İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAF TİTANYUM VE Ti6Al4V, Ti6Al7Nb ALAŞIMLARININ AKIŞKAN YATAK ORTAMINDA TERMAL OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Cüneyt İÇDEM

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAF TİTANYUM VE Ti6Al4V, Ti6Al7Nb ALAŞIMLARININ AKIŞKAN YATAK ORTAMINDA TERMAL OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh.Cüneyt İÇDEM
506031105

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI

Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca derslerine zevkle girdiğim hocalarıma ve tez çalışmam boyunca yardımlarını, hoşgörüsünü bilgi ve deneyimlerini hiçbir zaman eksik etmeyen Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Sn. Araş. Gör. Hasan Güleryüz'e ve Özgür Çelik'e ve manevi desteklerinden dolayı mekanik labrotuvarındaki arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her türlü desteği esirgemeyen, hayatımın her anında yanımda olan ve bu günlere gelmemi sağlayan aileme de teşekkürü borç bilirim.

Haziran 2007 Cüneyt İÇDEM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
İÇİNDEKİLER iii
KISALTMALAR v
TABLO LİSTESİ vı
ŞEKİL LİSTESİ vıı
SEMBOL LİSTESİ ıx
ÖZET x
SUMMARY xı

1. GİRİŞ 1

2. TİTANYUM VE DÜNYADAKİ ÖNEMİ 2
2.1.Titanyumun Tarihçesi 2
2.2.Dünyada Titanyum Endüstrisi 3
2.3.Türkiye'de Titanyum Endüstrisi 5

3. TİTANYUM KİMYASALLARI VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ 7
3.1.Titanyum Kimyasalları 7
3.2.Titanyum Dioksit Üretim Yöntemleri 8

4. TİTANYUMUN FİZİKSEL METALURJİSİ 12
4.1.Alaşım Elementlerinin Etkisi 12
4.2.Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması 13
4.2.1.α Alaşımları 14
4.2.2.Süper α Alaşımları 14
4.2.3.α+β Alaşımları 14
4.2.4.β Alaşımları 16
4.3.Titanyum Alaşımlarının Özellikleri 16

5. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ 18
5.1.Oksidasyon Prosesi 18
5.2 Oksidasyon Kinetiği 19

6. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ KOROZYON VE AŞINMA DAVRANIŞLARI 21
6.1.Titanyumun Aşınma Davranışı 21
6.1.1.Titanyum ve Alaşımlarının Korozyon Davranışına Ortamın Etkisi 21
6.1.2.Titanyumda Aralık Korozyonu 23
6.1.3.Titanyumda Gerilmeli Korozyon 24

6.1.4.Titanyumda Oyuk Korozyonu 25
6.2.Titanyum Alaşımlarının Aşınma Davranışları 25

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 27
7.1.Termal Oksidasyon İşlemleri 27
7.2.Mikroskobik İncelemeler 27
7.3.Sertlik İncelemeleri 28
7.4.Yüzey Pürüzlülük İncelemeleri 28
7.5.Islanabilirlik Ölçümleri 28

8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ 29
8.1.Termal Oksidasyon İşleminin Mikroyapıya Etkisi 29
8.2.Termal Oksidasyon işleminin Yüzey Sertliğine Etkisi 36
8.3.Termal Oksidasyon İşleminin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi 38
8.4.Termal Oksidasyon İşleminin ıslanabilirliğe Etkisi 40
8.5. Termal Oksidasyon İşleminin Çizik Direncine Etkisi 42
8.6. Termal Oksidasyon İşleminin Aşınma Davranışına Olan Etkisi 44

9. GENEL SONUÇLAR 53

KAYNAKLAR 54

EKLER 56

ÖZGEÇMİŞ 59

KISALTMALAR

ABD : Amerika Birleşik Devletleri
İ : İlmenit
R : Rutil
C : Curuf
M : Metal
MTA : Maden Tetkik Arama
TiO_2 : Titanyum Dioksdit
HMK : Hacim Merkezli kübik
SPH : Sıkı Paket Hekzagonal

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Dünyada titanyum rezervleri…… 4
Tablo 2.2: Toplam titandioksit üretiminin kapasitesinin başlıca üretici firmalar itibariyle dağılım…… 5
Tablo 2.3: MTA genel müdürlüğü tarafından Batı Anadolu'da bulunan titanyum rezervleri…….. 6
Tablo 3.1: Titanyum monoksit ve titanyum seskuioksitin özellikleri…….. 7
Tablo 3.2: Titanyum dioksitin değişik kristal biçimlerinin özellikleri…….. 8
Tablo 3.3: Titanyum dioksit üretiminde kullanılan rutil ve ilmenit cevheri örneklerinin kimyasal bileşimleri……. 9
Tablo 4.1: Farklı fazlardaki titanyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri……. 16
Tablo 6.1: Saf Titanyumun kükürt içeren gazlara karşı korozyon dayanımı. 22
Tablo 8.1: Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş CP-Ti 'nin yüzey Görüntüleri……... 31
Tablo 8.2: Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş Ti6Al4V 'un yüzey Görüntüleri……... 32
Tablo 8.3: Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş Ti6Al7Nb 'un yüzey Görüntüleri……... 32
Tablo 8.4: Farklı sıcaklık ve sürelerde CP – Ti ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb 'un yüzeylerinde oluşan oksijen difüzyon bölgesinin kalınlık değerleri (µm)…….. 33
Tablo 8.5: Orijinal ve oksidasyon işlemi görmüş numunelerde yapılan aşınma deneyi sonucunda oluşan aşınma izlerinin derinlik ve genişlik mesafeleri…….. 47
Tablo A.7: Farklı süre ve sıcaklıklarda oksidasyon işlemi yapılmış olan CP-Ti ve Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzey sertlik Değerleri……. 56
Tablo A.8: Farklı süre ve sıcaklıklarda uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda CP-Ti ve Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının Ra değerleri (µm)…… 57
Tablo A.9: Farklı süre ve sıcaklıklarda uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda CP-Ti ve Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının ıslanabilirlik açıları……. 58

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 3.1:	İlmenit cevherinden sülfat süreciyle titanyum dioksit üretimi…	10
Şekil 3.2:	Rutil cevherinden klorür süreciyle titanyum dioksit üretimi…..	11
Şekil 4.1:	a) α titanyumun b) β titanyumun kristal yapıları ve kafes parametreleri……..	12
Şekil 4.2:	Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi…….	13
Şekil 4.3:	Ti-6Al-V ‘un a)1050 ^{o}C ‘den, c) 800 ^{o}C ‘den, e) 650 ^{o}C ‘den yavaş soğutma sonucunda, b) 1050 ^{o}C ‘den, d) 800 ^{o}C ‘den, f) 650 ^{o}C ‘den hızlı soğutma sonucunda oluşan mikroyapı görüntüleri……..	15
Şekil 5.1:	Titanyum oksijen faz diyagramı……..	19
Şekil 5.2:	Logaritmik oksidasyona göre X ‘in süreyle değişimi……..	20
Şekil 5.3:	Parabolik ve lineer oksidasyona göre X ‘in değişimi……..	20
Şekil 8.1:	a) Orjinal Cp-Ti b) orijinal T6Al4V ve c) orijinal Ti6Al7Nb ‘un mikroyapı görüntüleri…….	30
Şekil 8.2:	Farklı sıcaklık ve sürelerde CP-Ti’un oksijen difüzyon bölgesi kalınlıkları ve mikroyapı görüntüleri ……	34
Şekil 8.3:	Farklı sıcaklık ve sürelerde Ti6Al4V ’un oksijen difüzyon bölgesi kalınlıkları ve mikroyapı görüntüleri……	35
Şekil 8.4:	Farklı sıcaklık ve sürelerde Ti6Al7Nb ‘un oksijen difüzyon bölgesi kalınlıkları ve mikroyapı görüntüleri ……	36
Şekil 8.5:	CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinde farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyonu sonrasında ağırlık artış miktarları……	37
Şekil 8.6:	Farklı süre ve sıcaklıklarda oksidasyon işlemi uygulanmış CP-Ti ‘un 100 gr yük altında yüzey sertlik değerleri…….	38
Şekil 8.7:	Farklı süre ve sıcaklıklarda oksidasyon işlemi uygulanmış Ti6Al4V’un 100 gr yük altında yüzey sertlik değerleri…….	38
Şekil 8.8:	Farklı süre ve sıcaklıklarda oksidasyon işlemi uygulanmış Ti6Al7Nb’un 100 gr yük altında yüzey sertlik değerleri……..	39
Şekil 8.9:	Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak CP-Ti ‘nin ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi……..	40
Şekil 8.10:	Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al4V ‘un ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi ……..	40
Şekil 8.11:	Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al7Nb ‘un ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi ……...	41
Şekil 8.12:	Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak CP-Ti ‘nin ıslanabilirlik açısındaki değişim……	42
Şekil 8.13:	Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al4V’un ıslanabilirlik açısındaki değişim…….	42
Şekil 8.14:	Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al7Nb’un ıslanabilirlik açısındaki değişim……..	43

Şekil 8.15: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Cp-Ti ve Ti6Al4V Ti6Al7Nb alaşımlarında oluşan çizik iz fotoğrafları .. 44
Şekil 8.16: İşlem görmemiş Cp-Ti ve Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımlarının aşınma deneyi sonucunda iz fotoğrafları…….. 45
Şekil 8.17: Oksidasyon işlemi görmüş Cp-Ti ve Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımlarının aşınma deneyi sonucunda iz fotoğrafları ……. 46
Şekil 8.18: Aşınma sonrasında aşındırıcı Al_2O_3 toplar üzerinde meydana gelen izler …….. 48
Şekil 8.19: Kuru ve sıvı ortamda yapılan aşınmalar sonucunda orjinal ve işlem görmüş numunelerde meydana gelen hacimsel aşınma miktarları ($x10^{-6}$)…… 49
Şekil 8.20: Orjinal ve oksidasyon işlemi görmüş CP-Ti ‘un a)kuru b)sıvı ortamda aşınma süresince sürtünme katsayısındaki değişim…... 50
Şekil 8.21: Orjinal ve oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al4V ‘un a)kuru b)sıvı ortamda aşınma süresince sürtünme katsayısındaki değişim….. 50
Şekil 8.22: Orjinal ve oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al4V ‘un a)kuru b)sıvı ortamda aşınma süresince sürtünme katsayısındaki değişim…... 51
Şekil 8.23: a) Cp-Ti, b) Ti6Al4V, c)Ti6Al7Nb numunelerin serum ortamında aşınması sonucunda serumun ICP analiz değerleri (—— orijinal, —— oksidasyon işlemi görmüş numune)….. 52

SEMBOL LİSTESİ

X : Difüzyon bölgesi kalınlığı
D : Difüzyon katsayısı
K : Oksidasyon sabiti
C : İntegrasyon sabiti
t : Oksidasyon süresi
H : Sertlik değeri
R_a : Ortalama yüzey pürüzlülüğü

SAF TİTANYUM VE Ti6Al4V, Ti6Al7Nb ALAŞIMLARININ AKIŞKAN YATAK ORTAMINDA TERMAL OKSİDASYONU

ÖZET

Titanyum ve titanyum alaşımları yüksek mukavemet, düşük yoğunluk ve yüksek korozyon direnci gibi özelliklere sahip olmasından dolayı önemli bir mühendislik malzemesidir. Bu özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada ve tüketim mallarında yer almaktadır. Düşük yoğunluğu ve yüksek mukavemeti nedeniyle havacılık alanında kullanılmaya başlanılan titanyum ve alaşımları, yüksek korozyon özelliği ile kimya endüstrisi ve denizcilik alanının vazgeçilmez malzemelerinden biri olmuştur. Ayrıca titanyum ve alaşımları, hafifliği ve korozyona olan direnci ile biyomedikal alanda da sıkça kullanılmaktadır.

Titanyum ve alaşımları yüksek mekanik özellikleri ve korozyon direncine sahip olmasına karşın, düşük sürtünme ve aşınma özellikleri nedeniyle hareketli temasın etkin olduğu uygulamalarda yetersiz kalmaktadır. Korozyon direncini sağlayan yüzeydeki oksit tabakası aşınmanın etkisiyle kararlılığını kaybeder. Bu durum titanyumun yüzey özelliklerinin değiştirilmesini ve geliştirilmesini gerek kılmaktadır. Termal oksidasyon yöntemi ile titanyumun yüzeyinden içeri doğru oksijen difüzyon tabakası elde edilerek yüksek korozyon direnci ve aşınma performansı sağlanır.

Bu çalışmada, termal oksidasyon yöntemi ile CP-Ti ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzey özellikleri incelenmiştir. Termal oksidasyon işlemi akışkan yatakta farklı sıcaklık ve sürelerde yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında, akışkan yatakta termal oksidasyon işleminin CP-Ti ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımları üzerindeki sertlik, yüzey pürüzlülüğü, ıslanabilirlik ve aşınma performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

THERMAL OXIDATION OF CP Ti AND Ti6Al4V, Ti6Al7Nb ALLOYS IN FLUIDIZED BED

SUMMARY

Titanium and titanium alloys are accepted as an important engineering material because of their high strength, improved corrosion resistance and low density. Due to these properties, they are used in many industrial application and consumer products. Their high endurance and low density properties resulted them to be used in airspace industry, and high corrosion resistance property make them indispensable in the chemical and marine industry. In addition to this, titanium and its alloys are frequently used in the biomedical area due to their lightness and corrosion resistance.

Although titanium and its alloys exhibit excellent combination of mechanical properties and corrosion resistance, their low friction and wear characteristics make them fail in applications that includes moving components touching each other. The oxide layer on the surface which provides the corrosion resistance, loses its stability due to wear . This case necessitates to modify and improve the properties of the titanium surface. With thermal oxidation process, an oxygen diffusion layer is created through the surface of titanium which provides a high corrosion resistance and wear performance.

Within this work, the surface characteristics change of CP-Ti, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys was examined under the termal oxidation process. Termal oxidation process was carried in different temperature and durations in the fluidized bed.Within the scope of this work, the effects of termal oxidation process on the surface roughness, hardness, wear performance of CP-Ti, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys was examined.

1. GİRİŞ

Titanyum ve titanyum alaşımları yüksek mukavemet, düşük yoğunluk ve iyi korozyon direncini bir arada bulunduran ender mühendislik malzemelerindendir. Bir arada bulundurduğu bu özelliklerden dolayı günümüzde birçok endüstriyel uygulamalarda titanyum metali veya alaşımları kullanılmaktadır.

Hafifliği ve yüksek mukavemet özellik göstermesi nedeniyle havacılık alanında tercih edilen bir metaldir. Titanyum yüksek sıcaklıkta ergiyen bir metal olmasından ve yüksek sıcaklılıklardaki dayanımından dolayı nikel ve kobalt içerikli alaşımlara özellikle askeri alanda alternatif bir malzeme olmuştur. Korozyona olan direnci ile de kimya endüstrisi ve denizcilik uygulamalarının vazgeçilmez bir parçasıdır. Ayrıca son yıllarda ortopedik ve dental uygulama alanlarında da kullanılmaya başlamıştır.

Bu tez çalışmasında biometal olarak çok fazla kullanım alanına sahip olan titanyum ve alaşımlarının, yüzey özelliklerinin akışkan yatakta termal oksidasyon yöntemi ile geliştirilmesi amaçlanmıştır. Akışkan yatakta ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyona uğratılan CP-Ti ve Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzey özelliklerindeki değişimler, sertlik, yüzey pürüzlülük değişimleri, ıslanabilirlik özellikleri ve aşınma performansları incelenmiştir.

2. TİTANYUM VE DÜNYADAKİ ÖNEMİ

2.1 Titanyumun Tarihçesi

Saf olmayan titanyum dioksit ilk kez 1791 yılında William Gregor tarafından Devon, İngiltere de siyah kumlardan beyaz metal oksit olarak ayrıştırılmıştır. Gregor'un analizlerine göre siyah kumlar %51 demir dioksit, %45,25 titanyum oksit içermekteydi. O an için bu beyaz oksitin keşfi fazla bir heyecan yaratmamıştı, fakat 1795 yılında Martin Klaproth'un bu materyalin Macar ve Çek rutil rezervlerinden alınan örneklerle benzer özellikler taşımasını açıklamasıyla önem kazanmaya başlamıştır [1].

Titanyum, yer kabuğunda bulunma miktarına göre metaller arasında demir, alüminyum, magnezyumdan sonra 4. sırada elementler sırasında ise 9. sırada yer almaktadır [2]. Titanyum element olarak yerkabuğunun % 0,6 'sını oluşturmaktadır. Ayrıca Apollo 17'nin Ay'dan getirdiği taşlarda % 12 'ye varan oranlarda titanyum dioksit bulunmuştur [3].

Oksijen ve azota olan ilgisinden dolayı titanyumun saf olarak elde edilmesi yüksek bir teknoloji gerektirmiştir ve bu sorun 1938–1940 yılları arasında Dr. Kroll'un geliştirdiği ve Kroll yöntemi adı verilen işlemle çözülebilmiştir. Bu işlem, titanyum tetra klorürün koruyucu atmosfer ortamında magnezyum ile indirgemesine dayanır. Bu yöntemle elde edilen titanyumun yapısı sünger gibi gözenekli olduğundan metale "titanyum süngeri" de denilmektedir [4].

Titanyum, yüksek sıcaklıkta eriyen bir metal olması ve yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanımından dolayı, nikel ve kobalt içerikli alaşımlara özellikle askeri donanımlarda alternatif olarak görülmüştür ve ABD Silahlı Kuvvetleri titanyumla ilgilenmeye başlamıştır [5].

Titanyumun ilk uygulamaya yönelik üretimi, ilk uçuşunu 1952'de yapan DC-7 tipi uçağın motorundaki yanma odası ve uçağın kanatlarındaki motor bağlantı yeri için yapılmıştır. İlerleyen zamanlarda geliştirilen titanyum alaşımları; kompresör

disklerinde, askeri ya da ticari uçaklardaki jet motorlarının pervane kanatları ile bu uçakların iskeletinde kullanılmıştır [4].

1960 'larda kimyasal madde pompaları ve vanaları için ilk kez dökme titanyum kullanılmıştır. Yaklaşık on yıl sonra bazı uzay uygulamaları için dökme titanyum kaçınılmaz bir malzeme olmuştur. 1970 'lerin sonunda dökme titanyum satışları titanyum endüstrisi ile paralel olarak büyümüştür. Bu süreçte titanyum döküm malzemeler, uzay uygulamalarının % 60 - 70'i, ticari uygulamaların % 30 – 35 'ini oluşturmaktadır [3].

1979 yılında, üretilen titanyum miktarının % 35 'i ticari uçaklar için, % 28 'i korozyona yönelik uygulamalar için, % 37 'si de askeri uçak ve füzeler için kullanılmıştır. Titanyum uçak uygulamalarında hem uçağın iskeletinde hemde jet motorlarındaki parçalarda kullanılmıştır. Boeing 747, Douglas DC-10, A 300 Airbus ve Lockheed L-1011 gibi ticari yolcu uçaklarının jet motorlarındaki bazı parçalar için, yüksek özgül dayanıma sahip malzemelerin dışında başka bir malzemenin kullanılmasının uygun olmadığı saptanmıştır [4].

Son yıllarda ise titanyum ve alaşımlarının, medikal ve dental alanlardaki kullanımında ciddi bir artış görülmektedir. Genel olarak titanyum kullanımı uzay uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Son otuz yılda metalin yeni işleme yöntemlerindeki gelişmesine paralel olarak biyomedikal aparatlardaki ve dental implantlardaki kullanımı artmaktadır [6].

2.2 Dünyada Titanyum Endüstrisi

Ağır mineraller sınıfına giren en önemli titanyum mineralleri rutil ve ilmenittir. Doğada rutil mineralinin az olmasına karşın ilmenit faha fazla ve yaygın bulunmaktadır. Rutil minerallerinin çoğu sahil kumlarından elde edilirken, ilmenit sahil kumlarından olduğu kadar diğer cevher yataklarından da elde edilmektedir. Önemli rutil yatakları Avustralya, Hindistan ve Meksika'da, ilmenit yatakları ise Avustralya, Norveç, ABD, Kanada ve Brezilya'da bulunmaktadır [7].

Dünyadaki titanyum rezervleri hakkında kesin bir bilgi olmamasına rağmen değişik bilgilerden derlenen sonuçlara göre dünyadaki titanyum rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Tablo 2.1. 'de verilmiştir [8].

Tablo 2.1: Dünyada titanyum rezervleri [8].

ABD	100 000 000 ton üzerinde
Avustralya	100 000 000 ton üzerinde
Sri Lanka	5 600 000 ton
Yeni Zelenda	17 000 000 ile 31 000 000 ton arası
Uruguay	3 300 000 ton
Mozambik	166 000 000 ton

Titan rezervlerinin önemli bir kısmını Avustralya'nın doğu ve batı kıyılarındaki sahiller oluşturmaktadır. Avustralya'yı ABD, Mozambik ve Yeni Zelenda izlemektedir. Bugün titanyum tüketiminde A.B.D birinci sırada yer almaktadır. Özellikle A.B.D. gibi teknolojik bakımdan gelişmiş olan ülkeler hem dışarıdan ithal ettiği hem de kendi kaynaklarından kazandığı titanyum minerallerini, titanyum dioksit pigmenti ve titanyum metali üretimi gibi uç ürünlerin eldesinde kullanmaktadır. Avrupa'da titanyum minerali üretiminin % 95 'i Norveç tarafından yapılmaktadır. Avrupa'da titanyuma olan talep ithalat yoluyla karşılanmaktadır [7].

Tablo 2.2'de, dünya toplam titanyum dioksit üretim kapasitesinin başlıca üretici firmalar itibariyle dağılımı gözükmektedir. Bu tablodan görüldüğü gibi, titanyum dioksit üretim kapasitesi az sayıdaki büyük firmanın elinde toplanmıştır. Kimya sanayinin tekelleri durumunda olan Dupont, Bayer ve Rhone 22Poulenc ile Tioxide dünya toplam titanyum dioksit kapasitesinin büyük bölümüne sahiptir [9].

Tablo 2.2: Toplam titandioksit üretiminin kapasitesinin başlıca üretici firmalar itibariyle dağılım [9].

Üretici	Kapasite (1000 ton/yıl)
Dupont (Amerika)	530
Tioxide (Avrupa, Kanada, Avustralya G. Afrika)	416
SCM Chemicals (ABD, Avrupa, Avustralya)	341
NL Chemicals (Avrupa, Kanada)	280
Kemira (Avrupa, ABD)	170
Bayer (Avrupa, Brezilya)	150
Ashthara (Asya)	125
Rhone Poulenc (Avrupa)	105
Kerr McGee (ABD)	70
Sachtleben (Avrupa)	68
Diğerleri	440
TOPLAM	**2695**

2.3 Türkiye'de Titanyum Endüstrisi

Türkiye'de İzmir, Manisa ve Uşak taraflarında plaselerde, Trakya'nın Karadeniz sahillerinde plaj kumlarında ve Hakkari tarafında kuvarsitlerde titanyum minerallerine rastlanmıştır. Ancak tenör hemen hiçbir yerde % 1'i aşmamaktadır [8].

Gerek Doğu Anadolu'da gerekse Batı Anadolu'da yapılan çalışmalarda ekonomik olabilecek değerde bir rezerve henüz rastlanmamıştır. Bunların en önemlisi Manisa yöresinde bulunan; % 1,11 TiO_2 içeren 1.272.000 ton dolayındaki rezervdir. MTA Genel Müdürlüğü Trakya kuzey sahillerinde yapılan ayrıntılı çalışmalar bu yörede de ekonomik düzeyde titanyum cevheri olmadığını göstermiştir. Doğu Anadolu'da Hakkari yöresinde yapılan çalışmalar sonucu kuvaritlerin içinde titanyum cevherlerine rastlanmıştır. Ekonomik açıdan pek umutlu görülmemekle birlikte, bu yörede yeterli ayrıntıları içeren bir çalışma yapılmamıştır. Batı Anadolu'da % 0,5 – 1 TiO_2 li toplam 100 milyon ton kadar bir potansiyel olduğu sanılmaktadır. MTA Genel Müdürlüğü tarafından bu bölgede yapılan çalışmaların sonuçları Tablo 2.3'de görülmektedir. Bu sahalarda bulunan titanyum cevherlerin zenginleştirilmesinde önemli teknolojik zorluklar vardır. Cevher zenginleştirilmesi konusunda olabilecek teknolojik gelişmeler sonucu bu yatakların üretime geçirilebilme olasılığı vardır [8].

Tablo 2.3: MTA genel müdürlüğü tarafından Batı Anadolu'da bulunan titanyum rezervleri [8]

YÖRE		REZERV (ton)	% TiO_2
İzmir-Ödemiş-Aktaş Deresi	2	3,200,000	1,2
İzmir-Ödemiş-Rahmanlar	2	7,200,000	1,1
İzmir-Ödemiş-Işıklar Deresi	2	600,000	1,8
Manisa-Gördes-Demirci	1	1,272,000	1,11
Köseler –Benlieli	2	45,000,000	0,5
Manisa-Gördes-Demirci-Demirci Çay	2	1,700,000	0,5
Manisa-Gördes-Gördes Çayı	2	6,800,000	0,5
Manisa-Salihli-Turgutlu	3	30,000,000	1
Uşak-Eşme	3	12,000,000	1-2

1: Görünür, 2: Muhtemel, 3: Kaynak (Rezerv + Potansiyel + Bilinmeyen Kaynaklar)

Türkiye'nin herhangi bir titanyum cevheri üretimi henüz yoktur ve tüm titanyum mineralleri gereksinimini ithalat yoluyla karşılamaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsü verilerine göre, 2000 yılında toplam 10.000 tonluk yani yaklaşık 2.5 milyon $'lık titan cevheri ve titan oksitleri ithalatı gerçekleşmiştir. Ülkemizde başlıca boya, tekstil, kağıt, plastik elektrot vb. sanayi dallarında tüketilmekte olan titanyum oksitler yanında, yakın bir gelecekte kurulması planlanan uçak ve ağır sanayi tarafından da metalik titana 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 alaşımlara yönelebileceği dikkate alınarak, yeni kaynakların araştırılıp bulunması ve işletilmesi de önemli diğer bir noktadır [7].

3. TİTANYUM KİMYASALLARI VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1 Titanyum Kimyasalları

Titanyum kimyasalları çok olmakla birlikte içlerinde en önemli olanı titanyum dioksittir. Titanyum oksitleri arasında titanyum monoksit ve titanyum seskuioksidin titanlı yarıiletken üretiminde ara madde olarak çok sınırlı kullanımı dışında diğer bir kullanım alanı yoktur. Titanyum monoksit ve titanyum seskuioksitin özellikleri Tablo 3.1 'de görülmektedir. Titanyum trioksit de dişçilikte seramik ve bağlayıcı madde olarak sınırlı miktarda kullanılmaktadır [9].

Tablo 3.1: Titanyum monoksit ve titanyum seskuioksitin özellikleri [9].

Özellik	TiO	Ti_2O_3
Renk	altın sarısı	menekşe moru
Yoğunluk	4.888	4.486
Erime Noktası, ^oC	1750	1900
Kristal yapısı	fcc	hekzagonal
Çözünürlük		
% 40 ağ.sıcak HF	hızla çözünür	çözünür
sıcak, derişik HCl	yavaş etkilenme	etkilenmez
sıcak, derişik H_2SO_4	yavaş etkilenme	yavaş etkilenme
sıcak, derişik HNO_3	yavaş yüzey etkilenmesi	etkilenmez
sıcak, derişik NaOH	yavaş etkilenme	etkilenmez
% 30-ağ. H_2O_2	sarı çözelti oluşturma	iki gün sonra zayıf sarı renk verir

Titanyum dioksit ise kimyasal formülü TiO_2 olan en önemli titanyum oksitidir. Titanik anhidrit, titanik asit anhidrit, titanik oksit, titan beyazı ve titan, titanyum dioksitin diğer adlarıdır. Titanyum dioksitin anataz, brukit ve rutil olmak üzere üç kristal biçimi vardır. Bu kristal biçimlerinden ticari öneme sahip olanları anataz ve rutildir. Anataz, rutil ve brukitin kristollografik özellikleri Tablo 3.2 'de gözükmektedir [9].

Tablo 3.2: Titanyum dioksitin değişik kristal biçimlerinin özellikleri [9].

Özellik	Anataz	Brukit	Rutil
Kristal yapısı	tetragonal	ortorombik	tetragonal
Optik yapısı	tekeksenli, eksi	çifteksenli, artı	tekeksenli, artı
Yoğunluk, g/cm^3	3,9	4,0	4,23
Sertlik, Mohs ölçeği	5,5-6	5,5-6	7-7,5
Birim hücre	$D_4a19.4TiO_2$	$D_2h15.8TiO_2$	$D4h12.2TiO_2$
Birim hücre boyutları, nm			
a	0,3758	0,9166	0,4584
b		0,5436	
c	0,9514	0,5135	2,953

Anataz ve rutil tetragonal olmakla birlikte izomorf değildir. Anataz doğada oldukça düzgün oktahedra biçiminde bulunur. Rutil, çoğunlukla ikizlenmiş ince prizmatik kristaller biçimindedir. Her üçü de yapay olarak üretilebilen bu titanyum dioksit allotroplarından ısıl kararlı olanı rutildir [9].

Titanyum dioksit kimyasal etkilere dayanıklı ve 1855 ^oC gibi yüksek bir erime sıcaklığı olan beyaz bir maddedir. Vakum altında ısıtıldığında bileşimi TiO_2 'den oksijen kaybıyla $TiO_{1,97}$ 'e değişir ve ürün koyu mavi renk alır. Ancak bu ürün havada yeniden ısıtıldığında beyaz rengini geri kazanır [9].

3.2 Titanyum Dioksit Üretim Yöntemleri

Titanyum dioksit beyaz pigment üretiminde hammadde olarak rutil ve ilmenit cevherleri kullanılır. Rutil, tetragonal sistemde kristallenen, sertliği – 7,5; özgül ağırlığı 4,2 – 4,4; rengi sarımsı kırmızımsı, siyah ve kızıl kahve ve bileşimi TiO_2 olan mineraldir. İlmenit ise trigonal sistemde kristallenen, sertliği 5 – 6, özgül ağırlığı 4 – 4,5; rengi siyah kimyasal bileşimi $FeTiO_3$ olan mineraldir [8]. Titanyum dioksit üretiminde kullanılan rutil ve ilmenit cevheri örneklerinin kimyasal bileşimleri Tablo 3.3 'de verilmiştir [9].

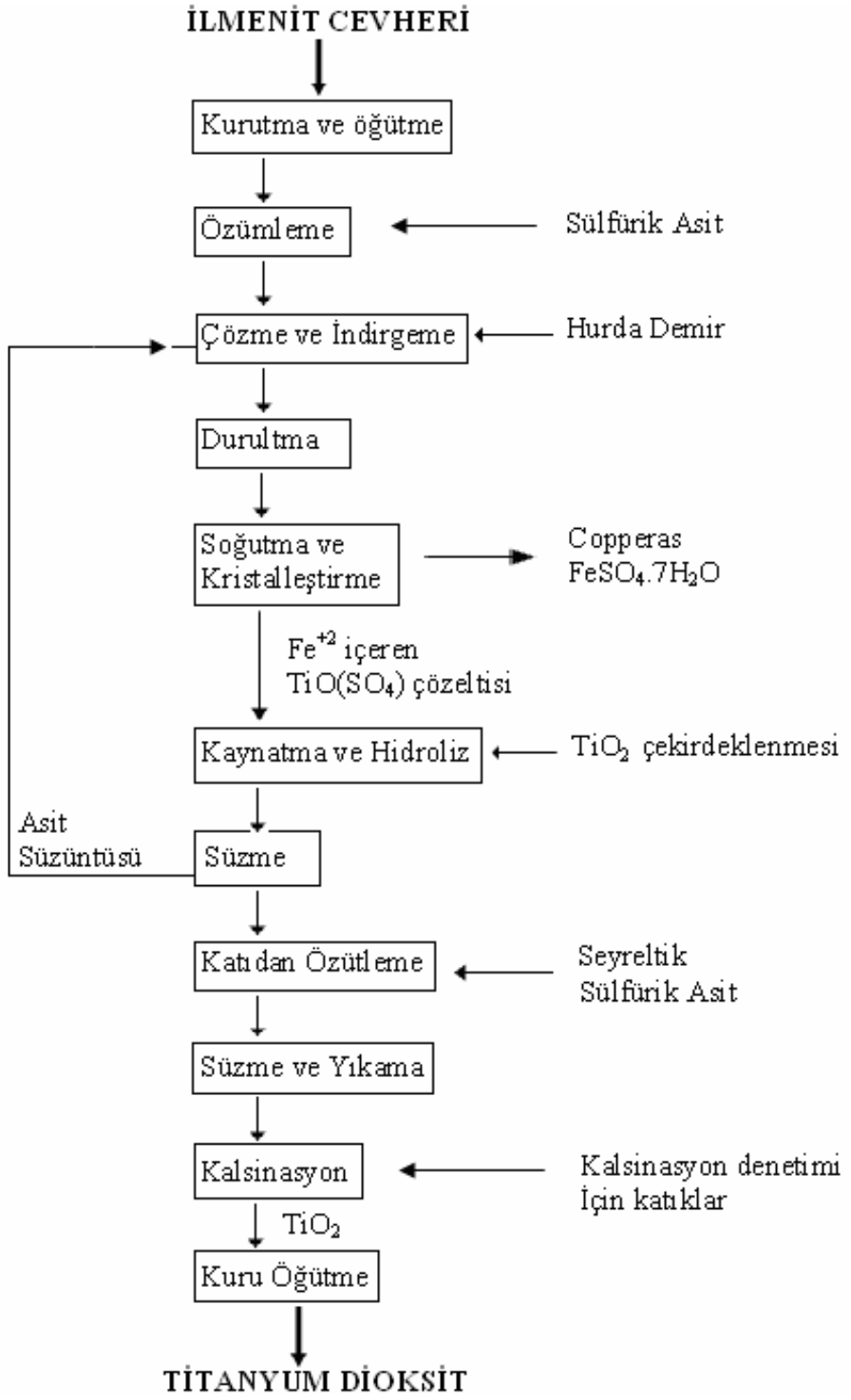
Tablo 3.3: Titanyum dioksit üretiminde kullanılan rutil ve ilmenit cevheri örneklerinin kimyasal bileşimleri [9].

Bileşen	Rutil D.Avusturalya (kumsal kumu)	Rutil G.Afrika (kumsal kumu)	İlmenit Norveç (masif)	İlmenit B.Avustralya (kumsal kumu)	Zenginleştirilmiş İlmenit (Kerr McGee)
TiO_2	96.0	95.4	43.8	54.3	92.4
FeO	-	-	34.6	23.6	-
Fe_2O_3	0.7	0.7	12.7	18.5	2.5
Cr_2O_3	0.27	0.1	0.02	0.06	0.07
P_2O_5	0.02	0.02	0.04	0.07	0.07
Al_2O_3	0.15	0.65	1.2	0.4	0.7
SiO_2	1.0	1.75	1.9	0.5	1.0
ZrO_2	0.5	0.65	0.1	0.4	0.65
CaO	0.02	0.05	0.5	0.01	0.01
MgO	0.02	0.03	3.2	0.1	0.02
V_2O_5	0.5	0.46	0.2	0.03	0.01
MnO	0.02	<0.01	0.33	1.7	0.04
Nb_2O_5	0.45	0.32	0.01	0.16	0.51

Titanyum dioksit üretiminde sülfat ve klorür süreci olarak bilinen başlıca iki yöntem vardır [9].

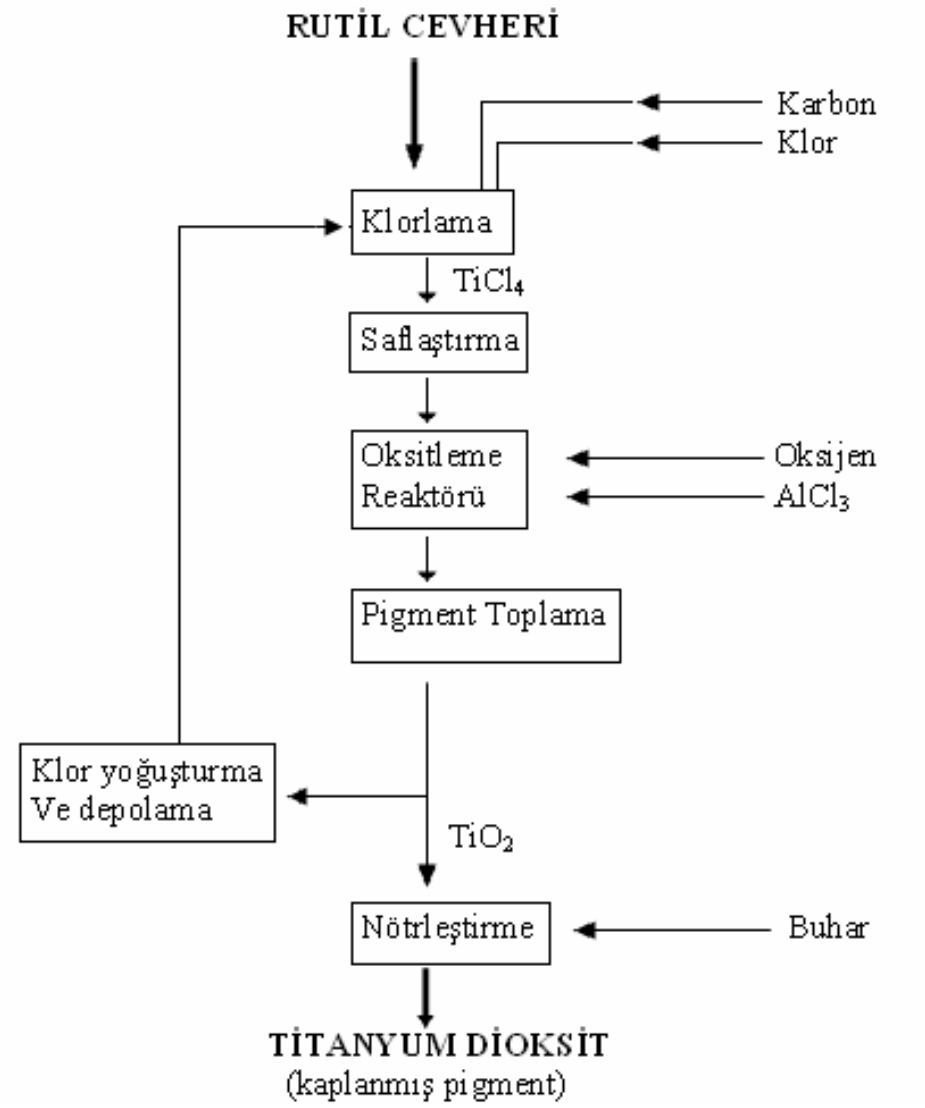
Klasik sülfat süreci kesikli bir üretim yöntemidir. Bu sürecin akım şeması Şekil 3.1'de görülmektedir [9].

İlk olarak öğütülmüş ilmenit cevheri derişik sıcak sülfürik asitle özümlenir. Büyük konik beton tanklarda yapılan bu işlemde çözünür titanyum sülfat ile demir-2 ve demir-3 sülfatlar oluşur. Bu işlem basamağında açığa çıkan kükürt oksitleri ve sülfürik asit buğusu yıkama kulelerinde tutulur. Demir-3 sülfat hurda demir kullanılarak demir-2 sülfata indirgenir.. Soğutma, kristalleştirme ve santrifüj işlemleri ile Copperas olarak adlandırılan $FeSO_4.7H_2O$ çözeltiden ayrılır. Bu işlemler sırasında oluşan atıklar, sülfat sürecinin en önemli dezavantajıdır. Çevre sorunları ve bunların çözümü için gereken yatırımlardan dolayı A.B.D.'de 1980 sonrasında sülfat süreciyle üretim hızla azalmıştır. Şekil 3.1'de de gösterildiği gibi $TiO(SO_4)$ çözeltisinden TiO_2 çekirdeklemesi, süzme, özütleme, kalsinasyon ve öğütme basamaklarından geçerek kaplanmış titanyum dioksit pigmenti üretilir. Kaplanmış pigment suda dağıtılır ve kaplama maddeleri (örneğin $AlCl_3$) eklendikten sonra süzülür, kurutulur ve gerektiğinde organik katkı maddeleri de ilave eklenerek yeniden öğütülür. Bu işlemler sonucu arıtılmış ve kaplanmış titanyum dioksit pigmenti elde edilir [9].



Şekil 3.1: İlmenit cevherinden sülfat süreciyle titanyum dioksit üretimi [9].

Titanyum dioksit üretiminde özellikle son yıllarda yaygınlaşan yeni üretim süreci klorür süreci olarak adlandırılır. Bu süreç ilk kez 1958'de Dupont tarafından A.B.D.'de ve Avrupa'da da ilk kez 1965'de British Titan Products tarafından İngiltere'de uygulamaya konulmuştur. Sürekli bir üretim yöntemi olan klorür sürecinin akım şeması Şekil 3.2 'de gözükmektedir [9].



Şekil 3.2: Rutil cevherinden klorür süreciyle titanyum dioksit üretimi [9].

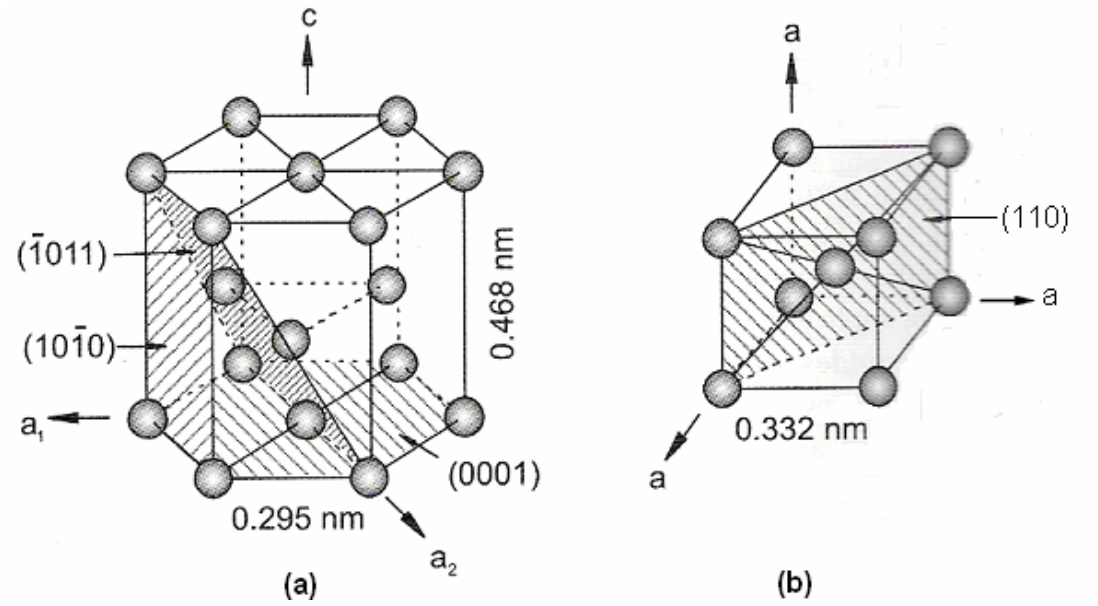
Klorür süreci, ilmenitten daha pahalı olan rutil cevherinin kullanımını gerektirmekle birlikte, yeni kurulan tesislerde sülfat sürecine tercih edilmektedir. 1981 yılında titanyum dioksit üretiminin yaklaşık 1/3 'ü klorür süreciyle yapılmakta iken 1989 yılında bu oran yarı yarıya olmuştur. Klorür sürecinin daha pahalı rutil cevherinin kullanılmasını gerektirmesine ek olarak, sülfat sürecine göre daha karmaşık bir süreç olması, yüksek sıcaklık ve korozyon sorunları, klor ve atık klor bileşiklerinin toksik olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır [9].

Dupont'un klorür sürecinin geliştirilmesinden bu yana A.B.D.'de sülfat süreciyle çalışan yeni bir tesisi kurulmamıştır. Sülfat süreci üretilen her bir ton titanyum dioksit için 15 ton atık üretmekte iken bu atık miktarı klorür sürecinde 0,6 ton düzeyindedir [9].

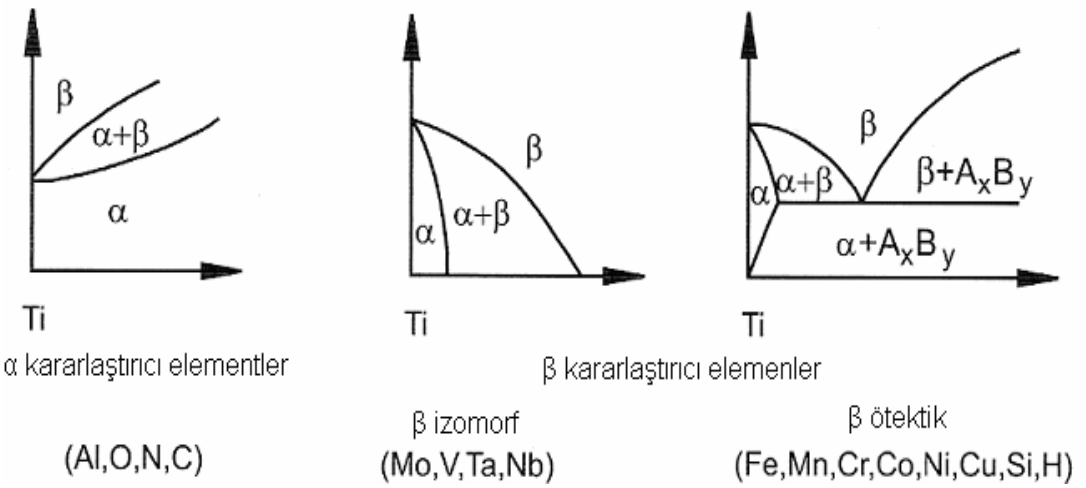
4. TİTANYUMUN FİZİKSEL METALURJİSİ

4.1 Alaşım Elementlerinin Etkisi

Titanyum 22 atom numarasına, 47,90 atomik ağırlığa sahip bir geçiş elementidir. Titanyum allotropik bir malzeme olup 882 ^{o}C ve erime noktası olan 1668 ^{o}C arasında hacim merkezli kübik (HMK) yapıdaki β fazı kararlı olup, 882 ^{o}C altındaki sıcaklıklarda sıkı paket hekzagonal (SPH) yapıdaki α fazındadır [4,10]. Şekil 4.1 'de α ve β fazlarının kristal yapıları ve kafes parametreleri verilmiştir. Saf titanyum için α fazından β fazına geçiş sıcaklığına " β dönüşüm sıcaklığı adı verilir ". Şekil 4.2 'de alaşım elementlerinin titanyum alaşımları faz diyagramına etkisi görülmektedir [11].



Şekil 4.1:a) α titanyumun b) β titanyumun kristal yapıları ve kafes parametreleri [11].



Şekil 4.2: Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi [11].

Alüminyum α fazını kararlı hale getiren ve dönüşüm sıcaklığını yükselten en önemli alaşım elementidir. Arayer elementlerden olan oksijen, azot ve karbonda α fazını kararlı hale getiren elementlerdendir [11]. Dönüşüm sıcaklığını düşürerek β fazını kararlı hale getiren iki grup element vardır. Bunlar β-izomorf ve β ötektik elementleri olarak adlandırılırlar. İzomorf grup β fazı içinde tamamen çözünebilen molibden, tantal, vanadyum ve kolombiyum elementlerinden oluşmaktadır. Diğer grup olan β ötektik elementleri ise titanyumla ötektoid alaşımlar yapan elementlerdir. Bunlar manganez, demir, krom, silisyum, nikel, bakır ve kobalttır [12]. Bu elementler α fazında düşük çözünürlüğe sahiptirler ve dönüşüm sıcaklığını düşürmektedirler. Gerek β fazını kararlı hale getirmek gerekse yüksek sıcaklıktaki kullanımlarda görülen metaller arası bileşiklerin oluşumunu azaltma için, bu β-izomorf grup elementleri alaşım içine katılmalıdır [4].

4.2 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Titanyum alaşımları yapısında bulundurdukları fazlara göre; α, α + β alaşımları ve β alaşımları olmak üzere başlıca üç gruba ayrılmaktadır. α alaşımının tüm yapısında α fazı bulunurken, β alaşımlarının yapısında büyük ölçüde β fazı bulunmaktadır. α + β alaşımları ise oda sıcaklığında yapılarında hem α hem de β fazı bulundururlar. Yapısında β fazından daha fazla α fazı içeren alaşımlara alfaya yakın (near alpha) alaşımlar denilmektedir [13].

4.2.1 α Alaşımları

α – titanyum alaşımlar tek fazlı alaşımlardır. Alüminyum oksijen gibi alaşım elementleri α fazını kararlı hale getirirler. α alaşımları yüksek kararlılığa ve yüksek sıcaklıklarda iyi özelliklere sahiptir [10].

En önemli α alaşımları saf titanyum (CP-Ti) ve Ti5Al2,5Sn olarak söylenebilir [10]. α alaşımlarının en önemli kullanım alanları yüksek korozyon direncinden dolayı kimya endüstrisi ve yüksek sıcaklıkta gösterdiği iyi özelliklerden dolayı yüksek sıcaklıkta kullanım gerektiren ortamlardır.[11, 4]

α alaşımları β alaşımlarına göre yüksek sıcaklıklarda sürünmeye karşı genellikle daha dayanıklıdır. α alaşımları, α + β alaşımları ve β alaşımlarının aksine kararlı α fazına sahip olduklarından ısıl işlem ile sertleştirilememektedir. Sadece soğuk işlem sonrasında oluşan gerilmeleri ortadan kaldırmak amacıyla yeniden kristalleşme tavı ya da sadece tavlama işlemi yapılabilmektedir. Dövülebilme kabiliyetleri çok düşüktür ve dövme sıcaklık aralığı α + β alaşımları veya β alaşımlarına göre daha dardır. Dövme sırasında oluşan yüzey çatlakları veya merkezdeki kırılmalar bunu açıkça göstermektedir [4].

4.2.2 Süper α Alaşımları

Süper α alaşımları yada α 'ya yakın alaşımlar olarak bilinen bu alaşımlar mikroyapılarında yüksek kararlılığa sahip α fazına sahiptir ve sınırlı miktarda β fazını kararlı hale getiren elementler içermektedirler [22]. Süper α alaşımları klasik yüksek sıcaklık alaşımlarıdır. Bu alaşımlar α alaşımlarının mükemmel sürünme özelliklerini ve α + β alaşımlarının yüksek mukavemet özelliklerini bir arada bulundurmaktadır. Günümüzde bu alaşımlar 500 – 550 ^{o}C 'ye kadar ulaşan sıcaklıklarda ki kullanım alanlarında kendilerine yer bulmaktadırlar [11].

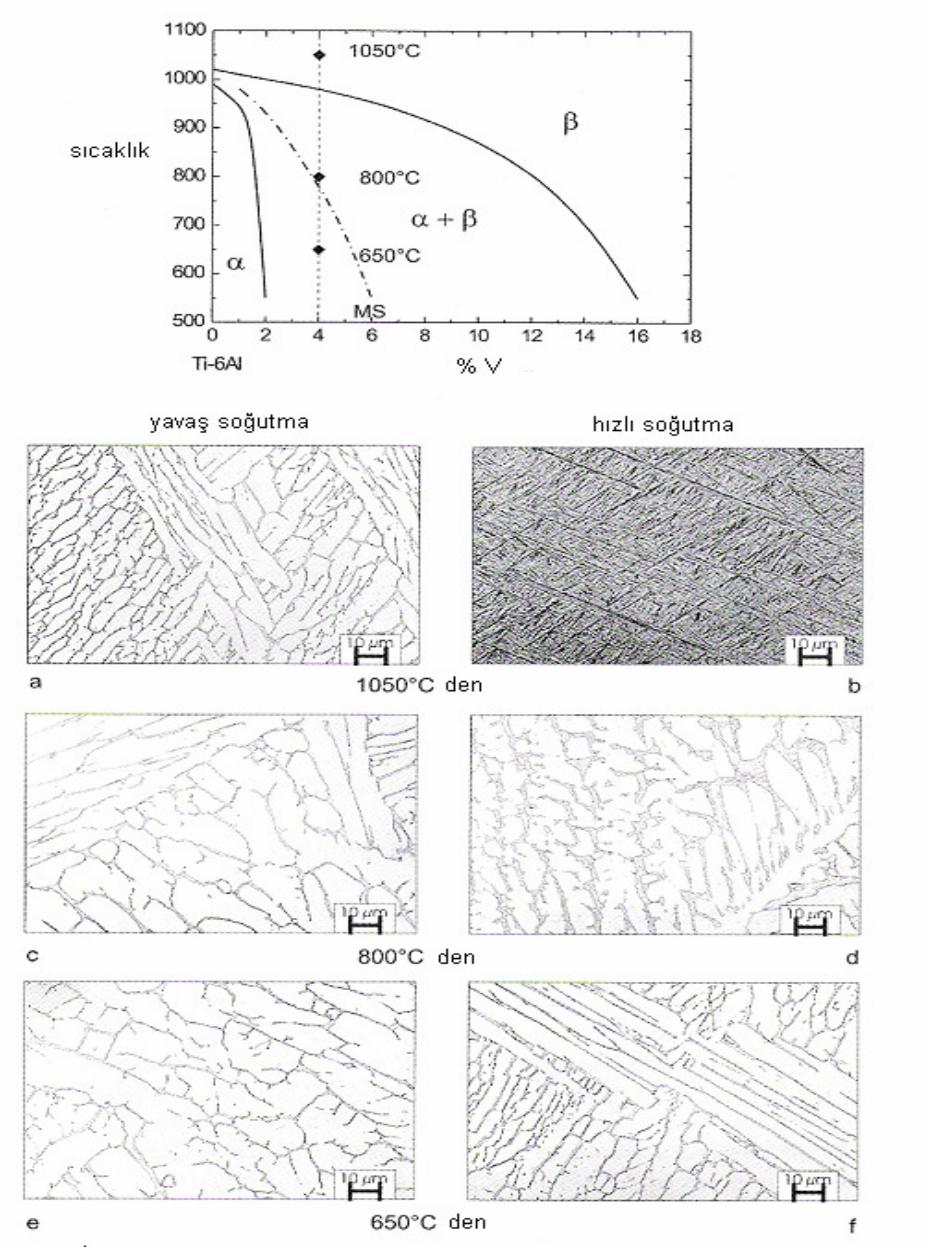
Ti-8-1-1 yüksek sıcaklıktaki kullanım alanları için geliştirilmiş ilk titanyum alaşımıdır. Bu alaşımda yüksek miktarda bulunun alüminyum stres korozyon problemlerine sebep olduğundan günümüzde kullanılan alüminyum alaşımlı titanyumlarda alüminyum miktarı %6'yı aşmamaktadır [11].

4.2.3 α + β Alaşımları

Bu alaşımlar bileşimlerinde % 4-6 miktarı arsında β fazını kararlı hale getirecek alaşım elementleri içerirler. Bu alaşımların en önemlileri Ti6Al4V ve Ti6Al6V2Sn

‘dir [10]. Günümüzde kullanılan titanyum alaşımlarının %50 ‘den fazlası bu kompozisyondadır [11].

α ve β fazını kararlaştırıcı elementlerin uygun bir şekilde ayarlanmasıyla oda sıcaklığında α ve β fazlarının karışımı olan bir yapı elde edilir. Tavlama işlemi sonrasında da yüksek süneklik ve yüksek dayanıklılık elde edilir [14]. Şekil 4.3 ‘de Ti-6Al-V aşımında farklı sıcaklıklarda yavaş soğutma ve su vererek soğutma sonucunda oluşan mikroyapılar gözükmektedir [11].



Şekil 4.3: Ti-6Al-V ‘un a)1050 ^{o}C ‘den, c) 800 ^{o}C ‘den, e) 650 ^{o}C ‘den yavaş soğutma sonucunda, b) 1050 ^{o}C ‘den, d) 800 ^{o}C ‘den, f) 650 ^{o}C ‘den hızlı soğutma sonucunda oluşan mikroyapı görüntüleri [11].

4.2.4 β Alaşımları

β alaşımları, β fazını kararlaştırıcı alaşım elementleri içeren alaşımlardır. Bu alaşımlar oda sıcaklığında α + β alaşımları ile aynı mukavemet değerlerine sahiptirler [15]. β alaşımları kararsız alaşımlardır ve α fazının β matrisi içinde çökeltilmesi ile sertleştirilirler [16].

β alaşımları yüksek mukavemet, yüksek tokluk direnci, bazı alaşımlarda soğuk şekillendirilebilme, kolay ısıl işlem, bazı alaşımlarda yüksek korozyon direnci gibi avantajlara sahip olmasına rağmen; yüksek yoğunluk, zayıf düşük ve yüksek sıcaklık özellikleri, segregasyon problemleri, bazı alaşımlarda düşük korozyon direnci gibi dezavantajlara da sahiptir [11].

4.3 Titanyum Alaşımlarının Özellikleri

Titanyum alaşımlarının birbirinden farklı özellikler göstermesi, ana olarak α ve β fazlarının kendi özelliklerinden ve yapı içerisindeki hacim miktarlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fazların kristal yapıları da alaşımların fiziksel ve mekaniksel özelliklerini etkiler [11].

Tablo 4.1 'de farklı fazlardaki titanyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir [11].

Tablo 4.1: Farklı fazlardaki titanyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri

	α	α+β	β
Yoğunluk	+	+	−
Mukavemet	−	+	++
Süneklilik	−/+	+	+/−
Tokluk	+	−/+	+/−
Sürünme	+	+/−	−
Korozyon direnci	++	+	+/−
Oksidasyon davranışı	++	+/−	−
Kaynak kabiliyeti	+	+/−	−
Soğuk işlenebilirliği	− −	−	−/+

α fazını kararlı hale getiren en önemli element alüminyumun atomik ağırlığı titanyum yaklaşık yarısı kadar olmasından dolayı α alaşımları β alaşımlarına göre

daha düşük yoğunluğa sahiptirler. α alaşımları tek fazlı yapıya sahip olmalarından dolayı ortalama bir mukavemet değerlerine sahipken iki fazlı yapıya sahip α + β alaşımları ile yarı kararlı β alaşımları çok yüksek değerlere kadar sertleştirilebilirler. Bu yüksek sertlik değerlerinden dolayı yarı kararlı yapıya sahip β alaşımları düşük süneklilik özellikleri gösterirler. Eğer yaşlandırma sertleştirmesi yapılmazsa β alaşımları da α ve α + β alaşımları kadar iyi bir süneklilik gösterebilirler. Yorulma tokluğu ise titanyum alaşımlarının sınıfından çok alaşımların mikroyapılarıyla alakalıdır. Kaba ve lamelli mikroyapıya sahip alaşımlar yüksek yorulma tokluğu gösterirler. Alaşımların korozyona olan dirençleri, alaşımın oksijene olan eğilimiyle alakalıdır. Oksijene eğilimi yüksek olan alaşımlar metal yüzeyinde ince ve yoğun bir oksijen tabakası oluşturur ve bu tabaka korozyona olan direnci arttırır [11].

5. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ OKSİDASYONU

5.1 Oksidasyon Prosesi

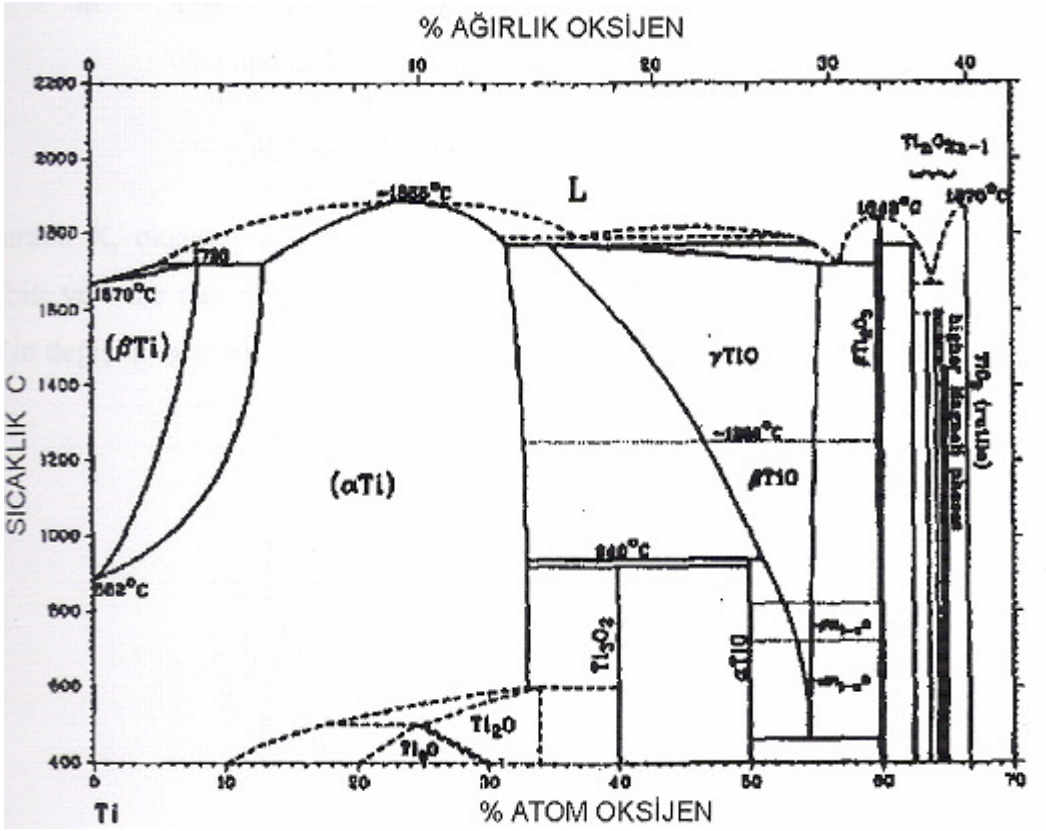
Titanyum çok reaktif bir metal olmasından dolayı oda sıcaklığında bile yüzeyinde oksit film tabakası oluşturur. Birkaç nanometre kalınlığında olan bu oksit film tabakası, metali, yüzeyde oluşacak reaksiyonlara karşı korur [18].

Titanyumun TiO_2, TiO_3, Ti_3O_2, TiO ve Ti_2O_3 gibi farklı stokimetrilerde titanyum oksitleri vardır. Bunlar içinde en kararlı yapıya sahip olan TiO_2 'dir. TiO_2 üç farklı kristollografik forma sahiptir. Bunlar tetragonal yapıdaki rutil ve anataz ile ortorombik yapıdaki brokitdir [19].

200 ^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan oksidasyon işlemiyle metalin yüzeyinde amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşen ve kalınlığı onlarca nanometreye kadar artan oksit tabakası oluşur [19,20]. Genelde 1000 ^oC 'nin altında yapılan oksidasyon işlemlerinde oluşan TiO_2 rutil kristollographisindedir [21]

Yüksek sıcaklıklarda, metal yüzeyinde oksit tabakası oluşurken ara yüzey bölgede oksijen çözünmeye devam eder. Titanyum %30 lara kadar oksijen çözebilir [21,22]. Ti – O faz diyagramına göre oksijenin α fazındaki çözünürlüğü β fazına göre daha fazladır. β fazında oksijenin çözünmesi, α fazını dengeler ve $\alpha + \beta$ geçiş sıcaklığı yükselir. Ti – O faz diyagramı Şekil 5.1 'de gözükmektedir. Çözünen atomlar, birim hücrenin oktahedral ve tetrahedral ara yer boşluklarını işgal ederler. Atom yarıçapları büyük olan karbon, azot ve oksijen gibi atomlar oktahedralin boşluklarının büyük olmasından dolayı bu boşlukları doldurmaktadırlar [21]. Weismann ve Shrier 825 ^oC 'de gerçekleştirileni oksidasyon işlemi sonrasında yüksek saflıktaki titanyum üzerinde x-ray tekniği ile elastik şekil değişimi analizi yapmışlardır. Bu analizler sonucunda, "c" ve "a" latis parametrelerindeki simetrik olmayan elastik şekil değişimine, titanyum kafesindeki oktahedral boşlukları dolduran oksijen atomlarının sebep olduklarını belirtmişlerdir. Oksitlenme öncesi titanyumun c/a oranının SPH kafesteki orandan %3 daha küçük olmasından dolayı oktahedral boşluklara oksijen atomlarının neden olduğu elastik şekil değişiminin "c" parametresi üzerinde daha

etkili olacağını belirtmişlerdir. Bunun sonucu olarak oksidasyon sırasında çözünen oksijen, c/a oranını artmasına, prizmatik ve primidal kaymanın zorlaşmasına ve titanyumun sertleşmesine neden olmaktadır [23].



Şekil 5.1: Titanyum oksijen faz diyagramı [29].

5.2 Oksidasyon Kinetiği

Zaman ve sıcaklığa bağlı olarak titanyum alaşımlarının oksidasyon mekanizması değiştiğinden dolayı, oksidasyon kinetiği farklı denklemlerle incelenir [21].

- Logaritmik oksidasyon: 400 ^{o}C 'nin altındaki sıcaklıklarda oksidasyon başlangıçta hızla gelişirken sonra önemsiz bir seviyeye düşer.

$$X = k \log (t + t_o) + C \qquad \textbf{(5.1 a)}$$

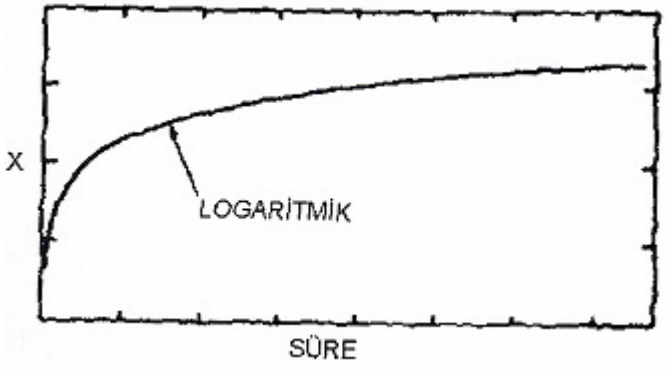
- Parabolik oksidasyon: 600-700 ^{o}C 'nin üzerideki sıcaklıklarda oksidasyon hızı zamanla azalmaya başlar.

$$X^2 = k\, t + C \qquad \textbf{(5.1 b)}$$

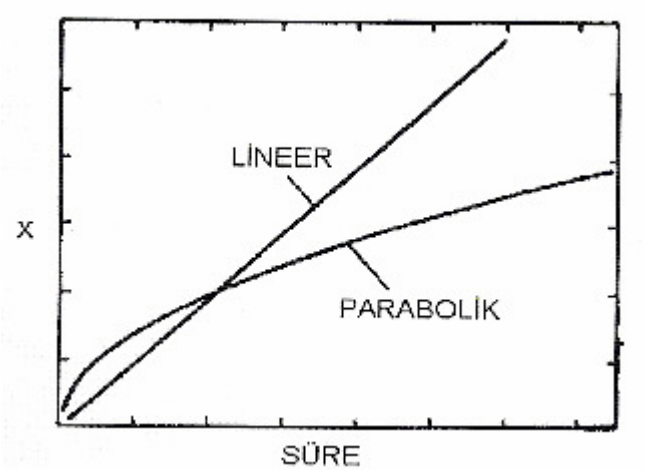
- Lineer oksidasyon : 900 – 1000 ^{o}C üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyon hızı ve zaman arasında lineer bir ilişki söz konusudur.

$$X = k\,t + C \qquad \textbf{(5.1 c)}$$

Denklemlerde X, oksidasyon sonucunda ölçülen miktar, k oksidasyon sabiti, C integrasyon sabiti ve t ise oksidasyon süresidir. Logaritmik X 'in değişimi Şekil 5.2 'de, parobolik ve lineer X 'in değişimi de Şekil 5.3'de görülmektedir [21].



Şekil 5.2: Logaritmik oksidasyona göre X 'in süreyle değişimi [21].



Şekil 5.3: Parabolik ve lineer oksidasyona göre X 'in değişimi [21].

6. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ KOROZYON VE AŞINMA DAVRANIŞLARI

6.1 Titanyumun Korozyon Davranışı

Titanyum sahip olduğu mekanik özelliklerinden dolayı bir birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca titanyum metali korozyona karşıda üstün bir direnç göstermektedir. Titanyum metali doğal olarak çok reaktif bir metaldir ve havaya, nemli bir ortama ya da redükleyici bir ortama bırakıldıklarında malzemenin yüzeyinde sürekli ve karalı ince bir koruyucu film tabakası meydana gelmektedir. Bu film tabakası titanyumun korozyona karşı olan direncini arttırmaktadır. Örneğin saf titanyum deniz suyu, vücut sıvısı ve doğal çevre ortamlarında korozyona karşı yüksek direnç gösterirler. Deniz suyunda 18 yıl tutulan titanyum parçasının yüzeyinde sadece renk değişiminin olduğu gözlenmiştir [4].

6.1.1 Titanyum ve Alaşımlarının Korozyon Davranışına Ortamın Etkisi

a) Gazların Etkisi : Titanyum 370 ^{o}C 'ye kadar oksijen ve havanın korozif etkisine karşı mükemmel bir direnç göstermektedir. 370 ^{o}C ve 450 ^{o}C arasında titanyumun yüzeyinde yavaş bir hızla kalınlaşan renkli bir oksit tabakası meydana gelir. 650 ^{o}C'nin üzerinde ise titanyum alaşımları, uzun süreli oksidasyon direncini bırakarak metal içindeki artan oksijen difüzyonu nedeniyle gevrek bir hal alırlar [4].

Azot gazı ise titanyum ile reaksiyona oksijene göre daha yavaş girmektedir. Ancak 800 ^{o}C ve üzere yüksek sıcaklıklarda azotun metal içine aşırı difüzyonundan dolayı malzemede metal gevrekliği meydana gelmektedir. Normal atmosfer koşullarında kuru yada sıvı amonyak çözeltilerinin titanyum üzerinde korozif bir etkisi bulunmamaktadır [24].

Titanyumun üzerinde oluşan oksit tabakası hidrojen gazına karşıda oldukça yüksek bir direnç gösterir. Hidrojen gazının metale nüfuz etmesi ancak oksit tabakasının mekanik ya da kimyasal yolla zarar görmesi veya kaldırılması sonucunda gerçekleşir. Ortamda bulunan nem bile yüzeyde oksit tabakası oluşmasını sağlayarak hidrojenin

yüksek sıcak ve basınçlarda dahi metale nüfuziyetini engellemektedir. Ancak artan basınç ve sıcaklıklarda saf ve kuru hidrojenin titanyuma nüfuz etmesiyle malzeme içinde titanyum hidrit fazının çökelmesi görülebilir ve buda gevrekliğe neden olur. Endüstriyel uygulamalarda, yüksek sıcaklık ve alkali ortamlarda titanyumda hidrojen gevrekleşmesi olayına rastlanır [24].

Titanyum, kükürtlü gazlara, kükürt ortamında meydana gelebilen gerilmeli korozyon çatlaklarına ve endüstriyel uygulamalardaki işletme sıcaklıklarında meydana gelen sülfürleşme oluşumuna da dirençlidir. Tablo 6.1 'de kükürtdioksit ve hidrojensülfürün kuru ve nemli halde titanyumu etkilemediği görülmektedir.

Tablo 6.1: Saf Titanyumun kükürt içeren gazlara karşı korozyon dayanımı [24]

Gaz	Sıcaklık (^{o}C)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
SO_2 (Kuru)	21-100	0,00
SO_2 (Doymuş)	21-100	<0,003
H_2S (Doymuş)	21-100	<0,12

b) Suyun Etkisi: Titanyum yüksek saflıktaki su ve vücut sıvılarına karşı mükemmel direnç gösterirler. 300 ^{o}C 'ye kadar olan sıcaklıklarda su ve su buharı titanyumu etkilememektedir. Doğal su buharı içinde bulunan demir ve manganez oksit, sülfit, sülfat ve klorür gibi kirletici maddeler ve sulardaki kirlenmeyi önlemek amacıyla yapılan klorlama işlemi de titanyumun suya karşı olan korozif özelliğini etkilememektedir [24].

c) Halojen Bileşiklerin Etkisi: Titanyum alaşımları sıvı klor, brom, iyot ve diğer klor bileşiklerine karşı mükemmel korozyon direnci gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı, birçok klorür ve bromür içerikli çevre şartlarında, çeşitli bölgesel korozyon ve gerilmeli korozyona karşı kullanılmış olan paslanmaz çelik ve diğer metallerin yerini almıştır. Nemli klorün oksitleyici etkisi, titanyumda düşük hızlarda korozyona neden olmaktadır [24].

Titanyum; klorit, hipoklorit, klorat, perklorat ve klor-di-oksit çözeltilerine karşı mükemmel dayanıklılık gösterir. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde bu tip

kimyasalların tutulması için kullanılan ortamlardaki titanyumda hiçbir korozyon izine rastlanmamıştır [24].

Titanyum yüksek sıcaklıklardaki tuz çözeltileri içinde kullanılmakta ve pH değeri 3-11 arsında değişen tuzlu çözeltilerde çok düşük miktarda korozyona uğradıkları gözlenmiştir. $FeCl_3$, NiCl, veya $CuCl_2$ gibi metalik klorürlerin kullanıldığı ortamlarda titanyumun korozyona olan direnci daha düşük pH 'larda bile devam etmektedir [24]. Ancak kaynayan %30 $AlCl_3$ ve kaynayan %70 $CaCl_2$ gibi düşük Ph değerine sahip çözeltiler de titanyum korozyona uğrayabilmektedir. Sıcak ortamlarda bulunan HCl, oksalik asit gibi asitler titanyuma korozyon açısından büyük zarar verirler [4].

d) Tuz Çözeltilerinin Etkisi : Titanyum alaşımları, geniş bir pH ve sıcaklık aralığında pratik olarak tüm tuz çözeltilerine karşı mükemmel bir dayanım gösterirler. Sülfatlar, sülfitler, boratlar, fosfatlar, siyanitler, karbonatlar ve bikarbonatlara karşı da yüksek korozyon direncine sahiptirler [24].

e) Asitlerin Etkisi: Titanyum geniş bir sıcaklık aralığında farklı konsantrasyonlardaki nitrik ve kromik gibi oksitleyici asitlere karşı mükemmel bir korozyon direnci gösterir. Titanyum nitrik asit ortamında düşük korozyon hızlarına sahiptir. Çözeltinin kaynama noktasında ve daha yüksek sıcaklıklarda titanyumun korozyon dayanımı, nitrik asidin saflığıyla alakalıdır. Çözelti ne kadar fazla metal iyonu içerirse titanyumun korozyon direnci o miktarda artar [24].

Titanyum alaşımları hidrokarbonlar, florokarbonlar, ketonlar, aldehitler, eterler, esterler, aminler gibi organik asit ortamlarında da mükemmel korozyon dayanımı gösterirler. Organik asit ortamında bulunan titanyumun korozyon direnci, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve ortamdaki korozyon önleyici madde bulunmasına göre değişir [24].

Titanyum, NaOH, KOH gibi hidroksit ağırlıklı çözelti içeren alkali ortamlarda da oldukça dirençlidir. Ancak yüksek sıcaklıktaki alkali ortamlarda, hidrojenin metal içine fazla miktardaki difüzyonundan dolayı titanyum alaşımlarında hidrojen gevrekliği meydana gelmektedir [24].

6.1.2 Titanyumda Aralık Korozyonu

Titanyum, oksijen içeren tuzlu çözeltilerde aralık korozyonuna maruz kalmaktadır. Tuzlu çözeltide aralık içindeki oksijenin çözeltidekinden daha hızlı tüketilmesi ve

aralık bölgedeki metalin korozyon potansiyelinin çözeltiye göre daha fazla elektronegatif olması bu sonucu doğurmaktadır. Aralık bölgesindeki metal anot gibi davranmakta ve galvanik pil oluşumu sonunda çözülmektedir. Anotta aşırı pozitif iyonların oluşumuna yol açan bu durum klorür iyonlarının aralık bölgesine ulaşması ile dengelenmektedir. Aralık bölgesine ulaşan 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 seviyelere çekmektedir. Bu durum da, yeni oluşan korozyon potansiyelini şiddetli hale getirinceye dek hızlanmaktadır. Titanyumda aralık korozyonuna daha çok sıcak klorür çözeltilerinde rastlanmakta ise de bu durum iyodür, bromür ve sülfat çözeltilerinde de görülmektedir. Ortam sıcaklığının artması, klorür iyonlarının konsantrasyonunun artması, çözülmüş oksijen konsantrasyonunun azalması ve artan pH değerleri aralık korozyonu hassasiyetini de arttırmaktadır. Doğal pH değerlerindeki çözeltilerde sıcaklık 120 ^{o}C 'nin üzerine çıkmadığı sürece titanyumda aralık korozyonuna rastlanmamaktadır. Düşük pH değerlerinde ise aralık korozyonu 120 ^{o}C 'nin altında oluşabilmektedir [4].

6.1.3 Titanyumda Gerilmeli Korozyon

Gerilmeli korozyon saf titanyumda genellikle oksijen miktarının %0,3 ve üzeri olduğu durumlarda görülmektedir. Bu yüzden saf titanyumun kullanıldığı endüstriyel alanlarda gerilmeli korozyon çok fazla önem taşımamaktadır. Ancak uzay araçlarında kullanılan bazı titanyum alaşımlarında gerilmeli korozyona rastlanmıştır. Titanyum üzerinde gerilmeli korozyon çatlağı oluşturan çözelti dumanlı nitrik asittir. Yapılan araştırmalarda bu asite maruz kalan titanyum yüzeyinde çabuk yanıcı özelliğe sahip kalıntılar oluşabilmektedir. Titanyumda gerilmeli korozyon çatlakları, sıcak kuru NaCl, metanol, HCl çözeltileri, deniz suyu ve klorlu solventlerde görülmektedir. Bunlar içinden metanol, titanyumda en çok gerilmeli korozyon çatlakları oluşturanıdır. Bu yüzden bazı uygulamalarda metanole su ilave edilerek titanyumu etkilemesi minimum seviyeye indirilir [4].

Çözelti dışında gerilmeli korozyonu etkileyen diğer değişken ise malzemenin alaşım içeriğidir. Örnek olarak %6 ve daha yukarı seviyede alüminyum içeren titanyum alaşımları gerilmeli korozyonu hassa hale getirmektedir. Kalay, manganez ve kobalt etkisi gerilmeli korozyon hassasiyetini düşürürken, molibden, vanadyum ve

niyobyum gibi beta fazını kararlaştırıcı hale getiren elementlerin ilavesi gerilmeli korozyon direncini arttırmaktadır [4].

6.1.4 Titanyumda Oyuk Korozyonu

Oyuk korozyonu, aralık korozyonu ile ilişkili bölgesel bir korozyon tipidir.Bu iki tip korozyon çeşidi de alüminyum, paslanmaz çelik ve titanyum gibi başlıca pasif metallerde görülmektedir. Çukurlar titanyum yüzeyindeki oksit tabakasının süreksiz olduğu yerlerde başlar. Klor gibi aktif iyonlar bu bölgede yoğunlaşırlar ve pasif film tabakasındaki oksijenle yer değiştirinceye kadar burada kalırlar. Daha sonra da çözünmeyen bir korozyon ürünü olan TiO_2 oluşarak küçük çatlaklar meydana getirmekte ve çukur içine dolmaktadır. Böylece büyüyen çukur içine difüzyon engellenmekte ve asit çözeltilerinin oluşumuna izin verilmektedir. Gerek işlenmesi gerekse montajı sırasında titanyumun demir parçacıklarının içinde bırakılmamasına özen gösterilmelidir. Titanyum boru yapımında çizikler şeklinde oluşan çukur izlerine özellikle demirin bulunduğu yerlerde rastlanması açıkça göstermektedir ki bu olaya pasif TiO_2 tabakasına bir şekilde bulaşarak malzeme içine nüfuz eden demir parçacıkları neden olmaktadır. Düşük karbonlu çelik ile saf titanyum arasındaki korozyon potansiyeli farkı, kaynama noktasına gelmiş doymuş tuzlu çözeltiler içinde yaklaşık 0,5 V kadardır. Bu fark, anotta demirin tüketildiği elektokimyasal pilin oluşması için yeterli bir değerdir. Ancak demir tamamen tüketilmeden titanyumda bir çukur oluşarak büyümeye başlamaktadır. Bir çukur oluştuktan sonra da, çukur içinde asit ortamı gelişmektedir. Bu asit ortamı TiO_2 tabakasının bölgede yeniden oluşmasını önlemekte ve malzeme delininceye kadar dek korozyon devam etmektedir. Sonuç olarak titanyumun gerek işlenmesi sırasında gerekse montaj aşamasında parçayı anot olarak yükleme ya da pasif oksit tabakası üzerindeki demir parçacıklarını ortadan kaldırmak çukur oluşumuna engel olacaktır [4].

6.2 Titanyum Alaşımlarının Aşınma Davranışları

Titanyum ve alaşımları yüksek mukavemet düşük ağırlık ve iyi korozyon direnci gibi mükemmel mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olmasına rağmen sürtünme ve aşınmanın yer aldığı uygulamalarda yetersiz kalmaktadır. Titanyumun kayma sırasında karşı malzemeye çok güçlü yapışma özelliğinden dolayı kayma sırasında sürtünme katsayısı sabit değildir ve çok büyük değerlere ulaşmaktadır [25,26].

Titanyumun zayıf tribolojik özellikler sergilemesinin nedenleri; titanyumun elektron konfigürasyonundan, kristal yapısından ve yağlayıcıların yetersizliğinden kaynaklanmaktadır [25-27]. Titanyumun elektron konfigürasyonu düşük değerli bir d-band karakterine sahiptir. Bundan dolayı titanyumun yüzeyi aşırı reaktif özellik taşır. SPH yapısına sahip metaller iyi bir sürtünme özelliğine sahip olmasına rağmen bu durum titanyum için pek geçerli değildir. Bunun nedeni metallerde ideal sıkı paket oranı (c/a) 1,633 iken bu değer titanyumda 1,588 'dir. Bu durum, taban düzlemlerinin yanı sıra prizmatik ve piramidal kayma düzlemlerini kaymaya teşvik eder. Kayma sistemlerinin artması, sünekliliği ve aşınmanın maruz kaldığı yüzeyde plastik deformasyonu arttırır. Titanyumun zayıf tribolojik özellik göstermesinin diğer önemli nedenlerinden olan yağlayıcılardır. Çoğu metalde başarılı olan yağlayıcılar, titanyum alaşımlarında kullanıldığında yetersiz kalmaktadırlar. Ayrıca titanyumun düşük ısıl iletkenliğinde yağlayıcıların etkisini azaltmaktadır. Yağlayıcıların kullanılmasının bir amacı yüksek ısıl iletkenliğe sahip yüzeyler arasındaki sürtünmeden kaynaklanan ısıyı önlemektir. Ama titanyumun ısıl iletkenliğinin düşük olması yağlayıcının bu işlevi yerine getirmesini önlemektedir [25,26,28].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada akışkan yatakta termal oksidasyon işleminin, ticari saflıktaki titanyumun (CP-Ti, Grade 2) ve Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzey özelliklerine ve aşınma dirençlerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmalar;

- Termal oksidasyon işlemleri
- Karakterizasyon testleri

olarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Termal oksidasyon işleminde akışkan yatak kullanılmış olup, karakterizasyon testlerinde; mikroskobik incelemeler, sertlik ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü, ıslanabilirlik, çizik ve aşınma testleri yapılmıştır.

7.1 Termal Oksidasyon İşlemleri

30 mm (Ti6Al4V), 22 mm (Ti6Al7Nb) ve 10 mm (CP-Ti) çapındaki çubuklardan 5 mm kalınlığında kesilen numuneler 240 - 1200 mesh arasındaki SiC abrazif kağıtlar üzerinde zımparalandıktan sonra kolloidal silikada parlatılarak oksidasyon işlemine hazırlanmıştır. Termal oksidasyon işlemi akışkan yatak fırında 600 - 650 - 700 ^{o}C'ler de numuneler 4 - 8 -16 saat, 750 ^{o}C de 2 - 4 saat tutularak yapılmıştır. Termal oksidasyon işlemleri akışkan yatak fırınında yapılmıştır. Akışkan yatakta uygulanan hava 1,5 m^3/saat ve 4 bar basınçta sabit tutulmuştur.

7.2 Mikroskobik İncelemeler

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

7.3 Sertlik İncelemeleri

Sertlik ölçümleri, Shimadzu HMB-2 marka mikrosertlik cihazında Vickers ucu kullanılarak yapılmıştır. İşlem uygulanmamış ve akışkan yatakta termal oksidasyon işlemi uygulanmış numunelerin yüzeylerinde 100 gr yük uygulanarak sertlik ölçümleri yapılmıştır.

7.4 Yüzey Pürüzlülük İncelemeleri

Yüzey pürüzlülüğü, Veeco Dectac 6M profilometre cihazında, 2 mg yük kullanılarak, termal oksidasyon işlemi görmüş ve işlem görmemiş numunelerin yüzeylerinde 4µm boyutunda taramalar yapılarak incelenmiştir.

7.5 Islanabilirlik Ölçümleri

Islanabilirlik testi, KSV Cam 200 cihazında, hava ortamında ve ıslatıcı sıvı olarakta saf su kullanılarak yapılmıştır. Bu testte damlatılan sıvının hacmi her numune için 3ml'olarak sabit tutulmuştur.

7.6 Çizik Testi

İşlem görmemiş ve akışkan yatakta termal oksitlenmiş numunelerin çatlamaya karşı olan dirençlerini belirlemek amacıyla CSM micro-combi tester cihazında çizik testleri yapılmıştır. Çizik testinde CP-Ti, (Grade 2) için başlangıç yükü 0,3 N, bitiş yükü 15 N, Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımları için ise başlangıç yükü 1 N, bitiş yükü 25 N olarak uygulanmıştır. Daha sonra oluşan çiziklerde meydana gelen çatlaklar ve çatlak ilerlemeleri optik mikroskop altında incelenmiştir.

7.7 Aşınma Testi

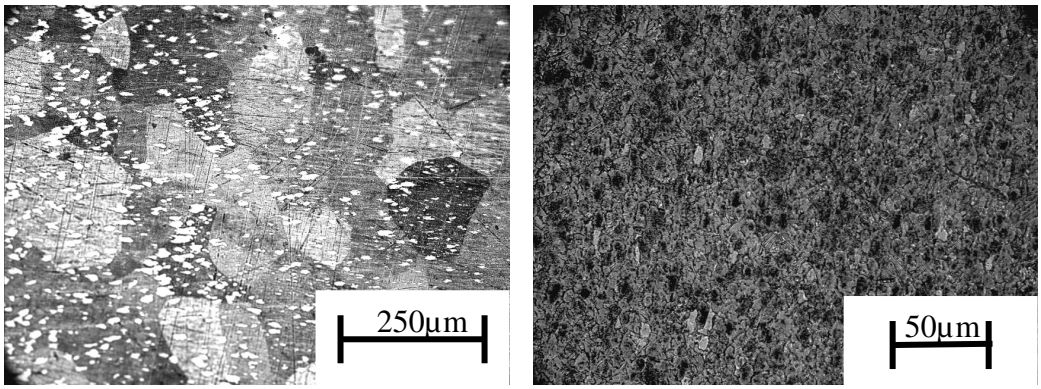
Aşınma deneyleri işlem görmemiş ve akışkan yatakta işlem görmüş numunelerin aşınma miktarlarını belirlemek amacıyla Oscillating Tribotester cihazında yapılmıştır. Aşınma deneyleri 1 N yük altında, 1,587 mm çapında Al_2O_3 top kullanılarak yapılmıştır. Bu deneyler kuru (%40 nem oranı ve oda sıcaklığına sahip atmosferik ortam) ve sıvı içinde (%0,9 NaCl serum içeren izotonik ortam) olmak

üzere iki farklı ortamda yapılmıştır. Aşınma deneyleri 20000 mm mesafede, 2 mm çizik uzunluğunda ve sabit 5 mm/sn hızda yapılmıştır.

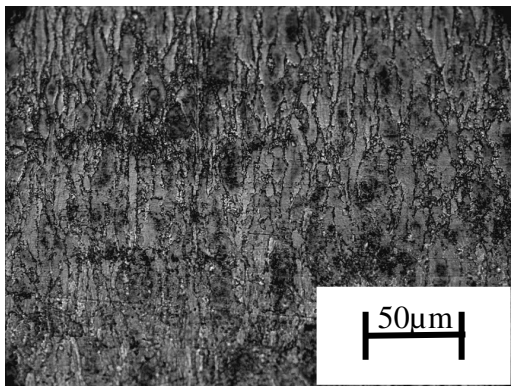
8. DENEY SONUÇLARI VE İNCELENMESİ

8.1 Termal Oksidasyon İşleminin Mikroyapıya Etkisi

Bu çalışmada kullanılan CP-Ti ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımlarının oksidasyon öncesi mikroyapı görüntüleri Şekil 8.1 'de verilmiştir. CP-Ti 'nin mikroyapısında eş eksenli α taneleri görülmektedir ve sertliği 100 gr yük altında 155 HV 'dir. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb klasik α + β yapısındadır ve 100 gr yük altındaki sertlik değerleri sırasıyla 270 ve 290 HV 'dir.



(a) **(b)**



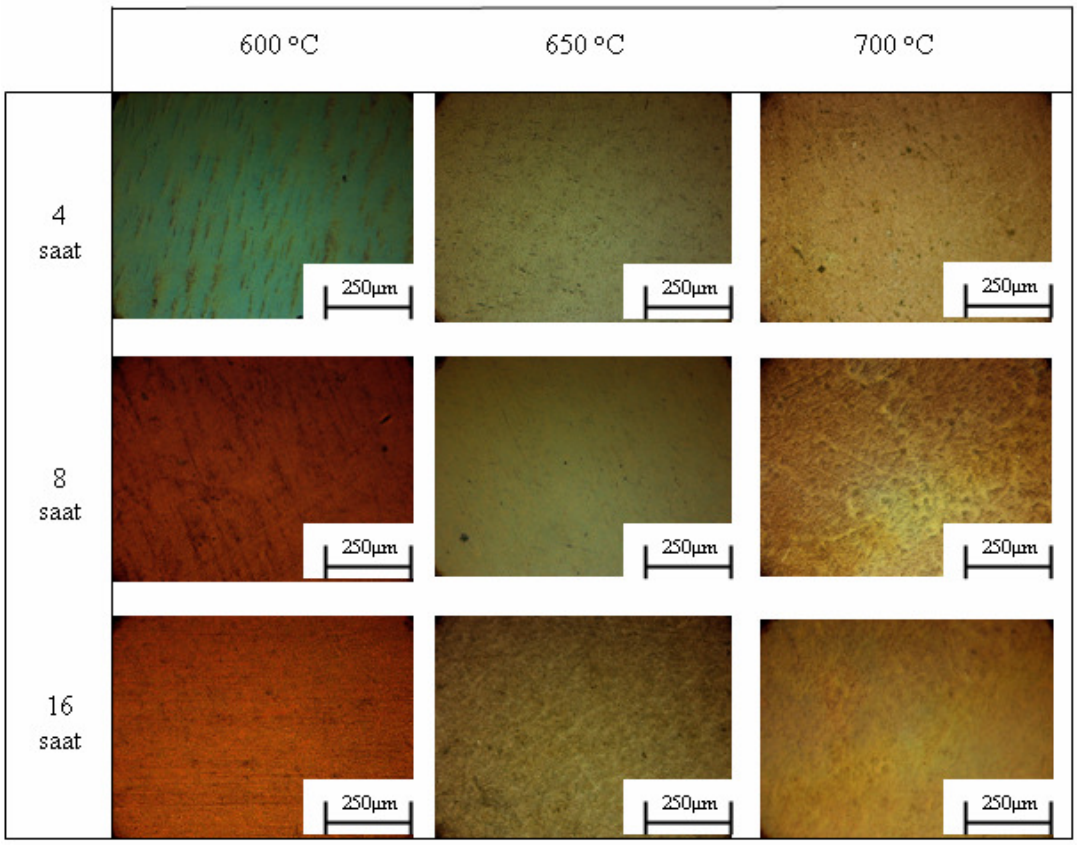
(c)

Şekil 8.1: a) Orjinal Cp-Ti b) orijinal T6Al4V ve c) orijinal Ti6Al7Nb 'un mikroyapı görüntüleri

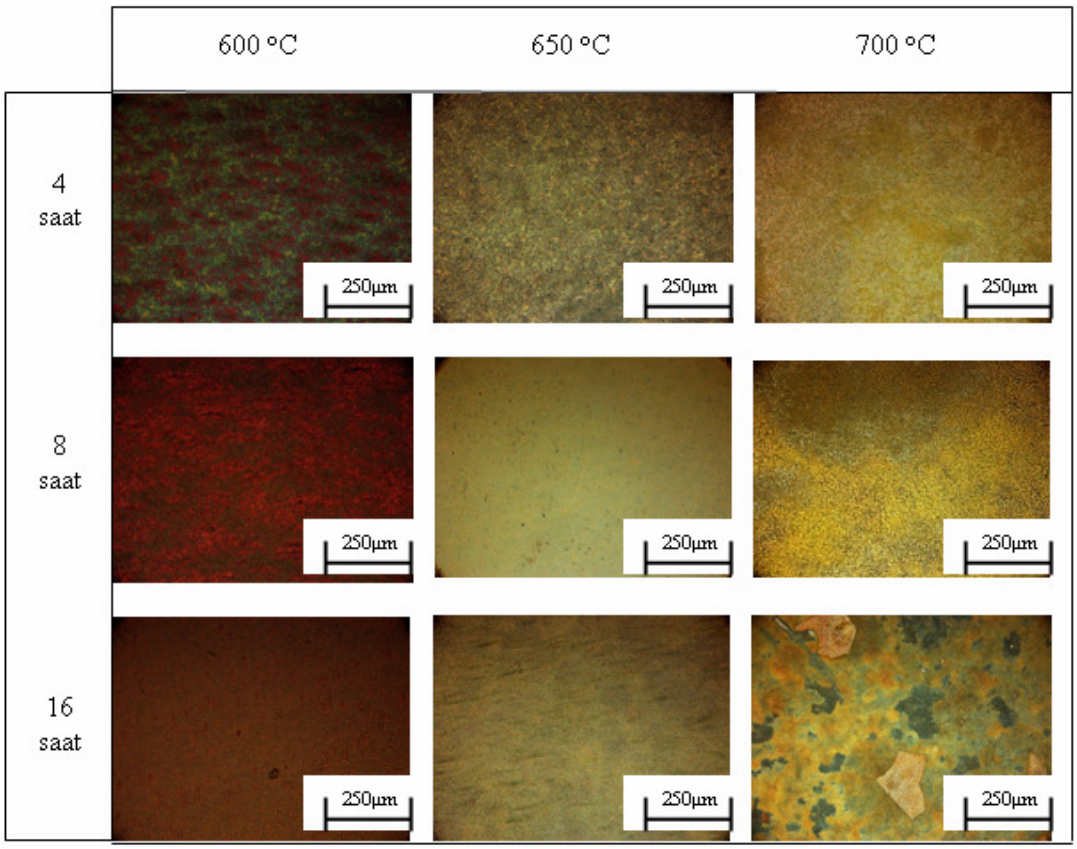
CP – Ti ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımlarının termal oksidasyon sonucunda yüzeylerinde meydana gelen değişimler sırasıyla Tablo 8.1, 8.2 ve 8.3 'de

görülmektedir. Her üç tabloda da görüldüğü üzere artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak numunelerin yüzeylerinde farklı renklerde oksit tabakaları meydana gelmektedir.

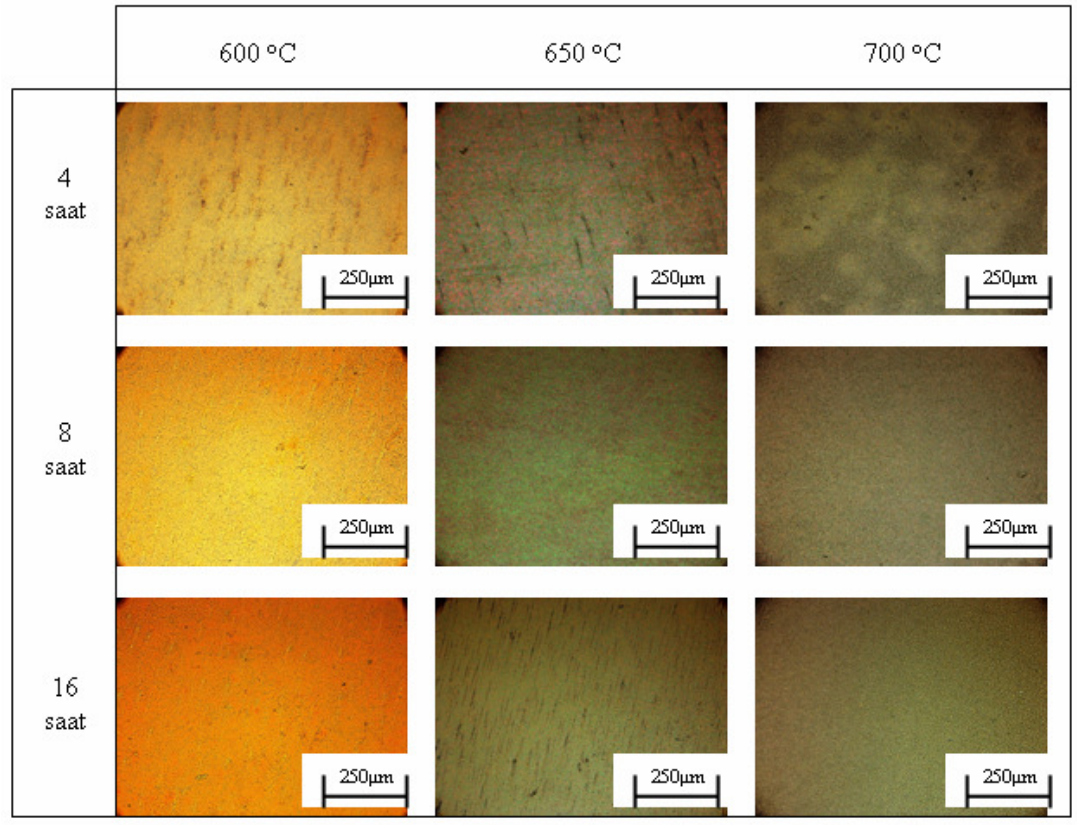
Tablo 8.1: Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş CP-Ti 'nin yüzey görüntüleri



Tablo 8.2: Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş Ti6Al4V ‘un yüzey görüntüleri



Tablo 8.3: Farklı sıcaklık ve sürelerde oksitlenmiş Ti6Al7Nb ‘un yüzey görüntüleri



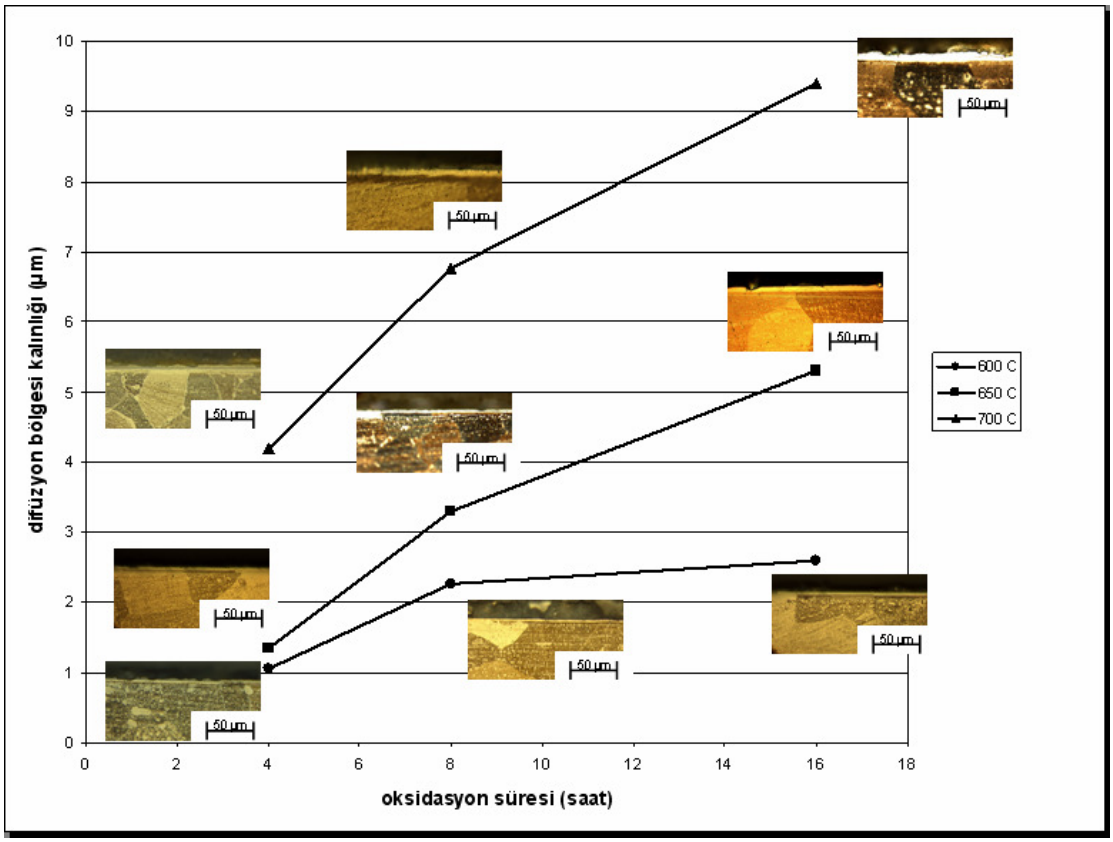
CP – Ti ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımlarının farklı oksidasyon süreleri ve sıcaklıkları sonrasında, numunelerin kesitlerinden yapılan incelemeler sonucunda difüzyon bölgesi kalınlıkları Tablo 8.4 'de verilmiştir.

Tablo 8.4: Farklı sıcaklık ve sürelerde CP – Ti ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb 'un yüzeylerinde oluşan oksijen difüzyon bölgesinin kalınlık değerleri (μm)

		600 °C	650 °C	700 °C
CP-Ti	4 saat	1,05	1,35	4,2
	8 saat	2,26	3,3	6,76
	16 saat	2,6	5,31	9,39
Ti6Al4V	4 saat	2,22	7,59	14,66
	8 saat	2,35	9,92	19,46
	16 saat	3,24	12,63	21,54
Ti6Al7Nb	4 saat	1,82	4,82	10,45
	8 saat	2,78	6,33	11,3
	16 saat	3,05	9,06	13,88

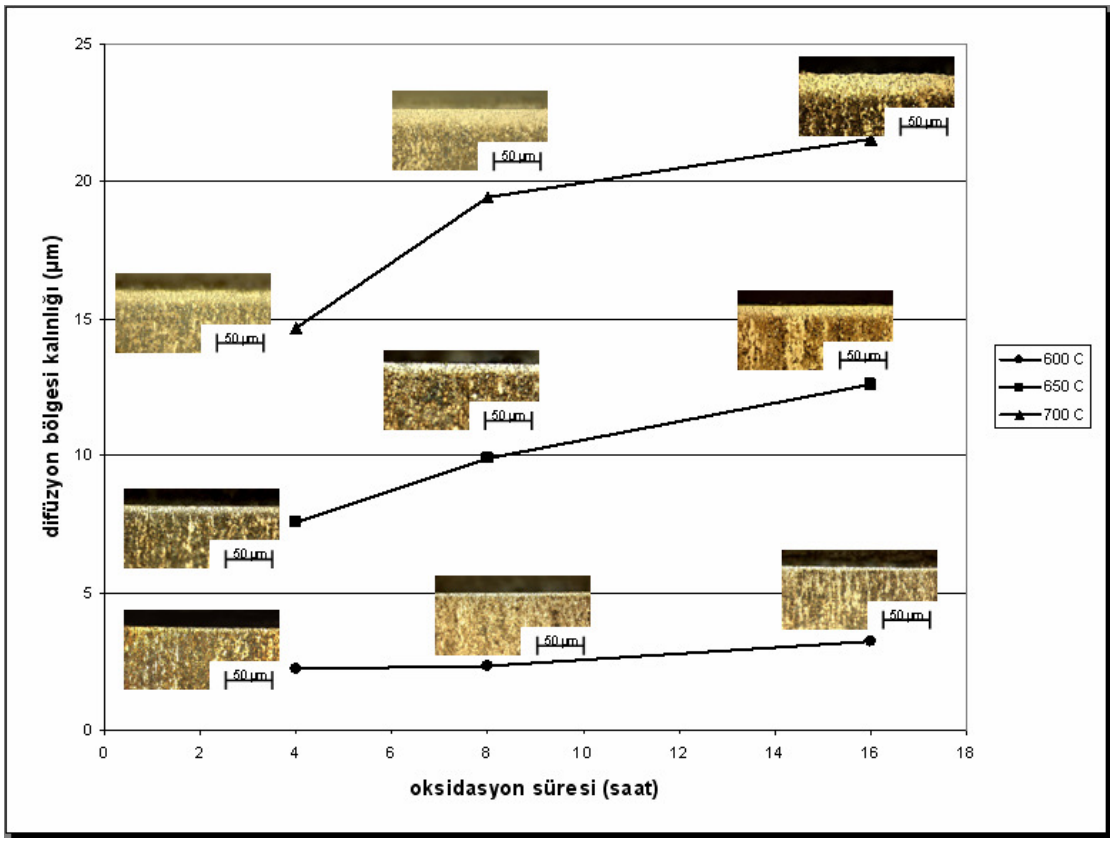
CP-Ti nin farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyon işleminden sonraki kesitten alınan mikroyapı görüntüleri ve difüzyon bölgesindeki artış miktarı Şekil 8.2'de verilmiştir. Şekil 8.2'de ki mikroyapı görüntülerinde de görüldüğü gibi metal yüzeyinin hemen altında beyaz renkli oksijen difüzyon bölgesi bulunmaktadır. Akışkan yatakta numune yüzeyine çarpan kum tanelerinin kumlama etkisinden dolayı yüzeydeki oksit tabakası genelde kırılmakta bu yüzden görülmemektedir.

Şekil 8.2'de görüldüğü gibi oksidasyon süresinin ve sıcaklığının artmasıyla yüzey altında oluşan beyaz renkli oksijen difüzyon bölgesinin kalınlığında artış gözlenmektedir. Bu artıştaki sürenin etkisi şu şekilde açıklanabilir. Termal oksidasyon miktarının artmasıyla yüzeyden içeri giren oksijen miktarı artmaktadır ve oksijen metalin iç bölgelerine doğru yayınmaktadır. Beyaz bölgedeki artışa sıcaklığın olan etkisi de, artan sıcaklıkla birlikte difüzyon hızının artması olarak açıklanabilir.



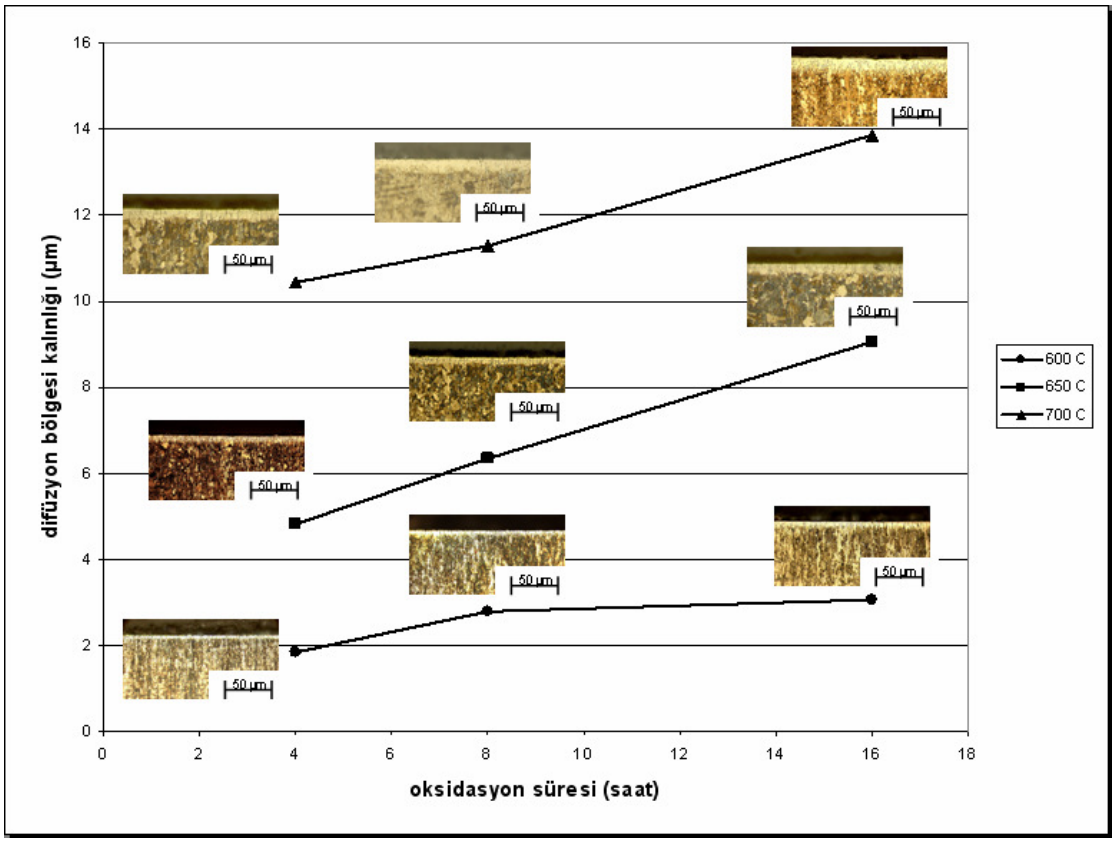
Şekil 8.2: Farklı sıcaklık ve sürelerde CP-Ti'un oksijen difüzyon bölgesi kalınlıkları ve mikroyapı görüntüleri

Ti6Al4V alaşımının farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyonu sonucunda kesitten alınan mikroyapı görüntüleri ve oksijen difüzyon bölgesindeki artış miktarı Şekil 8.3 'de görülmektedir. Artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak oksijen difüzyon bölgesinin kalınlığında artış görülmektedir. 600 ^{o}C de oluşan oksijen difüzyon bölgesi süreyle fazla değişmemekte ve 2-3 µm civarlarındayken, oksidasyon sıcaklığı 700 ^{o}C olduğunda artan oksidasyon süresiyle birlikte oksijen difüzyon bölgesi kalınlığı da ani artış göstermekte ve 22 µm mertebesine kadar çıkmaktadır.



Şekil 8.3: Farklı sıcaklık ve sürelerde Ti6Al4V 'un oksijen difüzyon bölgesi kalınlıkları ve mikroyapı görüntüleri

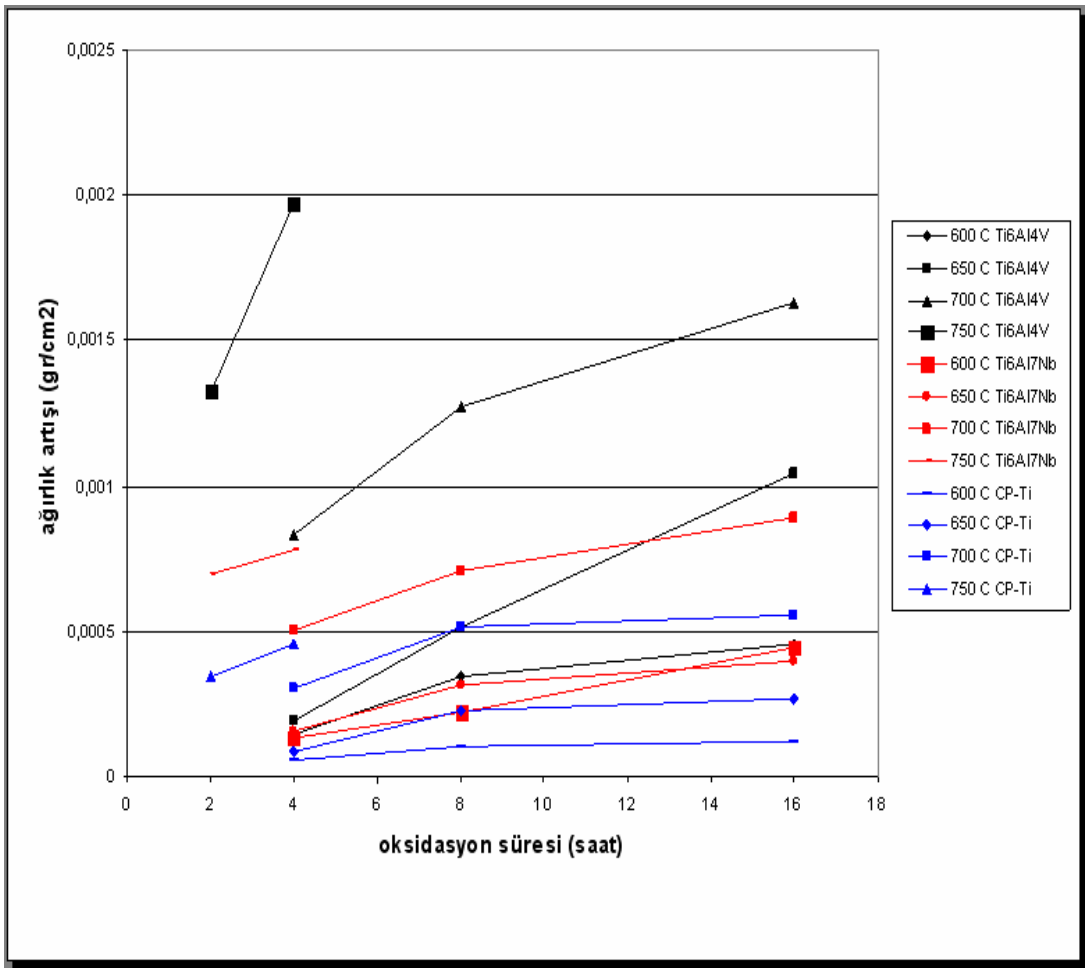
Şekil 8.4 'de de Ti6Al7Nb alaşımının farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyonu sonucunda kesitten alınan mikroyapı görüntüleri ve oksijen difüzyon bölgesindeki artış miktarı görülmektedir. Ti6Al7Nb alaşımı içinde sıcaklık ve süre arttıkça oksijen difüzyon bölgesinde artış görülmektedir.



Şekil 8.4: Farklı sıcaklık ve sürelerde Ti6Al7Nb ‘un oksijen difüzyon bölgesi kalınlıkları ve mikroyapı görüntüleri

Şekil 8.2, 8.3 ve 8.4 incelendiğinde aynı süre ve sıcaklıklarda yapılan oksidasyon işlemleri sonucunda en büyük oksijen difüzyon bölgesi Ti6Al4V ‘da, daha sonra Ti6Al7Nb ‘da, en az ise CP-Ti ‘da oluşmaktadır.

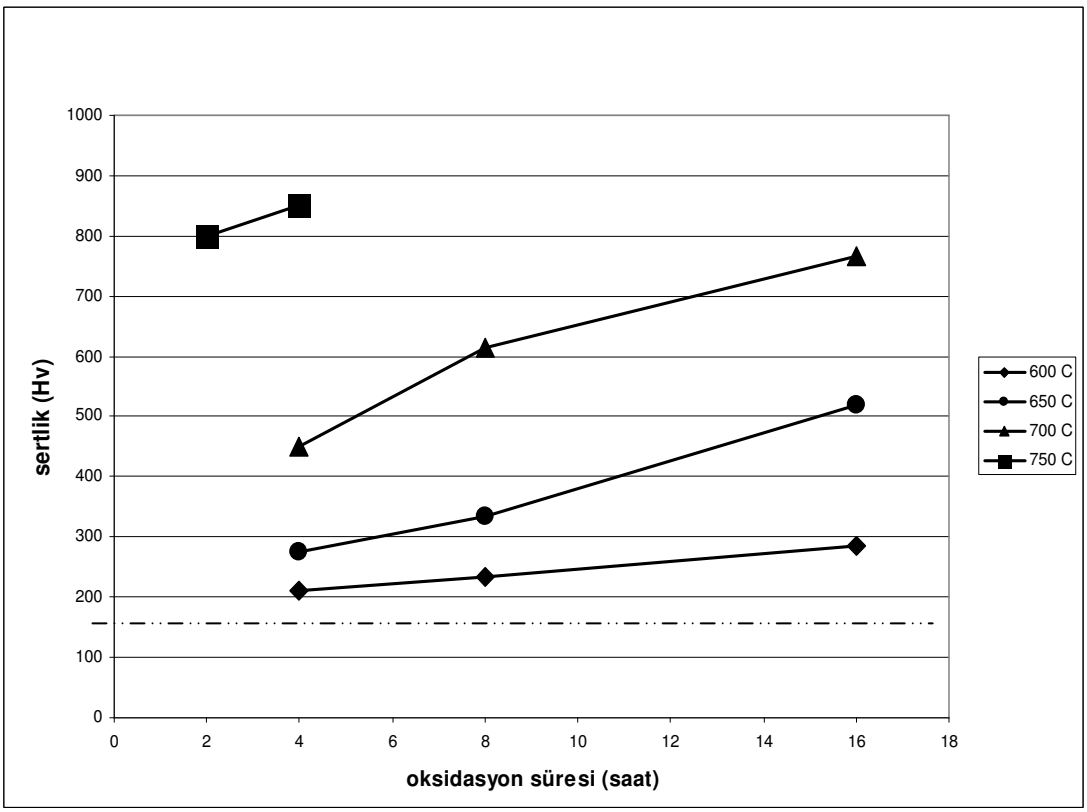
Termal oksidasyon işlemi sonrasında numunelerin ağırlıklarında meydana gelen artış incelendiğinde de Şekil 8.5’ deki grafik elde edilmiştir. Bu grafik incelendiğinde görülmektedir ki numunelerin birim yüzey alanına düşen ağırlık artış miktarları oksijen difüzyon bölgesindeki derinlikle orantılıdır. Oksijen difüzyon bölgesi derin olan Ti6Al4V ‘daki ağırlık artış miktarı Ti6Al7Nb ve Cp-Ti ‘den, Ti6Al7Nb ‘daki artış miktarıda Cp-Ti ‘dan daha fazladır. Yani difüze olan oksijen miktarı arttıkça numunenin birim yüzey alanına düşen ağırlık artış miktarında artmaktadır.



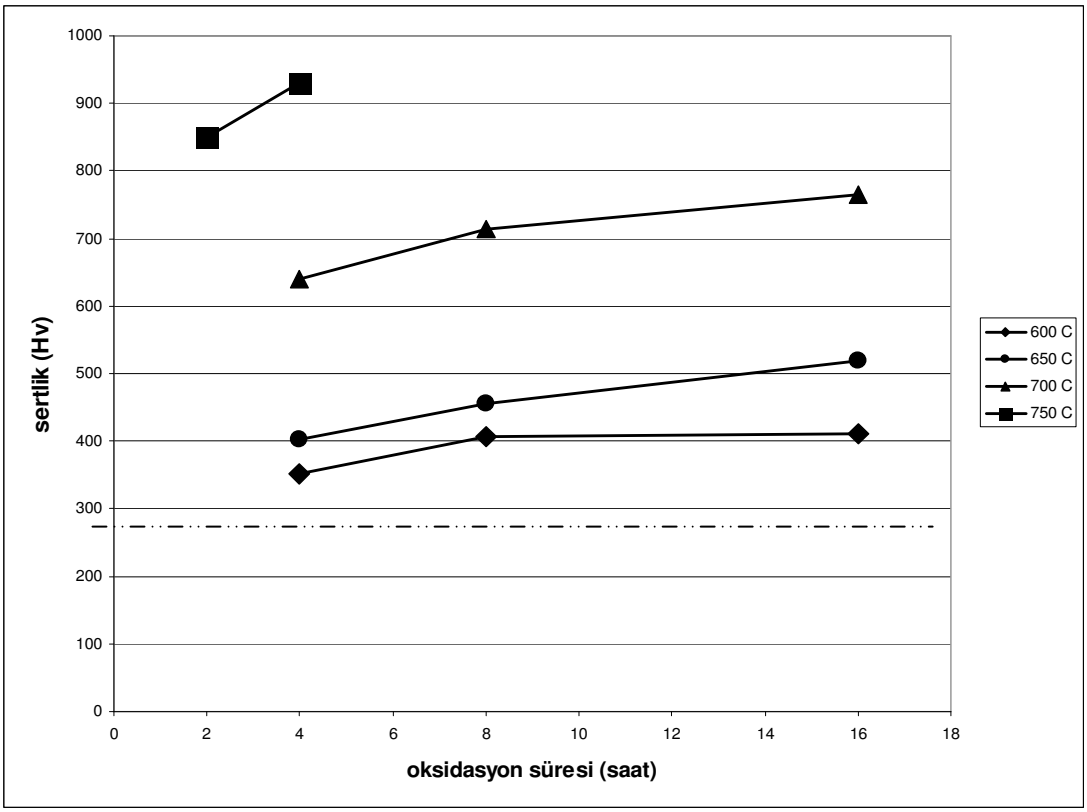
Şekil 8.5: CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb için farklı sıcaklık ve sürelerde oksidasyon işlemi sonucunda meydana gelen ağırlık artış miktarları.

8.2 Termal Oksidasyon İşleminin Yüzey Sertliğine Etkisi

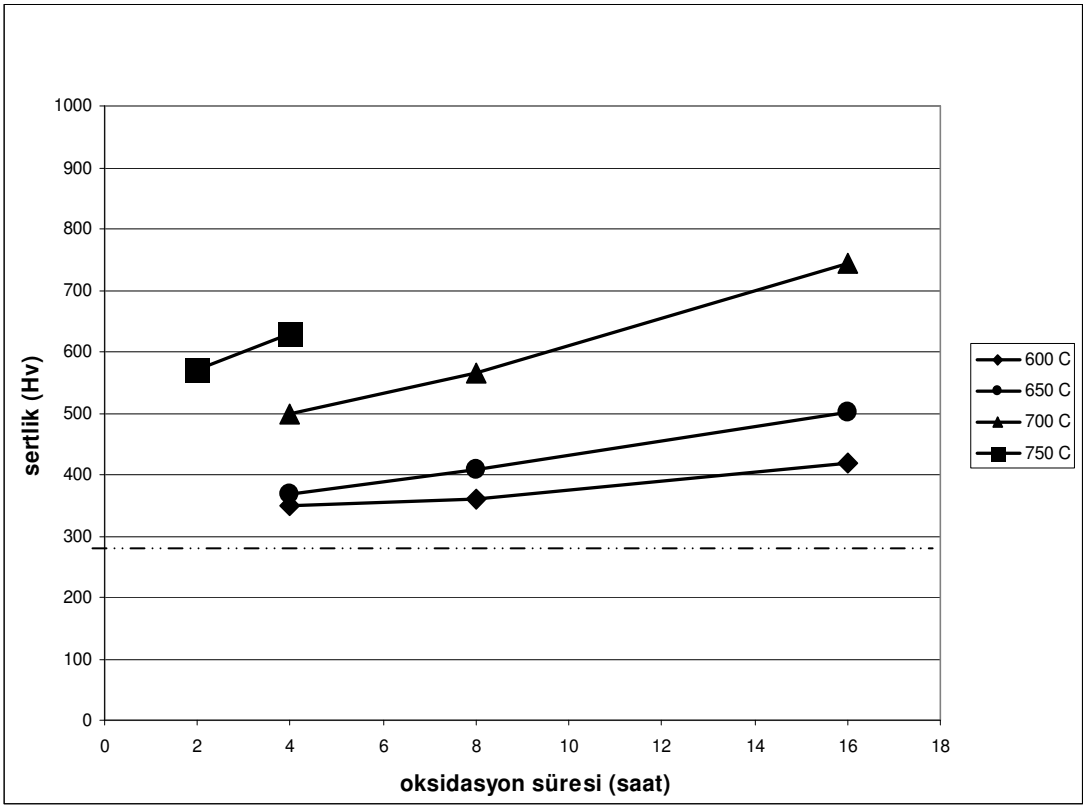
Akışkan yatakta 600, 650, 700 ve 750 ^{o}C 'lerde ve farklı sürelerde yapılan oksidasyon işlemleri sonucunda, numunelerin yüzeylerinde ölçülen sertlik değerlerinde Tablo A.7 'deki veriler elde edilmiştir. Bu değerler incelendiğinde CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb için sırasıyla Şekil 8.6, 8.7 ve 8.8 'daki grafikler elde edilmiştir. Bu üç grafikte de alta görülen kesikli çizgiler numunenin işlemsiz haldeki sertlik değerini göstermektedir. Her üç grafikte gösteriyor ki artan sıcaklık ve süreyle birlikte numunelerin yüzey sertlik değerleri artmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık ve sürelerde numunenin yüzeyindeki sertlik artış miktarları işlemsiz durumdaki sertlik değerlerinin 4-5 katına kadar çıkabilmektedir. Bunun sebebi artan süre ve sıcaklıkla birlikte numunenin yüzeyinden içeri giren oksijen miktarındaki artış ve difüzyon bölgesinin daha derin bölgelere kadar inmesidir.



Şekil 8.6: Farklı süre ve sıcaklıklarda oksidasyon işlemi uygulanmış CP-Ti ‘un 100 gr yük altında yüzey sertlik değerleri



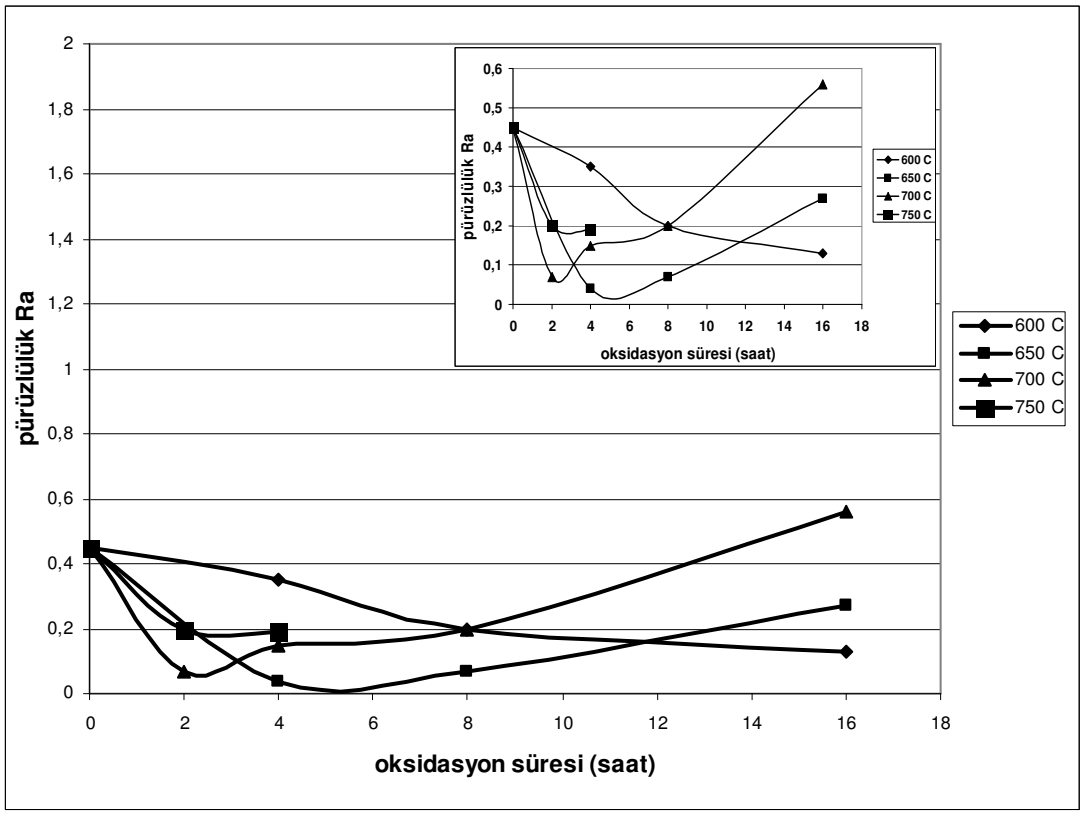
Şekil 8.7: Farklı süre ve sıcaklıklarda oksidasyon işlemi uygulanmış Ti6Al4V’un 100 gr yük altında yüzey sertlik değerleri



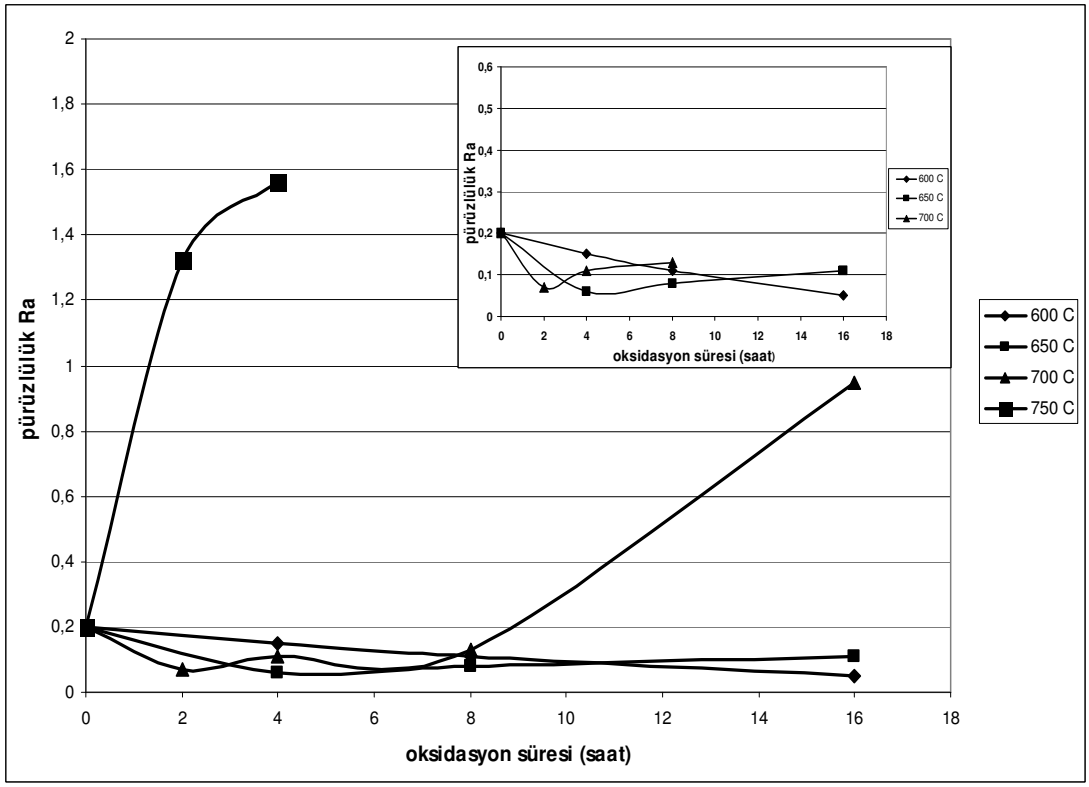
Şekil 8.8: Farklı süre ve sıcaklıklarda oksidasyon işlemi uygulanmış Ti6Al7Nb'un 100 gr yük altında yüzey sertlik değerleri

8.3 Termal Oksidasyon İşleminin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

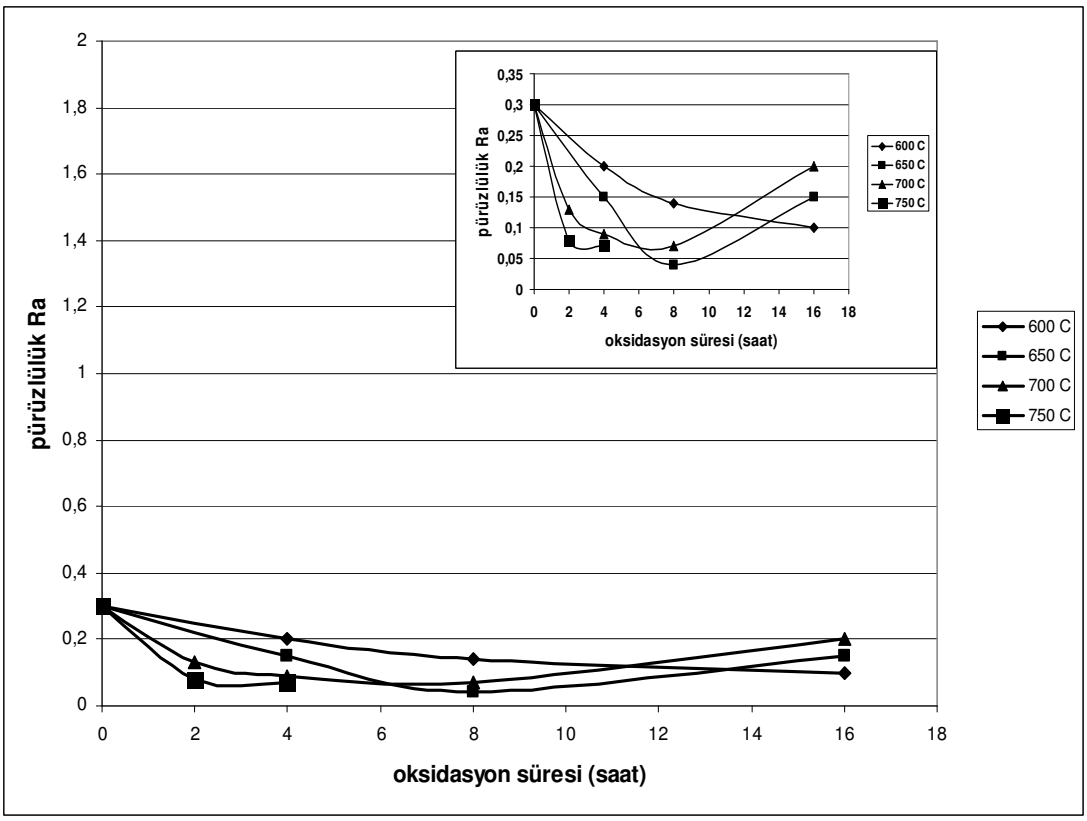
Malzemelerin yüzey pürüzlülüğü, ortalama pürüzlülük değerini ifade eden R_a değerine göre değerlendirilir. Ortalama pürüzlülük değeri R_a 'nın birimi mikrometredir. İncelediğimiz numunelerde CP-Ti 'nin işlemsiz haldeki pürüzlülük değeri R_a = 0,45 µm, Ti6Al4V 'un işlemsiz haldeki pürüzlülük değeri R_a = 0,2 µm ve Ti6Al7Nb 'un işlemsiz haldeki pürüzlülük değeri R_a = 0,3 µm 'dir. Farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda numunelerin yüzeylerinden elde edilen pürüzlülük değerleri Tablo A.8 'de verilmiştir. Şekil 8.9, 8.10 ve 8.11 'de sırasıyla CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb 'un yüzey pürüzlülüklerinin değişen sıcaklık ve zamana göre değişimi görülmektedir. Her üç numune için de önce zamanla pürüzlülük azalmakta ve orijinal değerlerinin çok altına inmekte, artan süreyle pürüzlülük artmakta ama orijinal değerinin çok üstüne çıkmamaktadır. Yalnızca Ti6Al4V 'da pürüzlülük 750 ^{o}C 'de 2 – 4 saat ve 700 ^{o}C 'de 16 saat oksidasyon işlemlerinde çok yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bunun nedeni ise bu sıcaklık ve sürelerde Ti6Al4V yüzeyinde oksit tabakası pul pul dökülmektedir.



Şekil 8.9: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak CP-Ti 'nin ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi



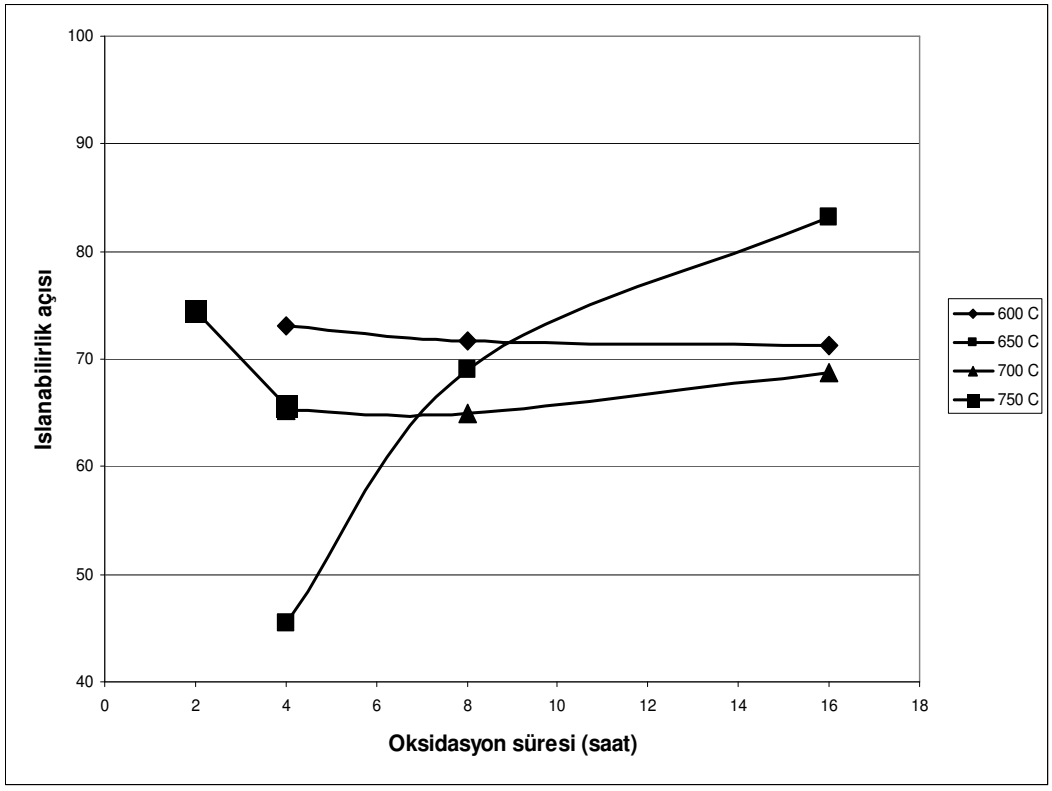
Şekil 8.10: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al4V 'un ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi



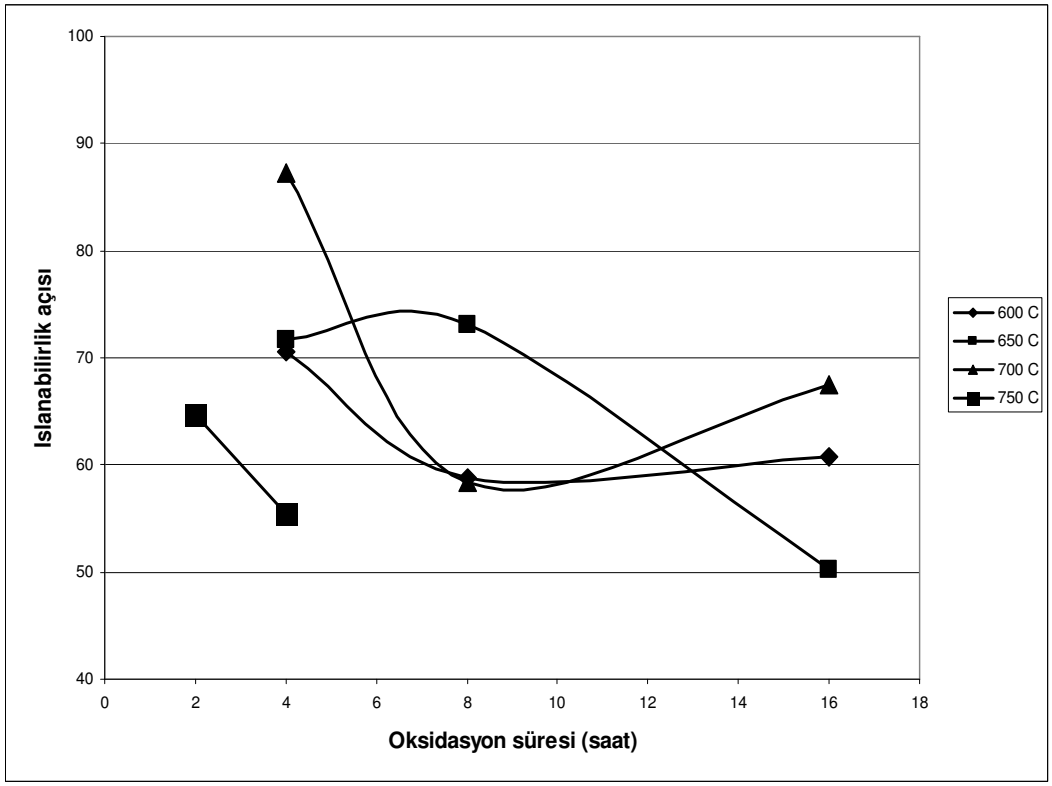
Şekil 8.11: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al7Nb 'un ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi

8.4 Termal Oksidasyon İşleminin Numunenin Islanabilirliğine Etkisi

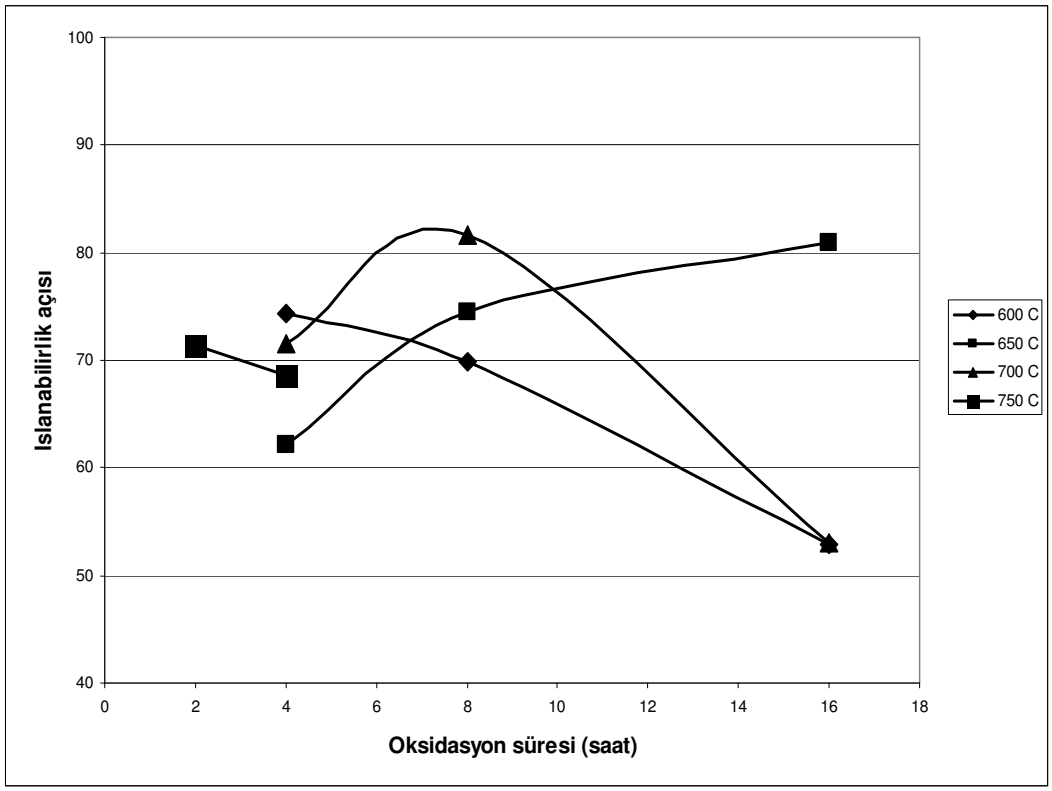
Islanabilirlik, malzemenin üstüne damlatılan damlayı tutma kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Numune yüzeyine damlatılan damla ne kadar yayılabiliyorsa malzemenin ıslanabilirliği o kadar yüksek demektir. Bir başka deyişle damlanın, malzemenin yüzeyi ile yaptığı açı ne kadar küçükse malzemenin ıslanabilirliği ve sıvıyı tutma kabiliyeti o kadar iyi demektir. Tablo A.9 'da yapılan deneyler sonucunda bütün numuneler için elde edilen ıslatma açıları gösterilmektedir. Şekil 8.12, 8.13 ve 8.14 ' de sırasıyla CP-Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb 'un oksidasyon parametrelerine göre ıslanabilirlik açılarındaki değişimler görülmektedir.



Şekil 8.12: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak CP-Ti 'nin ıslanabilirlik açısındaki değişim



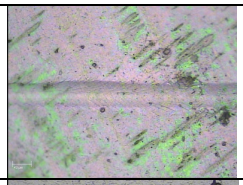
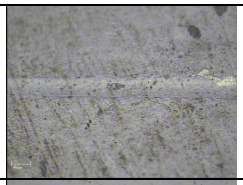
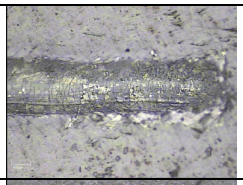
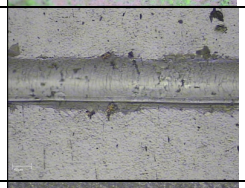
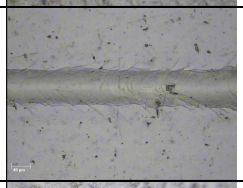
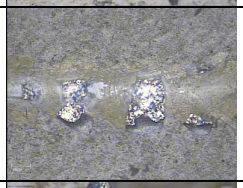
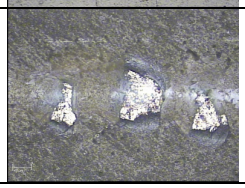
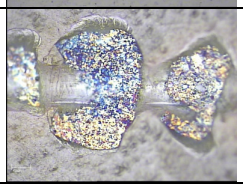
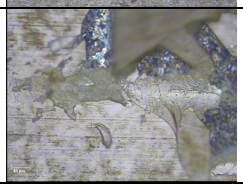
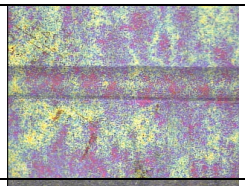
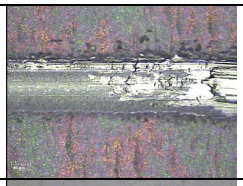
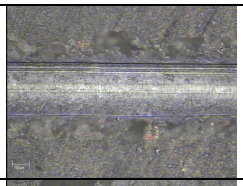
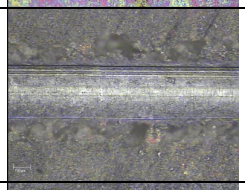
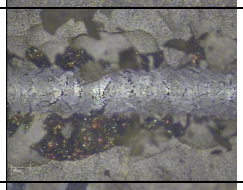
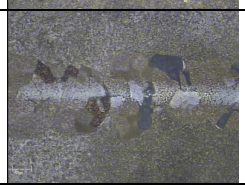
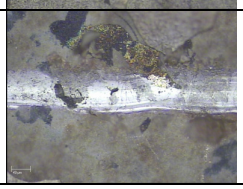
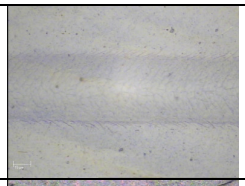
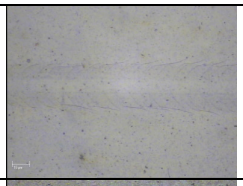
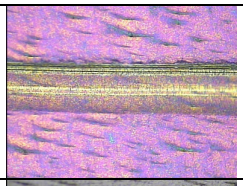
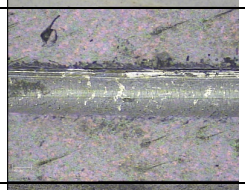
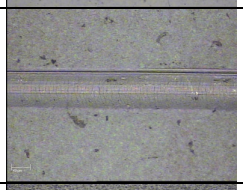
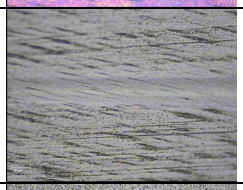
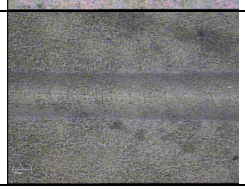
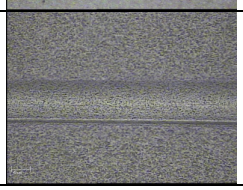
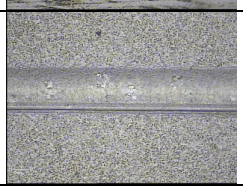
Şekil 8.13: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al4V'un ıslanabilirlik açısındaki değişim



Şekil 8.14: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Ti6Al7Nb'un ıslanabilirlik açısındaki değişim

8.5 Termal Oksidasyon İşleminin Çizik Direncine Etkisi

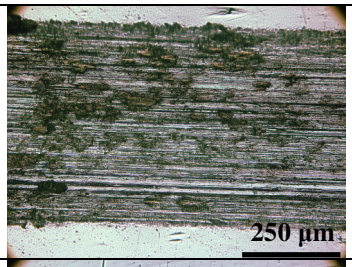
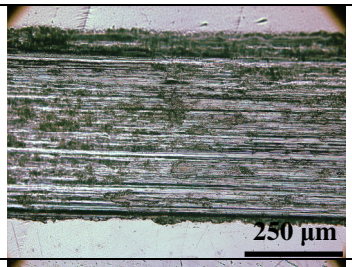
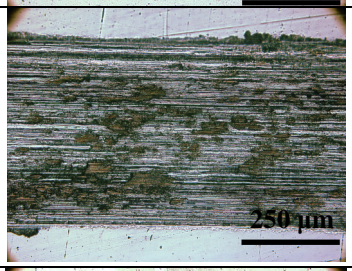
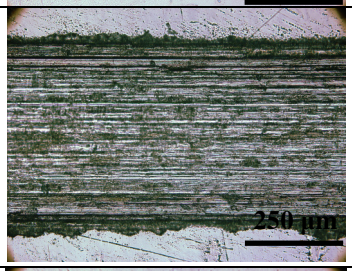
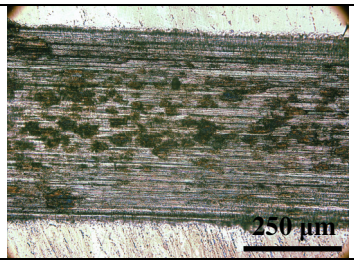
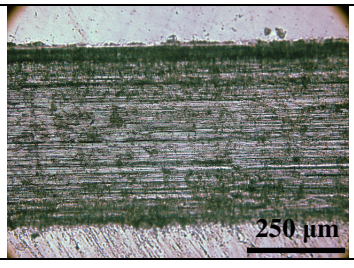
Termal oksidasyon işlemi uygulanmış olan numunelere, numunelerin yüzeylerinde oluşan çatlakları incelemek amacıyla çizik testleri uygulanmış ve bu çiziklerde oluşan iç ve dış çatlaklar optik mikroskopta incelenmiştir. Çizik testinde; Cp-Ti numuneleri için başlangıç yükü 0,3 N, bitiş yükü 15 N, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb için ise başlangıç yükü 1 N, bitiş yükü 25 N uygulanmıştır. Yapılan çizik deneyleri sonucunda Şekil 8.15 'deki çizik fotoğrafları elde edilmiştir. Şekil 8.15 'deki fotoğraflar incelendiğinde 700 ^{o}C sıcaklıktaki oksidasyon koşullarında ve 650 ^{o}C – 16 saat oksidasyon koşulunda yapılan oksidasyon işlemlerinde Cp-Ti ve Ti6Al4V numunelerinde çizik işlemi sonunda oksit tabakasının kırıldığı görülmektedir. Ti6Al7Nb 'da ise hiçbir sıcaklık ve süre koşulunda bu tür oksit parçalanmalarına rastlanmamaktadır. Oksit tabakasının altlıkla çok iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.

Cp-Ti	4 saat	8 saat	16 saat
600 °C			
650 °C			
700 °C			
Ti6Al4V	4 saat	8 saat	16 saat
600 °C			
650 °C			
700 °C			
Ti6Al7Nb	4 saat	8 saat	16 saat
600 °C			
650 °C			
700 °C			

Şekil 8.15: Termal oksidasyon parametrelerine bağlı olarak Cp-Ti ve Ti6Al4V Ti6Al7Nb alaşımlarında oluşan çizik iz fotoğrafları

8.6 Termal Oksidasyon İşleminin Aşınma Davranışına Olan Etkisi

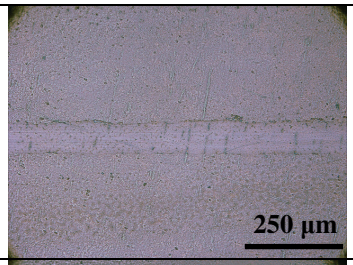
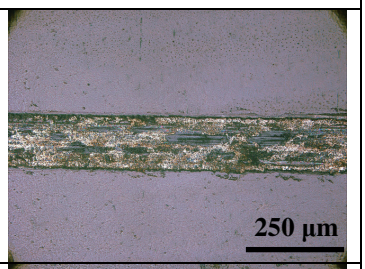
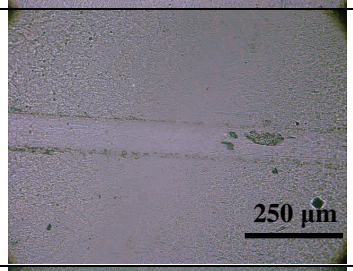
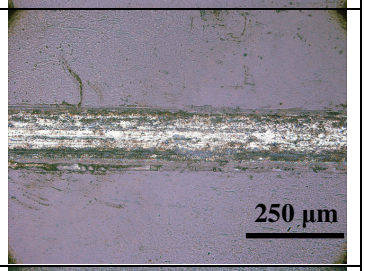
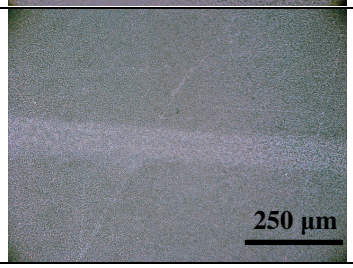
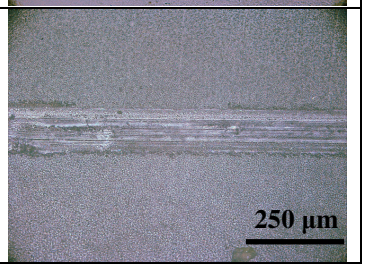
Aşınma deneyi için her bir numuneden sertliği, pürüzlülüğü ve çatlamaya karşı direnci optimum özellik gösteren birer numune seçilmiştir. Numunelerin sertlik, pürüzlülük grafikleri ve çatlamaya karşı olan dirençleri incelendiklerinde Cp-Ti ve Ti6Al4V için 650 ^{o}C - 8 saat, Ti6Al7Nb için ise 700 ^{o}C – 8 saat optimum özellikleri sağlayan oksidasyon sıcaklık ve süresi olarak belirlenmiş ve aşınma deneyleri bu numuneler ile işlem görmemiş Cp-Ti ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımlarında yapılmıştır. Aşınma deneyleri 1 N yük altında, 5 mm/sn sabit hızda, 20000 mm mesafede, Al_2O_3 aşındırıcı top kullanılarak, kuru (atmosferik ortam) ve sıvı içinde (%0,9 gr NaCl içeren izotonik serum) olmak üzere iki farklı ortamda gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.16. 'da işlem görmemiş Cp-Ti ve Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımlarının aşınma deneyi sonucundaki aşınan yüzeylerinin optik mikroskopta çekilen fotoğrafları gözükmektedir. Şekil 8.17 'de ise optimum özellikleri sağlayan koşullarda oksidasyon işlemi yapılmış numunelerin aşınma sonrasındaki aşınma izleri resimleri görülmektedir. Tablo 8.5 'de ise işlemsiz ve işlem görmüş numunelerin aşınma sonrasında oluşan izlerin derinlikleri ve boyutları verilmektedir.

Malzeme	İşlem durumu	Kuru	Serum
Cp-Ti	Orjinal		
Ti6Al4V	Orjinal		
Ti6Al7Nb	Orjinal		

Şekil 8.16: İşlem görmemiş Cp-Ti ve Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımlarının aşınma deneyi sonucunda iz fotoğrafları

Şekil 8,16 ‘da görüldüğü gibi orjinal numuneler üzerinde kuru ve serum ortamında yapılan aşınmalar, aşınma izinin miktarı bakımından her üç numune içinde çok fazla farklılık göstermemektedir. Tablo 8.5 ‘de de görüldüğü gibi numunelerdeki aşınma izi derinlikleri her iki ortam içinde yaklaşık 18-20 μm, aşınma genişliği ise 450-500 μm kadardır.

Fakat işlem görmüş numunelere uygulanan aşınmada ise ortamın önemi Şekil 8.17 ‘de açıkça görülmektedir. Kuru ortamda aşınma izi her üç numune için daha küçükken serum ortamında oluşan aşınma izi miktarı kuru ortamdakinden daha büyüktür. Bunun nedeni olarak ta serum ortamında, aşınma esnasında sıvının numunenin oksit yüzeyinde bulduğu çatlaklara dolarak buradaki oksit parçalarının daha rahat ayrılmasını sağlaması olarak açıklanabilir. Bu üç nunume kendi arasında incelendiğinde Ti6Al7Nb ‘daki aşınma izi miktarının Cp-Ti ‘a ve Ti6Al4V’a göre daha az olduğu görülmektedir. Serum ortamında Ti6Al7Nb üzerinde oluşan aşınma izinin derinliği nerdeyse pürüzlülüğüyle aynı mertebe dolayında olacak kadar azdır.

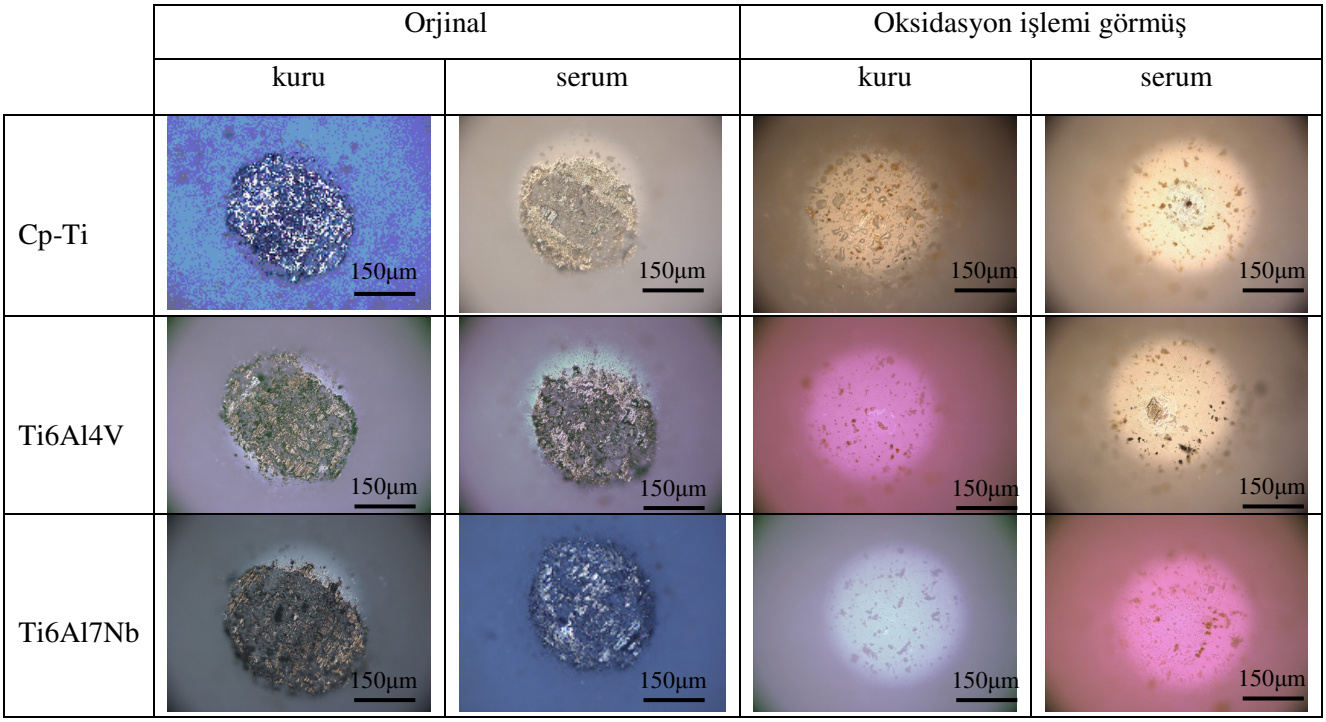
Malzeme	İşlem durumu	Kuru	Serum
Cp-Ti	650 ^{o}C-8 saat		
Ti6Al4V	650 ^{o}C-8 saat		
Ti6Al7Nb	700 ^{o}C-8 saat		

Şekil 8.17: Oksidasyon işlemi görmüş Cp-Ti ve Ti6Al4V ile Ti6Al7Nb alaşımlarının aşınma deneyi sonucunda iz fotoğrafları

Tablo 8.5: Orijinal ve oksidasyon işlemi görmüş numunelerde yapılan aşınma deneyi sonucunda oluşan aşınma izlerinin derinlik ve genişlik mesafeleri

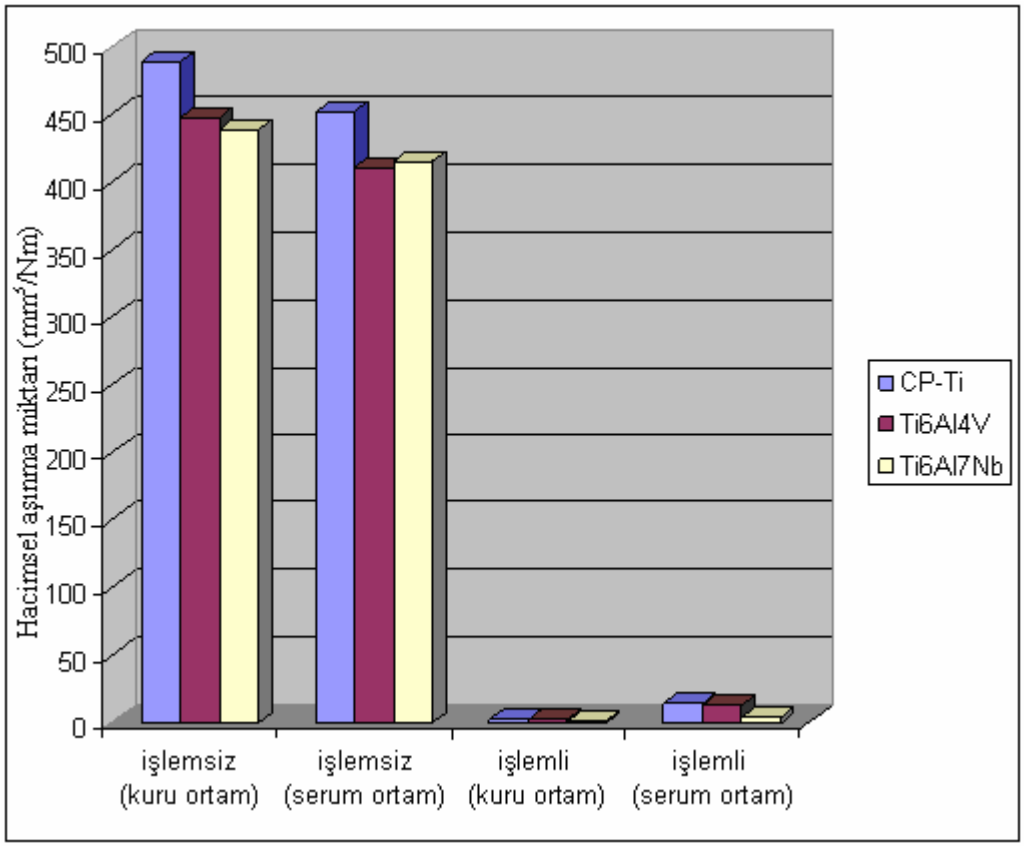
CP-Ti	Kuru		Serum	
	Derinlik (μm)	Genişlik (μm)	Derinlik (μm)	Genişlik (μm)
650 ^{o} C 8 saat	0,76	84	1,82	156
Orjinal	19,20	509	19,3	468
Ti6Al4V	Kuru		Serum	
	Derinlik (μm)	Genişlik (μm)	Derinlik (μm)	Genişlik (μm)
650 ^{o} C 8 saat	0,72	89	1,8	150
Orjinal	18,12	494	18,32	482
Ti6Al7Nb	Kuru		Serum	
	Derinlik (μm)	Genişlik (μm)	Derinlik (μm)	Genişlik (μm)
700 ^{o} C 8 saat	0,26	76	0,64	105
Orjinal	18,25	480	18,42	450

Şekil 8.18. 'de aşınma sonrasında aşındırıcı Al_2O_3 toplar üzerinde meydana gelen izler görülmektedir. İzler incelendiğinde kuru ortamda oksidasyon işlemi görmüş numuneleri aşındıran toplarda yok denecek kadar az miktarda aşınma izi görülmektedir. Serum ortamında yapılan aşınma işleminde ise oksidasyon işlemi görmüş numunelerde aşındırıcı top olarak kullanılan Al_2O_3 top üzerinde kuru ortama göre biraz daha fazla aşınma izi görülmektedir. Buna karşılık işlemsiz numuneleri aşındıran toplarda ise büyük miktarda aşınma izleri görülmektedir. Ayrıca Al_2O_3 aşındırıcı topların üzerinde siyah parçacıklar görülmektedir. Bunlar aşınma esnasında metalden kopan parçalar olup aşındırıcı üzerine yapışmışlardır.



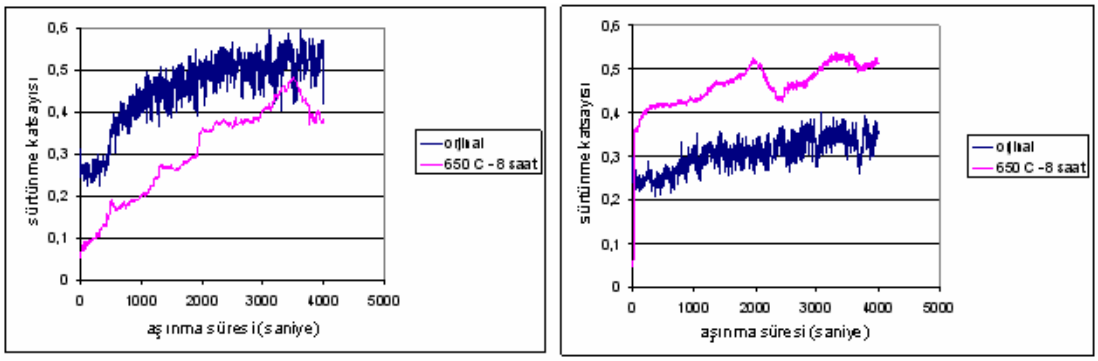
Şekil 8.18: Aşınma sonrasında aşındırıcı Al_2O_3 toplar üzerinde meydana gelen izler

Şekil 8.19 'da kuru ve ıslak ortamda yapılan aşınmalar sonucunda işlemsiz ve işlem görmüş numunelerde meydana gelen hacimsel aşınma miktarları grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi işlemsiz halde 450. 10^{-6} -500.10^{-6} mm^3/Nm mertebesinde olan hacimsel aşınma miktarları yapılan oksidasyon işlemi sonrasında 1.10^{-6} -10.10^{-6} mm^3/Nm mertebesine kadar düşürülmüştür. Bu grafikte de görülmektedir ki oksidasyon işlemi yapılmış numunelerde yapılan aşınma işleminde kuru ortamda ki hacimsel kayıp miktarı serum ortamına göre daha azdır yani numune daha az miktarda aşınmaktadır. Oksidasyon işlemi yapılmış üç numune içinde her iki ortamda da en az hacimsel aşınma kaybına uğrayan Ti6Al7Nb olarak görülmektedir.



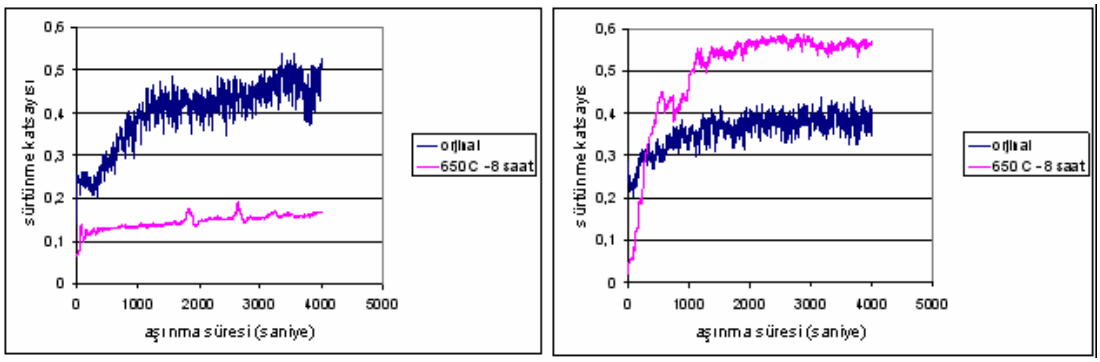
Şekil 8.19: Kuru ve sıvı ortamda yapılan aşınma deneyleri sonucunda orjinal ve işlem görmüş numunelerde meydana gelen hacimsel aşınma miktarları ($x10^{-6}$ mm^3/Nm)

Şekil 8.20 'de işlem görmemiş ve oksidasyon işlemi görmüş CP-Ti 'un kuru ve sıvı ortamlarda aşınma işlemleri sırasında sürtünme katsayısındaki değişimler görülmektedir. Kuru ortamda yapılan aşınmada işlem görmemiş numunenin sürtünme katsayısı oksidasyon işlemi görmüş numuneye göre daha fazladır. Her iki numunede de sürtünme katsayısı aşınma süresiyle artmaktadır. Sıvı ortamda yapılan aşınma işleminde ise oksidasyon işlemi görmüş numunenin sürtünme katsayısı aşınma işleminin başlamasıyla birlikte ani bir artış göstermekte ve işlem görmemiş numunenin sürtünme katsayı değerinin üzerine çıkmaktadır. İşlem görmemiş numunenin sürtünme katsayısı ise zamanla birlikte bir miktar artış göstermektedir.



Şekil 8.20: Orjinal ve oksidasyon işlemi görmüş CP-Ti ‘un a)kuru b)sıvı ortamda aşınma süresince sürtünme katsayısındaki değişim

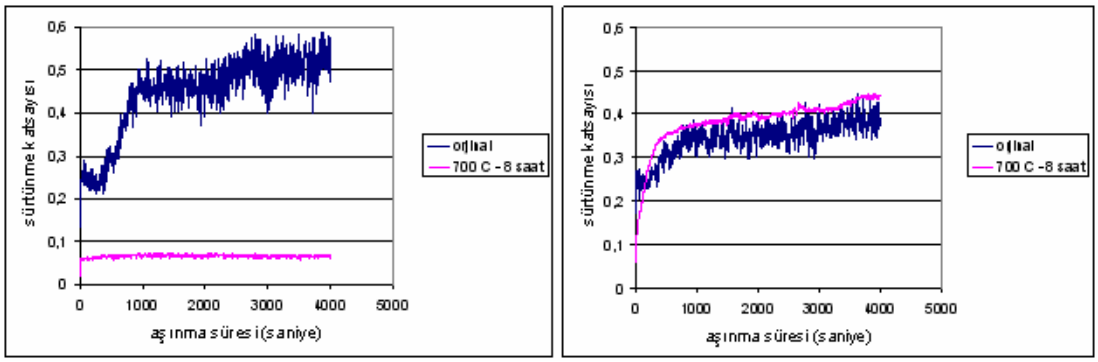
Şekil 8.21 ‘de işlem görmemiş ve oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al4V ‘un kuru ve sıvı ortamlarda aşınma işlemleri sonrasında sürtünme katsayısındaki değişimler görülmektedir. Kuru ortamda işlem görmemiş numunenin sürtünme katsayısı oksidasyon işlemi görmüş numuneye göre daha yüksektir ve artan süreye bağlı olarak periyodik şekilde artış göstermektedir. Oksidayon işlemi görmüş numunenin sürtünme katsayısı ise çok az bir artış göstermektedir. Sıvı ortamda yapılan aşınma işleminde ise oksidasyon işlemi görmüş numunenin sürtünme katsayısı aşınma işlemini başlamasıyla ani artış göstermekte ve işlem görmemiş numunenin sürtünme katsayısı değerlerinin üzerine çıkmakta ve 1500 saniyeden sonra sabit olarak devam etmektedir. İşlem görmemiş numunenin sürtünme katsayısı ise aşınmanın başlamasıyla bir miktar artış göstermekte sonrasında sabit olarak devam etmektedir.



Şekil 8.21: Orjinal ve oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al4V ‘un a)kuru b)sıvı ortamda aşınma süresince sürtünme katsayısındaki değişim

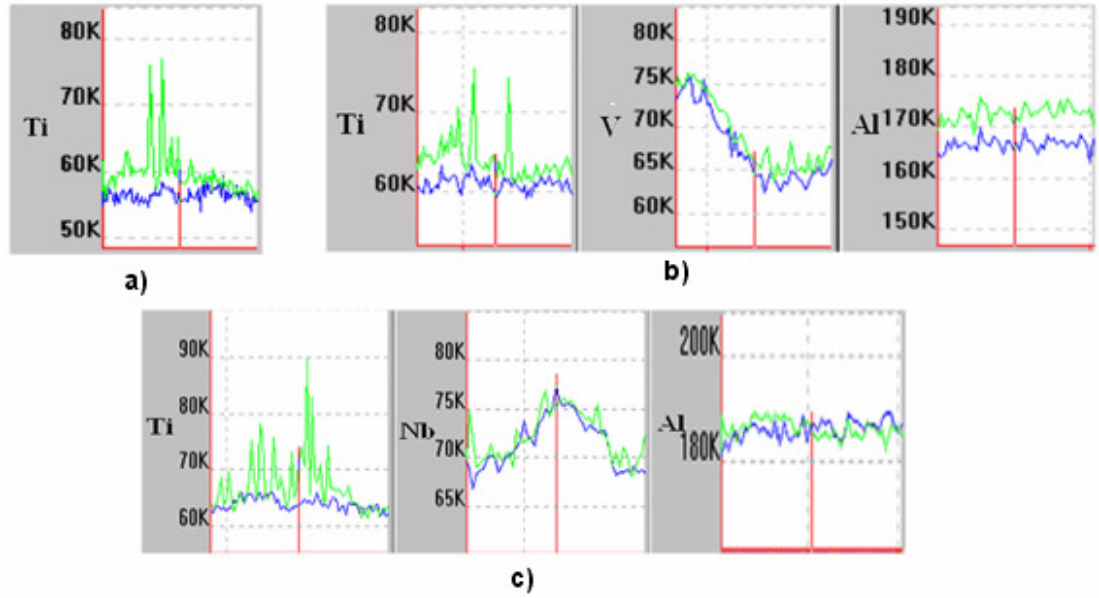
Şekil 8.22 ‘de işlem görmemiş ve oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al7Nb ‘un kuru ve sıvı ortamlarda aşınma işlemleri sonrasında sürtünme katsayısındaki değişimler görülmektedir. Kuru ortamda yapılan aşınma işleminde işlem görmemiş numunenin sürtünme katsayısı aşınmanın başlamasıyla ani artış göstermekte, 1000 saniyeden sonra sürtünme katsayısındaki artış azalmaktadır. Oksidasyon işlemi görmüş

numunenin sürtünme katsayısı ise 0,1 ‘in altında olup aşınma süresince değişim göstermektedir. Sıvı ortamında yapılan aşınma işleminde ise oksidasyon işlemi görmüş numunenin sürtünme katsayısı aşınmanın başlamasıyla aniden artış göstermekte ve işlem görmemiş numunenin sürtünme katsayısı değerini bir miktar geçmektedir. İşlem görmemiş numunenin sürtünme katsayısı ise ilerleyen zamanla birlikte parabolik olarak artmaktadır.



Şekil 8.22: Orjinal ve oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al7Nb ‘un a)kuru b)sıvı ortamda aşınma süresince sürtünme katsayısındaki değişim.

Şekil 8.23 ‘de Cp-Ti, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb numunelerin serum ortamında yapılan aşınma deneyleri sonucunda serumun ICP analiz değerleri görülmektedir. İşlem görmemiş Cp-Ti, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb numunelerinin serum ortamında aşındırılması sonucunda seruma titanyum geçtiği gözlenirken, oksidasyon işlemi görmüş Cp-Ti, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb numuneler Şekil 8.23 ‘deki grafiklerde de görüldüğü gibi titanyum piki vermemiş olup, seruma titanyum karışmadığı görülmektedir. Şekil 8.23 ‘deki ICP analiz değerleri incelendiğinde; işlem görmemiş ve oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al4V numunelerin aşındırılması sonucunda Al ve V ‘un pik vermediği yani bu iki elementin seruma karışmadığı, işlem görmemiş ve oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al7Nb numunelerin aşındırılması sonucunda da Al ve Nb ‘un pik vermediği yani bu iki elementin seruma karışmadığı görülmektedir.



Şekil 8.23: a) Cp-Ti, b) Ti6Al4V, c)Ti6Al7Nb numunelerin serum ortamında aşınması sonucunda serumun ICP analiz değerleri (—— orijinal, —— oksidasyon işlemi görmüş numune)

9. GENEL SONUÇLAR

600, 650, 700 ve 750 ^{o}C ‘de akışkan yatakta yapılan oksidasyon işlemlerinin, CP-Ti ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımlarının özelliklerine etkisi aşağıda özetlenmiştir.

1- Termal oksidasyon sonucunda yüzeyde çok ince oksit tabakası oluşmuştur. Oluşan oksit tabakasının altında beyaz bölge adı verilen oksijen difüzyon bölgesi yer almaktadır. Oksijen difüzyon bölgesinin derinliği alaşım, sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişmektedir.

2- Uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda CP-Ti ‘nin yüzey sertliği 850 $HV_{0,1}$ ‘e (750 ^{o}C - 4 saat) , Ti6Al4V ‘un yüzey sertliği 930 $HV_{0,1}$ ‘e (750 ^{o}C - 4 saat), Ti6Al7Nb ‘un yüzey sertliği 745 $HV_{0,1}$ ‘e (750 ^{o}C - 4 saat) kadar yükselmiştir.

3- Diğer termal oksidasyon işlemlerinden farklı olarak, oksidasyon işlemi süresinin artmasıyla, numunelerin yüzey pürüzlülüklerinde önce bir azalma daha sonra bir artış görülmektedir. Ama bu artış orijinal haldeki numunelerin pürüzlülük değerlerinin çok üzerine çıkmamaktadır.

4- Yapılan sertlik, pürüzlülük, ıslanabilirlik açısı, çizik testleri sonucunda altlık ile en uyumu sağlayan optimum oksidasyon koşulları Cp-Ti ve Ti6Al4V için 650 ^{o}C – 8 saat, Ti6Al7Nb için 700 ^{o}C – 8 saat olarak belirlenmiştir.

5- Aşınma deneyleri sonucunda oksidasyon işlemi görmüş numunelerin, serum ortamında kuru ortama göre daha fazla aşındığı belirlenmiştir. Uygulanan termal oksidasyon aşınma direncinde önemli artış sağlamıştır.

6- ICP analizi sonucunda; işlem görmemiş numunelerin aşındırılması sonrasında seruma titanyum geçtiği gözlenirken, oksidasyon işlemi görmüş numunelerin aşındırılması sonrasında seruma titanyum karışmadığı görülmektedir. Ayrıca işlem görmemiş ve oksidasyon işlemi numunelerin aşındırılması sonrasında seruma Al, V ve Nb ‘da karışmamaktadır.

KAYNAKLAR

[1] www.pasteltitan.com/tio2-tarihsel%20geli%C5%9Fim.htm

[2] www.yapi.com.tr/V_Images/arastirma/278mimaridetitanyum.pdf

[3] **Büyük Larousse,** 1986. Milliyet Yayınları, 22.cilt, **11557**

[4] **ASM Metals Handbook,** 9. Edition, Volume 3 Propertie and Selection : Stainless Steels, Tool Materials and Species-Purpuse Metals Titanium and Titanium Alloys, **352.**

[5] **ASM Metals Handbook**, 8. Edition, Volume 1 Properties and Selection of Metals, Titanium and Titanium Alloys, **1147.**

[6] www.ido.org.tr/default.asp?ID=702

[7] www.istanbul.edu.tr/eng/maden/linkler/kayanyazilar/titan.htm

[8] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müşteşarlığı,** 1996, Diğer Endüstri Mineraller Çalışma Grubu Raporu, 2, **175-186.**

[9] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı,** 1990, Kimyasal Madde Araştırması Titanyum Kimyasalları

[10] **Brown, S.A., and Lemons, J.E.,**1996. Medical applications of Titanium and Its Alloys

[11] **Leyens, C., andPeters, M.,** 2003. Titanium and Titanium Alloys

[12] **DeGarmo, E.P., Black, J.T., Kohser, R.A.,** 1984. Materials and Processes in Manufacturing, Macmillan Publishing Company, New York.

[13] **ASM Metals Handbook,** 8. Edition, Volume 7 Atlas of Microstructers of Industrial Alloy, Microstructure of Titanium and Titanium Alloys, 321.

[14] **Askeland, D.R.,** 1994. The Science and Engineering of Materials, VNR International, USA.

[15] **Ezugwu, E.O., and Wang, Z.M.,** August 1997. Titanium Alloys and Their Machinability, Journal of Materials Processing Technologoy, 262.

[16] **Tanrıöver, K. Ve Taşçı, A.,**Ağustos 1997. Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlemi, Makine Magazin, 58,

[17] **İşler, A., 1997.**Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlem ve Mekanik Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[18] **Komotori, J., Lee, B.J., H.** and **Dearnley, P.A.,**2001. Corrosion Response of Surface Engineered Titanium Alloys Damaged by Prior Abrasion, Wear, 88-98, 1-11.

[19] **Brunette, D.M., Tengwall, B., Textor, M. And Thomsen,P.,**2001. Titanium in Medicine, Springer Verlag, Heidelberg.

[20] **Bloyce, A., Qi, P.-Y., Dong, H. and Bell, T.,** 1998. Surface modification of Titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance, Surface and Coating Technology, **107**, 125-132.

[21] **Kofstad, P.,** 1998. High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, Essex

[22] **Gobel, M., Haannappel, V.A.C. and Stroosnijder, M.F.,** 2001. On the Determination of diffusion coefficient of oxygen in one-phase Ti (α-Ti) and two-phase (α-and β-Ti) by micro-hardness measurements, Oxidation of Metals, 55, 137-151.

[23] **Weisman, S. and Shrier, A.** 1968. Strain Distribution in oxidized Alpha Titanium Crystals, in The Science, Technology and Application of Titanium,441-458.

[24] www.titanium.org

[25] **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, Philedelphia, 3-15.

[26] **Dearnley, P.A.,** 199. A Review of Metalic, 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.

[27] **Boyer, R., Welsch, G. and Collings, E.W.,** 1994. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, Ohio

[28] **Long, M. and Rack, H.J.,**2001. Friction and Surface Behaviour of Selected Titanium alloys During Reciprocating-Sliding Motion, Wear, **249**, 158- 168.

EKLER

Tablo A.7: Farklı süre ve sıcaklıklarda oksidasyon işlemi yapılmış olan CP-Ti ve Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzey sertlik değerleri

CP-Ti	Sıcaklık (°C)			
Süre (saat)	600	650	700	750
2				800
4	210	276	450	850
8	234	334	615	
16	285	520	765	
Ti6Al4V	Sıcaklık (°C)			
Süre (saat)	600	650	700	750
2				850
4	351	403	640	930
8	407	455	715	
16	410	520	765	
Ti6Al7Nb	Sıcaklık (°C)			
Süre (saat)	600	650	700	750
2				570
4	350	368	500	630
8	360	407	565	
16	420	502	745	

Tablo A.8: Farklı süre ve sıcaklıklarda uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda CP-Ti ve Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının Ra değerleri (µm)

CP-Ti	2saat	4saat	8saat	16saat
600C		0,35	0,2	0,13
650C		0,04	0,07	0,27
700C	0,07	0,15	0,2	0,56
750C	0,2	0,19		
Ti6Al4V				
600C		0,15	0,11	0,05
650C		0,06	0,08	0,07
700C	0,07	0,11	0,13	0,95
750C	1,32	1,56		
Ti6Al7Nb				
600C		0,2	0,14	0,1
650C		0,15	0,04	0,15
700C	0,13	0,09	0,07	0,2
750C	0,08	0,07		

Tablo A.9: Farklı süre ve sıcaklıklarda uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda CP-Ti ve Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının ıslanabilirlik açıları

CP-Ti	600 (°C)	650 (°C)	700 (°C)	750 (°C)
2 saat				74.54
4 saat	73.15	45.51	65.25	65.61
8 saat	71.7	69.04	64.96	
16 saat	71.2	83.17	68.74	
Ti6Al4V				
2 saat				64.66
4 saat	70.58	71.68	87.19	55.41
8 saat	58.78	73.04	58.38	
16 saat	60.78	50.25	67.45	
Ti6Al7Nb				
2 saat				71.4
4 saat	74.41	62.14	71.6	68.6
8 saat	69.82	74.43	81.69	
16 saat	52.92	80.96	53.04	

ÖZGEÇMİŞ

Cüneyt İÇDEM 1981 yılında İstanbul'da doğdu. Orta öğrenimini Şair Nedim İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini ise Beşiktaş Lisesin'de tamamladı. 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü kazandı ve bölümden 2003 yılında mezun oldu. Aynı sene İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladı.