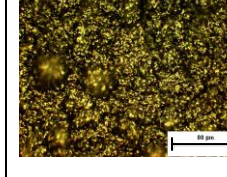
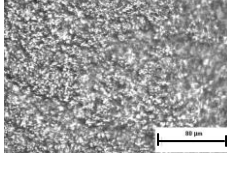
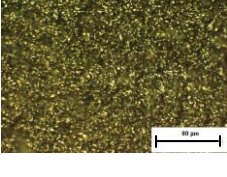
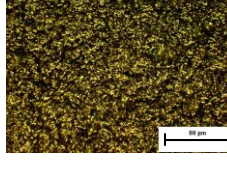
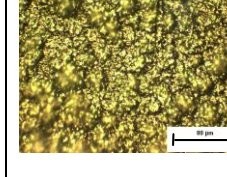
7.8. Termal Oksidasyon Parametrelerinin Korozyon Direncine Etkileri

Korozyon testleri için aynı oksijen difüzyon derinliğini veren koşullarda (750 °C ‘de 8 saat, 800 °C ‘de 4 saat, 850 °C ‘de 1,5 saat) termal oksidasyona tabi tutulan ve işlemsiz numunelerin korozyonu 5 M HCl çözeltisine daldırılarak yapılmıştır. 5 M HCl çözeltisinde yapılan korozyon testinde zamanla numunelerin yüzeyindeki değişimler Tablo 7.15 ve Tablo 7.16 ‘de verilmiştir. Tablo 7.15 ve Tablo 7.16 ‘da görüldüğü gibi, korozyon testi sırasında oksitli yüzeylerde oyuklar oluşmuş ve zamanla bu oyukların çevresindeki oksit tabakası metalden ayrılarak düşmüştür. Test süresine bağlı olarak ağırlık kaybı değişimi Tablo 7.17 ve korozyon hızı Tablo 7.18 ‘de verilmektedir.

Tablo 7.15. İşlemsiz, 750 °C ‘de 8 saat oksitli, 800 °C ‘de 4 saat oksitli ve 850 °C ‘de 1,5 saat oksitli CP-Ti numunelerinin korozyon testi sırasında yüzey görünümlerinin zamanla değişimi.

Korozyon Süresi (saat)	Sıcaklık (°C) ve Süre (saat)			
	İşlemsiz	750-8 Saat	800-4 Saat	850-1,5 Saat
0				
41				
150				
420				
800				

Tablo 7.16. İşlemsiz, 750 °C ‘de 8 saat oksitli, 800 °C ‘de 4 saat oksitli ve 850 °C ‘de 1,5 saat oksitli Ti6Al4V alaşım numunelerinin korozyon testi sırasında yüzey görünümlerinin zamanla değişimi.

Korozyon Süresi (saat)	Sıcaklık (°C) ve Süre (saat)			
	İşlemsiz	750-8 Saat	800-4 Saat	850-1,5 Saat
0				
41				
150				
420				
800				

Tablo 7.17 ve Tablo 7.18 ‘de görüldüğü gibi orijinal durumda CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımı hemen hemen aynı korozyon direncini göstermiştir. Termal oksidasyon işlemleri her iki malzeme için de korozyon hızının azalmasını sağlamıştır. Termal oksidasyon işlemi

yapılmış bütün numuneler belirli bir süre ağırlık kaybı göstermemiştir. Tablo 7.18 ‘de korozyon testine tabi tutulan CP-Ti ve Ti6Al4V alaşım numunelerinin ağırlık kaybının başladığı süreler verilmiştir. Bu süreler her numune için değişmektedir. Belirli bir süre içinde numune üzerine adsorplanan ve oksit yüzeyinden oksit-metal ara yüzeyine yayınan koroziif çözelti ara yüzeyde yayılarak metal-oksit bağlanmasını zayıflatmışlardır. Bunun sonucu olarak yüzeydeki oksit tabakası parçalar halinde dökülmeye başlamıştır.

Bu aşamanın sonrasında korunmasız kalan numunelerde hızlı bir çözünme ve ağırlık kaybı görülmüştür. Tablo 7.15 ‘de CP-Ti için düşük sıcaklıkta uzun süre gerçekleştirilen termal oksidasyon işlemleri korozyona karşı daha dirençli yüzeyler oluşturmuştur. 800 °C ‘de 4 saat ve 750 °C ‘de 8 saat oksidasyona tabi tutulan CP-Ti numuneleri 5 M HCl çözeltisi içinde 1200 saat tutma süresinde dahi korozyona uğramamışlardır. Termal oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımında ise bunun tersi bir durum gözlenmiştir. Korozyon testleri sırasında en düşük korozyon direnci 750 °C ‘de 8 saat termal oksitleme koşulunda sağlanırken, yüksek sıcaklıkta kısa süre oksitlenen (850 °C ‘de 1,5 saat) Ti6Al4V alaşımı en yüksek korozyon direncine sahiptir.

Tablo 7.17. İşlemsiz, 750 °C ‘de 8 saat oksitli, 800 °C ‘de 4 saat oksitli ve 850 °C ‘de 1,5 saat oksitli CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının 5M HCl çözeltisi içindeki ağırlık kaybı değerlerinin süre ile değişimi.

Sıcaklık (°C) ve Süre (saat)	CP-Ti	Ti6Al4V
İşlemsiz		
750 °C 8 Saat		
800 °C 4 Saat		
850 °C 1,5 Saat		

Tablo 7.18 ‘de korozyona tabi tutulan numunelerin korozyon hızı değerleri verilmektedir. Buna göre, CP-Ti için, 850 °C ‘de 1,5 saat işlem gören numunenin korozyon hızı oksit tabakası koptuktan sonra orijinal durumdaki CP-Ti ‘ye göre çok yüksektir. Ti6Al4V alaşımında ise korozyon hızı değerleri birbirine yakın seyretmektedir.

Tablo 7.18. CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımı için korozyon başlama süresi ve korozyon hızı.

	CP Ti				Ti6Al4V Alaşımı			
	İşlemsiz	750 °C 8 Saat	800 °C 4 Saat	850 °C 1,5 Saat	İşlemsiz	750 °C 8 Saat	800 °C 4 Saat	850 °C 1,5 Saat
Korozyonun Başladığı Süre(Saat)	6	>1200	>1200	126	0	24	41	107
Korozyon Hızı (g/cm ²)/saat	6,9x10 ⁻²	0	0	20,1x10 ⁻²	5,9x10 ⁻²	6,4x10 ⁻²	7,6x10 ⁻²	5,4x10 ⁻²

8. GENEL SONUÇLAR

8×10^{-3} mbar basınç altında 750 °C, 800 °C ve 850 °C ‘de yapılan termal oksidasyonun CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının özellikleri üzerindeki etkileri aşağıda özetlenmiştir.

- 1- Termal oksidasyon sonrasında yüzeylerde ince oksit tabakası oluşmuş ve metal içerisine oksijen difüzyonu gerçekleşmiştir. Oluşan oksit tabakası rutil formundaki TiO_2 ’dir. Oksijen difüzyon bölgesinin derinliği sıcaklık ve süreye bağlı olarak artmaktadır.
- 2- CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının termal oksidasyonu sonucu ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (Ra) artmaktadır. CP-Ti için 0,22 μm ‘den 0,5 μm ‘e, Ti6Al4V alaşımı için 0,56 μm ‘den 1,1 μm ‘e yükselmektedir.
- 3- Yüzey sertliği değerleri CP-Ti için 360 $HV_{0,05}$ ‘den 795 $HV_{0,05}$ ‘e, Ti6Al4V alaşımı için ise 485 $HV_{0,05}$ ‘den 871 $HV_{0,05}$ ‘e yükselmiştir.
- 4- CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımında, termal oksidasyon sırasında düşük sıcaklık-uzun süre veya yüksek sıcaklık-kısa süre uygulamaları ile aynı oksijen difüzyon derinlikleri elde edilmektedir. 750 °C ‘de 8 saat, 800 °C ‘de 4 saat ve 850 °C ‘de 1,5 saat oksidasyon sonucunda CP-Ti numunelerinde 20 μm ve Ti6AL4V alaşım numunelerinde ise 27 μm oksijen difüzyon derinliği elde edilmiştir.
- 5- Rockwell C testi ve çizik testi sonuçlarına göre aynı difüzyon derinliklerine sahip numunelerde, CP-Ti için 850 °C 1,5 saat oksidasyona tabi tutulan numune ve Ti6Al4V alaşımı için ise 750 °C ‘de 8 saat oksidasyona tabi tutulan numune diğer oksidasyon koşullarına göre çatlamaya daha dirençlidir.

- 6- 5 M HCl asit çözeltisi içinde yapılan korozyon deneyleri sonucunda, CP-Ti için 750 °C 'de 8 saat ve 800 °C 'de 4 saat oksidasyona tabi tutulan numuneler ve Ti6Al4V alaşımı için ise 850 °C 'de 1,5 saat oksidasyona tabi tutulan numuneler diğer oksidasyon koşullarına göre korozyona daha dirençlidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Tanrıöver, K. ve Taşçı, A.**, Ağustos 1997. Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlemi, Makine Magazin, **58**.
- [2] **International Titanium Association**, <http://www.titanium.org>
- [3] **Brunette, D.M., Tengwall, B., Textor, M. And Thomsen, P.**, 2001. Titanium in Medicine, Springer Verlag, Heidelberg.
- [4] **Long, M. and Rack, H.J.**, 1998. Titanium alloys in total joint replacement- a materials science perspective, Biomaterials, 19, 1621-1639.
- [5] **Baydur, G.**, 1981. Malzeme, Milli Eğitim Bakanlığı Devlet Kitapları, İstanbul.
- [6] **Büyük Larousse**, 1986. Milliyet Yayınları, 22.cilt, **11557**.
- [7] **ASM Metals Handbook**, 9. Edition, Volume 3 Properties and Selection : Stainless Steels, Tool Materials and Species-Purpose Metals Titanium and Titanium Alloys, **352**.
- [8] **ASM Metals Handbook**, 8. Edition, Volume 1 *Properties and Selection of Metals, Stainless Steels*, Titanium and Titanium Alloys, **1147**.
- [9] **Beazley, T.M.**, April 1996. Events and Trends in Metal and Materials Commodities, Journal of the Minerals Metals&Materials Society.
- [10] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/maden/linkler/kayanyazilar/titan.htm>
- [11] <http://www.mta.gov.tr/madenler/dunya.asp>
- [12] <http://www.ido.org.tr/default.asp?ID=702>
- [13] <http://www.cascadiadesignstudio.com/titanium-rings-color.htm>
- [14] http://www.dunyam.com.tr/devami.php?duyuru_id=10&ileri=2
- [15] <http://www.hekimim.com/estetik/implant/implant.htm#implantalarin>
- [16] http://jumbomagaza.com/index.html?target=Teflon_vvrubnlerTitano.html

- [17] **DeGarmo, E.P., Black, J.T., Kohser, R.A.**, 1984. Materials and Processes in Manufacturing, Macmillan Publishing Company, New York.
- [18] **Askeland, D.R.**, 1994. The Science and Engineering of Materials, VNR International, USA.
- [19] **ASM Metals Handbook**, 8.Edition, Volume 7 Atlas of Microstructures of Industrial Alloy, Microstructure of Titanium and Titanium Alloys, 321.
- [20] **Brooks, C.R.**, 1986. Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys, ASM Ohio, USA.
- [21] **İşler, A.**, 1997. Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlem ve Mekanik Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Ezugwu, E.O. and Wang, Z.M.**, August 1997. Titanium Alloys and Their Machinability, Journal of Materials Processing Technology, 262.
- [23] **International Titanium Association**, <http://www.titanium.org>
- [24] **Imam, M.A., and Fraker, A.C.**, 1996. Titanium Alloys as Implant Materials, in Medical Applications of Titanium and Its Alloys, Brown, S.A., Lemons, J.E., ASTM, Philadelphia, 3-15.
- [25] **Dearnley, P.A.**, 199. A Review of Metallic, Ceramic, and Surface-Treated Metals Used for Bearing Surfaces in Human Joint Replacement, Institution of Mechanical Engineers Proceeding, Part H, Journal of Engineering in Medicine **213**, 107-135.
- [26] **Boyer, R., Welsch, G. And Collings, E.W.**, 1994. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [27] **Long, M. and Rack, H.J., H.J.**, 2001. Friction and Surface Behaviour of Selected Titanium Alloys During Reciprocating-Sliding Motion, Wear, 249, 158-168.
- [28] **Komotori, J., Lee, B.J., Dong, H. and Dearnley, P.A.**, 2001. Corrosion Response of Surface Engineered Titanium Alloys Damaged by Prior Abrasion, Wear, 88-98, 1-11.
- [29] **Dong, H. and Bell, T.**, Enhanced Wear Resistance of Titanium Surfaces by A New Thermal Oksidation Treatment, Wear, 238, 131-137.

- [30] **Boettcher, C., Bell, T. and Bell, T. and Dong, H.**, 2002. Surface Engineering of Timet 550 With Oxygen to Form A Rutile-Based, Wear Resistant Coating, Metallurgical and Materials Transactions A.,33, 1201-1211.
- [31] **Qi, P.-Y., Li, X.Y., Dong, H. and Bell, T.**, 2002. Characterization of The Palladium- Modified Thermal Oksidation-Treated Titanium,Materials Science and Eng,neering A, 326, 330-342.
- [32] **Bloyce, A., Qi, P.-Y., Dong, H.and Bell, T.**, 1998. Surface Modification of Titanium Alloys For Combined Improvement in Corrosion and Wear Resistance, Surface and Coatings Technology, 107, 125-132.
- [33] **Dong, H., Bloyce, A., Morton, P.H. and Bell, T.**, 2001. Surface Oxidation of A Titanium or Titanium Alloy Article, United States Patent, No: 6,210,807, Dated April 3, 2001.
- [34] **Lopez, M.F., Jimenez, J.A. and Gutierrez, A.**, 2003. Corroision Study of Surface-Modified Vanadium-Free Titanium Alloys, Electrochima Acta, 48, 1395-1401.
- [35] **Kofstad, P.**, 1988. High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, Essex.
- [36] **Gobel, M., Haannspel, V.A.C. and Stroosnijder, M.F.**, 2001. On The Deteröination of Diffusion Coefficients of Oxygen in One-Phase Ti (α -Ti) and Two-Phase (α -and β -Ti) by Micro-Hardness Measurement, Oxidation of Metals, 55, 137-151.
- [37] **Weisman, S. and Shrier, A.**, 1968. Strain Distribution in Oxidized Alpha Titanium Crystals, in The Science, Technology and Application of Titanium, 441-458, Jaffee, R.I., Promisel, N.E., Pergamon Press, London.
- [38] **Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramarian, P.R. and Kaczprzak, L.**, 1990. Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park Ohio.
- [39] **Shanmlen, J.E. and Redden, T.K.**, 1968. Air contamination and Embrittlement of 199-208, Jaffe, R.I., Promisel, N.E., Pergamon Press, London
- [40] **Unnam, J., Shenoy, R.N. and Clark, R.K.**, 1986. Oxidation of Commercial Purity Titanium, Oxidation of Metals, 26, 231-252.
- [41] **Güteryüz, H.**, 2003.Surface Treatment of Ti-6Al-4V Alloy by Thermal Oxidation, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

EKLER

Tablo A.1 Bazı titanyum alaşımlarının fiziksel özellikleri.

Alaşım	Yoğunluk (gr/cm ³)	Erime Noktası (°C)	Isıl İletkenlik (W/m-K)	Isınma Isısı (J/kg)	Isıl Genleşme (µm/mK)	Elektrik İletkenliği (µ-ohm)
Grade 1	4.5	1670	16	520	8.35	420 n-ohm
Grade 2	4.5	1665	16	520	8.35	420 n-ohm
Grade 3	4.5 - 4.54	1660	16	520	8.35	420 n-ohm
Ti-0.3Mo-0.8Ni	4.52		19	540	9.5	521 n-ohm
Ti-5Al-2.5Sn	4.46	1590	7.6	523	9.4	1.57
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	4.54		7.1	460	7.7	1.9
Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo	4.48	1650	6.4		9	
Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo	4.816		6.9		10.3	1.62
Ti-6Al-4V	4.43	1680	6.8	580	9	1.71
Ti-6Al-6V-2Sn	4.58	1650	6.6	670	9	1.57
Ti-7Al-4Mo	4.48	1650	6.1	515	9.7	1.7
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	4.65	1635	7.7		8.6	
Ti-3Al-2.5V	4.48	1704			9.9	
Ti-13V-11Cr-3Al	4.84		6.9	545	10.6	1.78

Tablo A.2. Titanyum alaşımlarının kimyasal bileşimleri.

MALZEMENİN TANIMLANMASI				MALZEMENİN KİMYASAL BİLEŞİMİ													
Alaşımlar Türü	Alaşımların Sembolleri	Ticari veya Yaygın Adları	Malzeme No.su UNS Numarası	Kalıtsal Elementleri (% maks.)							Alaşımların Elementleri (% maks.)						
				N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	V	Diğerleri			
Saf	ASTM Grade 1	RMI 30, Ti-35A	R50250, 3.7025.1	0.03	0.10	0.015	0.20	0.18									
	ASTM Grade 2	RMI 40, Ti-50A, A-40	R50400, 3.7035.1	0.03	0.10	0.015	0.30	0.25									
	ASTM Grade 3	RMI 55, Ti-65A, A-55	R50550, 3.7055.1	0.05	0.10	0.015	0.30	0.35									
	ASTM Grade 4	RMI 70, Ti-75A, A-70	R50700, 3.7065.1	0.05	0.10	0.015	0.50	0.40									
	ASTM Grade 7	RMI 0.2Pd, TiTech0.2Pd, MMA1942, Ti0.2Pd	R52400	0.03	0.10	0.015	0.30	0.25							Pd: 0.12-0.25		
α	ASTM Grade 11	RMI 0.2Pd, TiTech0.2Pd, MMA1942, Ti0.2Pd	R52250	0.03	0.10	0.015	0.20	0.18							Pd: 0.12-0.25		
	Ti-0.3Mo-0.8Ni	Ti Code 12	3.7105	0.03	0.10	0.015	0.30	0.25							Ni: 0.8		
	Ti-5Al-2.5Sn	RMI 5A12.5Sn, A-110AT, MMA 5137	R54520, 3.7115	0.05	0.08	0.02	0.50	0.20	5	2.5							
	Ti-5Al-2.5Sn (ELI)	RMI 5A12.5Sn ELI, A-95	R54521	0.07	0.08	0.0125	0.25	0.12	5	2.5							
	Ti-8Al-1Mo-1V	RMI 8A11Mo1V, Ti-B11, HA 8118	R54810	0.05	0.08	0.015	0.30	0.12	8			1	1				
süper α	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Ti-6242	R54620, 3.7145	0.05	0.05	0.0125	0.25	0.15	6	2	4	2					
	Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo	RMI 6A12Nb1Ta0.8Mo, Ti-621/0.8	R56210	0.02	0.03	0.0125	0.12	0.10	6			1			Nb: 2, Ta: 1		
	Ti-2.5Al-1Sn-5Zr-1Mo	Ti-679	R54790	0.04	0.04	0.008	0.12	0.17	2.25	11	5	1			Si: 0.2		
	Ti-5Al-5Sn-2Zr-2Mo	Ti-5522-S	R54560	0.03	0.05	0.0125	0.15	0.13	5	5	2	2			Si: 0.25		
	Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si	IMI 605	3.7155	0.05	0.08	0.015	0.20	0.19	6		5	0.5			Si: 0.25		
α + β	Ti-6Al-4V	IMI 318, Ti-64, C-120AV, HA 6510	R56400, 3.7165.1	0.05	0.10	0.0125	0.30	0.20	6				4				
	Ti-6Al-4V (ELI)	IMI 318, Ti-64, C-120AV, HA 6510	R56401	0.05	0.08	0.0125	0.25	0.13	6				4				
	Ti-6Al-6V-2Sn	Ti-662	R56620, 3.7175	0.04	0.05	0.015	1	0.20	6	2			6		Cu: 0.25		
	Ti-7Al-4Mo	RMI 7A14Mo, C-135A Mo, HA 7146	R56740	0.05	0.10	0.013	0.30	0.20	7			4					
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	Ti-6246	R56260	0.04	0.04	0.0125	0.15	0.15	6	2	4	6					
β	Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Cr-2Mo-0.25Si	Ti-6-22-22-S		0.03	0.05	0.0125	0.25	0.14	6	2	2	2			Cr: 2, Si: 0.25		
	Ti-4Al-4Mo-2Sn	IMI 550	3.7185	0.05	0.08	0.015	0.20	0.25	4	2		4			Si: 0.5		
	Ti-3Al-2.5V	Ti-3-2.5, Half 6-4, Tubing Alloy	3.7195	0.015	0.05	0.015	0.30	0.12	3				2.5				
	Ti-13V-11Cr-3Al	13-11-3, Tinned Ti 13V11Cr3Al, B-120-VCA	R58010	0.05	0.05	0.025	0.35	0.17	3				13		Cr: 11		
	Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	8823 beta alloy	R58820	0.05	0.05	0.015	2.5	0.17	3			8	8				
	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	RMI 3A18V6Cr4Mo4Zr, Beta-C alloy, 38-6-44	R58640	0.03	0.05	0.020	0.25	0.12	3		4	4	8		Cr: 6		
	Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	Beta III		0.05	0.10	0.020	0.35	0.18		4.5	6	11.5					
	Ti-5Al-2.5Sn-2Zr-4Mo-4Cr	Ti-17		0.04	0.05	0.0125	0.30	0.13	5	2	2	4			Cr: 4		
	Ti-10V-2Fe-3Al	Ti-10-2-3		0.05	0.05	0.015	2.5	0.16	3				10				

Tablo A.3. Titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri.

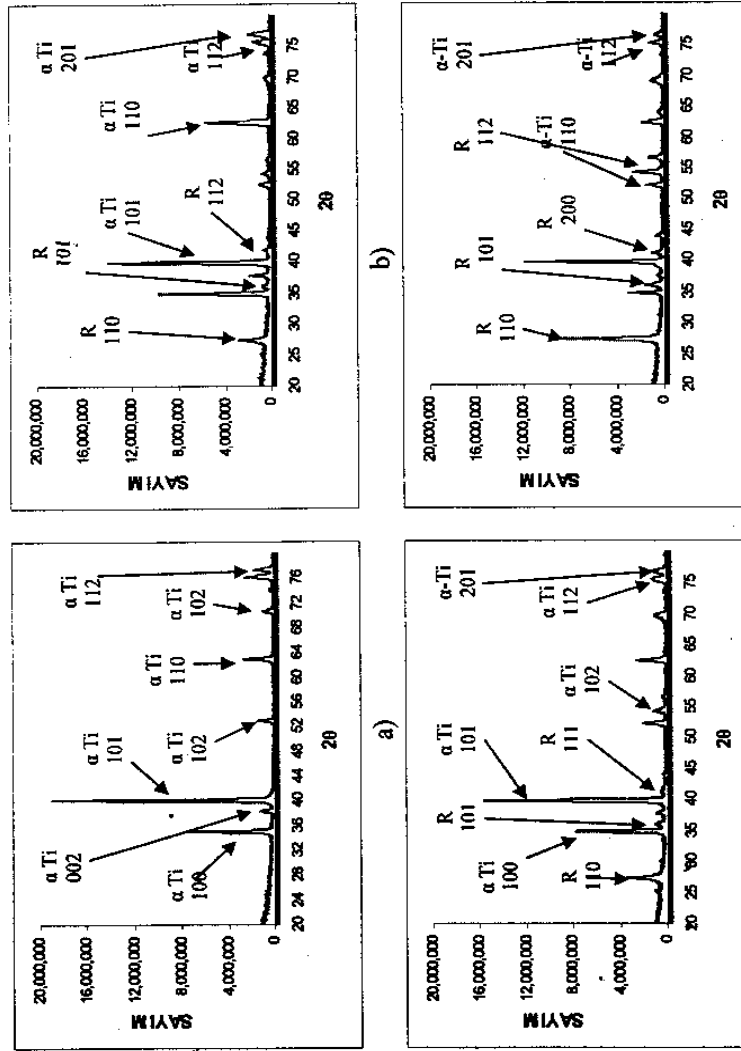
Alaşımların Türü	Alaşımların Sembold	Parçanın Durumu	Elastik Modül (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Kesil Deneşimi (%)	Charpy Kırma Enerjisi (J)	Sertlik (HRC)	İşleniş ve Kaynak Özellikleri	Kullanıldığı Alanlar ve Özellikleri
Saf Titanyum	ASTM Grade 1	Tavlınmış	103	241	172	24	30	135	120 HB	Uygun bir soğutma hızı ve keskin tavlama orta hızında derin petollerle tavlama. Tavlama: 700°C'de 2-24 saat, ve havada soğutma. Soğutma hızı: 400-600°C'de 30-60 saat, ve havada soğutma. Soğuk sacı verme: 200-400°C	Hava alanlarının içkileri, yüzey tipi ekipmanlar, su arıtma sistemlerinde ve deniz alanlarında
	ASTM Grade 2	Tavlınmış	103	345	276	20	30	150	200 HB		Hava alanlarının altlarında, denizcilik ve kompozit işlem uygulamalarında kondensat ve egzozatör borularında
	ASTM Grade 3	Tavlınmış	107	450	380	25	50	60	225 HB		Hava alanlarının altlarında, jet motoru yanma odasında, iletken sıcak kanallarda içi ve dışı kimyasal ve denizcilik
	ASTM Grade 4	Tavlınmış	107	630	550	20	40	25	265 HB		Kompozit parçaları, yanma odası, kimyasal işlem tankları, pompaların ve borular
	ASTM Grade 7	Tavlınmış	103	345	276	20	30	150	200 HB		Çok iyi korozyon dayanımı gösterdiğinden kimyasal işlem endüstrisinde
12	Ti-0.3Mo-0.8Ni	Tavlınmış	110	510	415	33		15		Koruyucu soğutucu sıvılar ve yüksek sıcaklıkta düşük hızlarda işlenir. Tavlama: 700-750°C. Soğutma hızı: 400-600°C'de 1-2 saat ve havada soğutma. Keskin tavlama ve düşük hızlarda derin petollerle tavlama. Tavlama: 720-845°C'de 10 saat - 4 25 saat (veya aynı yüksek sıcaklık için ve tüm boyut ve boyut soğutma. Soğutma hızı: 340-650°C'de 1-4 saat ve havada soğutma.	Korozyona dayanım amacıyla kullanılır, Gr1 ve Gr2'ye göre korozyona daha dayanıklı ve mukavemeti daha yüksektir. Gaz ve tuzlar kullanılır.
	Ti-5Al-2.5Sn	Tavlınmış	110	862	827	15	40	23	36		Korozyona belirli yüksek sıcaklığa dayanım gösteren yerlerde
	Ti-5Al-2.5Sn (ELI)	Tavlınmış	110	779	717	17	40	43	35		250 Cmm altında çalışan yüksek basınçlı sistemlerde kullanılır
super α	Ti-8Al-1Mo-1V	Dubleks tavlınmış	120	1000	950	15	28	34	35	İşleniş hızından Ti-6Al-4V ile benzer şekilde çalışır. Kolaylıkla kaynak edilebilir.	450°C'ye kadar yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda, jet motoru parçalarında ve iyi bir bükülme ile iyi bir sürtünme dayanımı gerektiren yerlerde kullanılır

Tablo A.5: Titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri (devam).

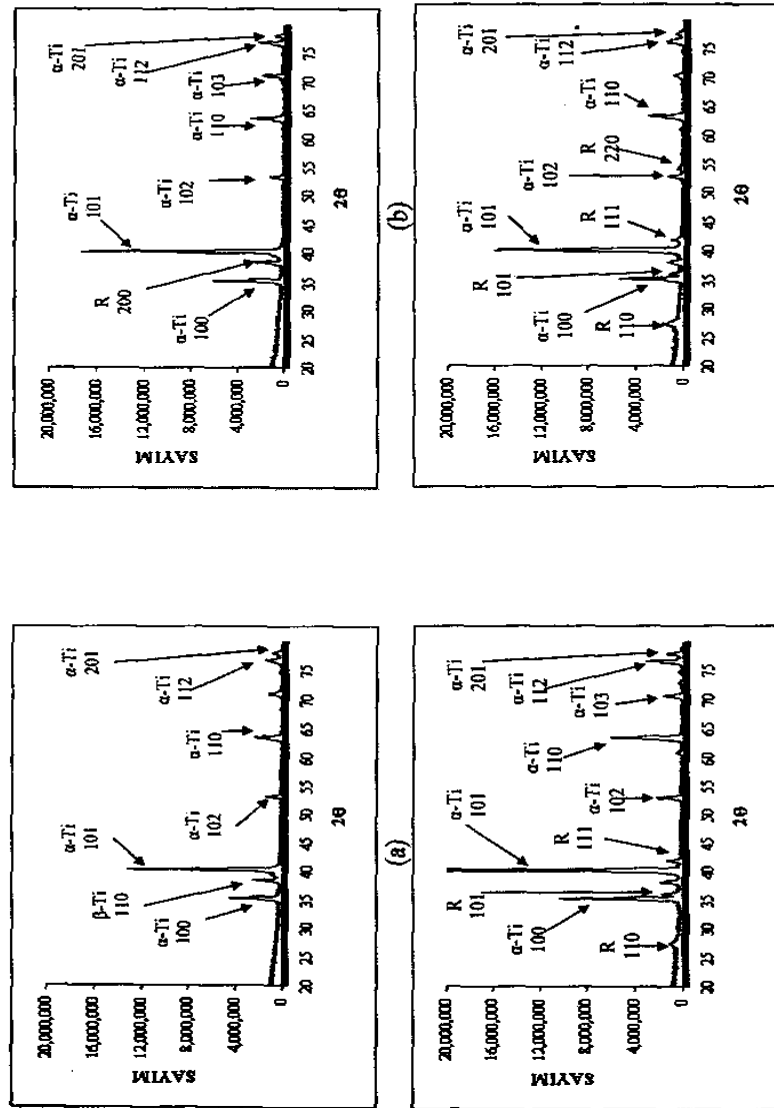
Alaşımların Türü	Alaşımların Sembolü	Parçaların Durumu	Elastiklik Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Alma Dayanımı (MPa)	Uzunma (%)	Kesil Daralması (%)	Charpy Kurma Enerjisi (J)	Sertlik (HRC)	İşleme, Kaynak ve İşlenebilirlik Özellikleri	Kullanıldığı Alanlar ve Özellikleri
α+β	Ti-8Mn	Tavlama	114	965	860	15			36	Saf titanyum ile aynı işlenebilirlikte olup, Tavlama: 705 C, Yaşlandırma: 400-510 C'de 1-8 saat, Soğuk İşlem: 280-315 C	Hareketli uygulamalarda sac, petli ve pleki malzemelerinde kullanılmaktadır.
	Ti-7Al-4Mo	Yaşlandırılmış	110	1170	1035	10	20	17	38	Saf titanyum ile aynı işlenebilirlikte olup, Tavlama: 700 C, Çözeltiye Alma: 850-900 C'de 1/2-2 saat ve su verme, Yaşlandırma: 540-650 C'de 2-8 saat ve havada soğuma, Çözeltiye Alma: 950 C'de 1 saat ve sonra havada veya daha hızlı soğuma, Yaşlandırma: 540 C'de 8 saat ve sonra havada soğuma, Tavlama: 700 C, Çözeltiye Alma: 913 C, Yaşlandırma: 510 C, Soğuk İşlem: 871-927 C	Çalışma sıcaklığı 425 C'ye ulaşan dak ve kompresör kanalları gibi jet motoru parçalarının yapımında kullanılır.
	Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Cr-2Mo-0.25Si	Tavlama	123	1160	1070	18	25	20			Yüksek dayanım ve koluna kolodğu perçektir büyük kesitli parçaların imalatında kullanılmaktadır.
	Ti-3Al-2.5V	Tavlama	103	655	560	29		54			Uçaklardaki hidrolik bölümlerin dışkapı imalatı ve ekipman bileşim imalatı için kullanılmaktadır.
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	Tavlama	121	1034	965	10	20	15	42	Normalde soğuk şekillendirilir ve çekimle gıcırma tabii bulurlar. Gaz türbinlerinde özellikle diğ ve ten kanallarında ve iten teknoloji jet motorlarının parçalarında kullanılmaktadır.	
β	Ti-13V-11Cr-3Al	Yaşlandırılmış	101	1290	1215	5				Tavlama: 705-730 C'de 2 saat ve havada soğuma, Çözeltiye alma: 815-920 C, Yaşlandırma: 540-730 C, Gerilme gıcırma: 400-650 C'de 1-4 saat	Bunun yerinde 400 C'ye dek uzun süreli taşıyıcı parçalar ile 540 C'ye dek kısa süreli taşıyıcı parçalarda bu alaşımlar tercih edilmektedir.

Tablo A.7 Orijinal ve farklı sıcaklık ve sürede oksitlenmiş CP Ti ve Ti6Al4V alaşım numunelerinin yüzey sertlik değişimi.

Oksidasyon Sıcaklık(°C) ve Süresi (saat)	Sertlik (HV _{0,05})	
	CP Ti	Ti6Al4V
İşlemsiz	360	485
750 °C- 8 saat	650	750
800 °C- 4 saat	637	695
850 °C- 1,5 saat	629	690



Şekil B.1. a) işlensiz, b) 750 °C 'de-8 saat oksitli, c) 800 °C 'de-4 saat oksitli, d) 850 °C 'de-1,5 saat oksitli CP Ti numunelerin XRD Patemleri (R: Rutil, α- Ti: SPH Titanyum).



Şekil B.2. a) İşlemsiz, b) 750 °C 'de-8 saat oksitli, c) 800 °C 'de-4 saat oksitli, d) 850 °C 'de-1,5 saat oksitli Ti6Al4V alaşımın XRD Paternleri (R: Rutil, α -Ti: SPH Titanium).

ÖZGEÇMİŞ

Yetişkan GÖKDEMİR 1981 yılında Artvin’de doğdu. Orta öğrenimini Bursa Osmangazi Lisesinin ortaokul kısmında, lise öğrenimini ise 1998 yılında Bursa Atatürk Teknik ve Meslek Lisesini birincilikle tamamlayarak bitirdi. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü kazandı. Bu bölümde 2003 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladı.