

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HAVACILIK UYGULAMALARINDA KULLANILAN SAF
TİTANYUM VE Tİ6Al4V ALAŞIMININ ANODİK OKSİDASYON
DAVRANIŞI VE KARAKTERİZASYONU**

Seda Aysel TEPE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Eş Danışman

Doç. Dr. Murat DANIŞMAN

Mayıs, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HAVACILIK UYGULAMALARINDA KULLANILAN SAF TİTANYUM VE
Tİ6Al4V ALAŞIMININ ANODİK OKSİDASYON DAVRANIŞI VE
KARAKTERİZASYONU**

Seda Aysel TEPE tarafından hazırlanan tez çalışması 23.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Doç. Dr. Murat DANIŞMAN
İstanbul Gedik Üniversitesi

Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Behiye YÜKSEL, Üye
İstanbul Gedik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Nurhan CANSEVER sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Havacılık Uygulamalarında Kullanılan Saf Titanyum ve Ti6Al4V Alaşımının Anodik Oksidasyon Davranışı ve Karakterizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Seda Aysel TEPE

İmza

Biricik aileme



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim hayatım boyunca benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, anlayışıyla her zaman yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren çok değerli hocalarım öncelikle Prof. Dr. Sayın Nurhan CANSEVER ve Doç. Dr. Sayın Murat DANIŞMAN' a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Dr. Öğretim Üyesi Işıl ÇEVİKER KERTİ' ye, Arş. Gör. Dr. Alptekin KISASÖZ' e, laboratuvarında güzel bir çalışma ortamına vesile olan değerli çalışma arkadaşım Arş. Gör. İrem Cemre TÜRÜ' ye, Arş. Gör. Zekeriya Yaşar CÖMERT' e, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Semih BİRİNCİ' ye, Teknisyen Mehmet ÇALIŞKAN' a, metalografik numune hazırlama aşamasında bana yardımcı olan sevgili Fidan, İclal ve Pouya' ya ve tüm arkadaşlarıma içtenlikle teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Teknolab Teknoloji ve ALS Laboratuvar çalışanlarına yardımlarından ötürü minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Tüm hayatım boyunca beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve emeklerini hiçbir zaman esirgemeyerek bana sabırla destek olan canım annem ve babama, sevgili abime sonsuz teşekkürler.

Seda Aysel TEPE

İÇİNDEKİLER

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| SİMGE LİSTESİ..... | 8 |
| KISALTMA LİSTESİ..... | 9 |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | 10 |
| TABLO LİSTESİ..... | 13 |
| ÖZET..... | 14 |
| ABSTRACT..... | 16 |
| 1 Giriş..... | 1 |
| 1.1 Literatür Özeti..... | 1 |
| 1.2 Tezin Amacı..... | 5 |
| 1.3 Hipotez..... | 5 |
| 2 Titanyum ve Alaşımlarının Havacılık Uygulamaları..... | 6 |
| 2.1 Havacılık Malzemelerinin Önemi..... | 6 |
| 2.2 Havacılıkta Kullanılan Başlıca Malzemeler..... | 7 |
| 2.3 Titanyumun Ticari Bir Malzeme Olarak Kullanımı..... | 11 |
| 2.4 Titanyum ve Alaşımlarının Havacılık Alanındaki Uygulamaları..... | 12 |
| 2.4.1 Uçak Endüstrisinde Kullanımı..... | 13 |
| 2.4.2 Motor Üretiminde Kullanımı..... | 19 |
| 2.4.3 Roket Üretiminde Kullanımı..... | 21 |
| 3 Titanyum ve Alaşımları..... | 23 |
| 3.1 Titanyumun Genel Özellikleri..... | 23 |
| 3.2 Kristal Yapısı..... | 24 |
| 3.3 Titanyum Dioksit..... | 26 |

| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------|----|
| 3.4 | Ticari Saf Titanyumun Özellikleri | 27 |
| 3.5 | Titanyum Alaşımlarının Yapılarına Göre Sınıflandırılması | 29 |
| 3.5.1 | Alfa Titanyum Alaşımları | 31 |
| 3.5.2 | $\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları | 32 |
| 3.5.3 | Beta Titanyum Alaşımları | 33 |
| 3.6 | Titanyum ve Alaşımlarının Korozyon Dayanımı..... | 35 |
| 4 | Titanyumun Anodik Oksidasyonu..... | 39 |
| 4.1 | Anodik Oksidasyon Prosesi..... | 39 |
| 4.2 | Titanyumun Anodik Oksidasyon İşlemi | 39 |
| 4.3 | Anodik Oksidasyon Metodları..... | 44 |
| 4.4 | Anodik Oksidasyon İşlemini Etkileyen Parametreler | 45 |
| 5 | Deneysel Çalışmalar | 46 |
| 5.1 | Deneylerde Kullanılan Numuneler..... | 46 |
| 5.2 | Deneylerde Kullanılan Çözeltiler | 48 |
| 5.3 | Deneylerde Kullanılan Yöntemler | 48 |
| 5.3.1 | Metalografik Numune Hazırlığı | 48 |
| 5.3.2 | Deney için Numune Hazırlama | 49 |
| 5.3.3 | Elektrokimyasal Deneylerin Yapılması..... | 51 |
| 5.3.4 | Anodik Oksidasyon | 53 |
| 5.3.5 | Karakterizasyon Yöntemleri..... | 53 |
| 5.4 | Deney Sonuçları..... | 55 |
| 5.4.1 | Elektrokimyasal Karakterizasyon Deney Sonuçları | 55 |
| 5.4.2 | Anodik Oksidasyon ile Oksit Büyütme..... | 61 |
| 5.5 | Sonuçların Değerlendirilmesi..... | 78 |
| 6 | Sonuç ve Öneriler | 80 |
| | Kaynakça..... | 82 |



SİMGE LİSTESİ

| | |
|-------------|--------------------------------------------|
| E_{kor} | Korozyon Potansiyeli |
| E_{pas} | Pasifleşme Potansiyeli |
| I_{kor} | Korozyon Akım Yoğunluğu |
| I_{pas} | Pasifleşme Akım Yoğunluğu |
| T_{β} | $\alpha \rightarrow \beta$ Geçiş Sıcaklığı |
| θ | Teta (Derece) |
| σ_B | Maksimum Çekme Dayanımı |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| AFM | Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu) |
| ASD | Anodic Spark Deposition (Anodik Kıvılcımla Biriktirme) |
| ASTM | American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu) |
| CP | Commercially Pure (Ticari Saflıkta) |
| DC | Direct Current (Doğru Akım) |
| EIS | Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) |
| ELI | Extra Low Impurity (Ekstra Yüksek Saflık) |
| HMK | Hacim Merkezli Kübik |
| HSP | Hegzagonal Sıkı Paket |
| MAO | Microarc Oxidation (Mikroark Oksidasyon) |
| OCP | Open Circuit Potential (Açık Devre Potansiyeli) |
| PEO | Plasma Electrolytic Oxidation (Plazma Elektrolitik Oksidasyon) |
| XRD | X- Ray Diffraction (X Işını Difraktometresi) |
| YMK | Yüzey Merkezli Kübik |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 | Farklı voltajlarda TA2 saf titanyum üzerinde elde edilen anodik filmlerin Nyquist eğrileri | 3 |
| Şekil 2.1 | Sivil ve askeri hava taşıtlarının gövdelerinde kullanılan yapı malzemeleri ve ağırlık oranları a) Boeing 737, b) Airbus 340-330, c) Airbus A380, d) Boeing 787, e) F-18 Hornet (C/D), f) F-22 Raptor [14]. | 11 |
| Şekil 2.2 | Rus endüstrisinde titanyumun uygulama alanları [1] | 12 |
| Şekil 2.3 | SR- 71 Blackbird süpersonik uçak [14] | 14 |
| Şekil 2.4 | Hava taşıtlarında kullanılan titanyum oranı [14]..... | 15 |
| Şekil 2.5 | Ses hızından hızlı uçan bir uçağın yüzeyindeki sabit sıcaklık dağılımı [1]..... | 17 |
| Şekil 2.6 | Titanyum alaşımından üretilmiş, kaynaklı bir konstrüksiyon [1]..... | 18 |
| Şekil 2.7 | Büyük boyuttaki titanyum parçanın işlenmesi [1] | 18 |
| Şekil 2.8 | IL76 yolcu uçağında kullanılan a) VT22 alaşımı iniş takımı kirişi b) burun iniş takımı [1]..... | 19 |
| Şekil 2.9 | OT4 titanyum alaşımı kaynaklı bir uçak borusu ($\sigma_B \geq 700$ MPa) [1] .. | 19 |
| Şekil 2.10 | a) VT3-1 alaşımı uçak motoru kompresörü b) OT4 alaşımı uçak motoru stator parçası [1]..... | 20 |
| Şekil 2.11 | VT22 alaşımından oluşan motor [1]..... | 22 |
| Şekil 2.12 | Lunokhod ay robotunda kullanılan torsiyon çubuğu [1] | 22 |
| Şekil 3.1 | α -Ti (hsp) ve β -Ti (hmk) fazlarının kristal yapıları [19] | 25 |
| Şekil 3.2 | Titanyum- Kalay, Titanyum- Alüminyum, Titanyum- Mangan ve Titanyum-Molibden faz diyagramları [20] | 26 |
| Şekil 3.3 | TiO ₂ (a) anataz (b) rutil (c) brokit faz yapısı [21]..... | 27 |
| Şekil 4.1 | Uygulanan voltajın fonksiyonu olarak oksit değişimi şeması [38]..... | 41 |
| Şekil 4.2 | Titanyum oksit büyümesi sırasında yer alan iletim prosesinin şematik diyagramı [43]..... | 43 |
| Şekil 4.3 | Farklı yüzey işlemleriyle oluşturulan titanyum oksit yapılar [45]..... | 44 |
| Şekil 5.1 | Deneylerde kullanılan a) ince film titanyum, b) saf titanyum ve c) Ti6Al4V alaşımı numuneler | 47 |
| Şekil 5.2 | Ti6Al4V alaşımının mikroyapı görüntüsü..... | 47 |
| Şekil 5.3 | Metalografik numune hazırlamada kullanılan a) hassas kesme, b) zımpara ve c) parlatma cihazları | 49 |
| Şekil 5.4 | Manyetik alanda sıçratma yönteminin iç düzeni ve hedefin üzerine yerleştirildiği düzenek..... | 50 |

| | | |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.5 | Nanomaster NSC 2000 manyetik alanda sıçratma sistemi..... | 50 |
| Şekil 5.6 | a) Elektrokimyasal hücre b) GW INSTEK güç kaynağı | 52 |
| Şekil 5.7 | Ters metal mikroskobu | 54 |
| Şekil 5.8 | Poli-kristal XRD cihazı..... | 54 |
| Şekil 5.9 | Atomik kuvvet mikroskobu | 55 |
| Şekil 5.10 | İnce film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımının % 3.5 NaCl çözeltisindeki OCP davranışının zamanla değişimi | 56 |
| Şekil 5.11 | İnce film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımının % 3.5 NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrileri | 57 |
| Şekil 5.12 | İnce film titanyum, cp- Titanyum ve Ti6Al4V alaşımının % 3,5 NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri | 58 |
| Şekil 5.13 | İnce film titanyumunun 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki OCP davranışının zamanla değişimi | 59 |
| Şekil 5.14 | İnce film titanyum, Ti6Al4V ve cp- Ti' nin 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki Nyquist eğrisi..... | 60 |
| Şekil 5.15 | İnce film titanyum, Ti6Al4V alaşımı ve cp- Ti' nin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki anodik ve katodik polarizasyon eğrisi..... | 61 |
| Şekil 5.16 | İnce film titanyumun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de 250, 500, 750, 1000, 1250 saniye değerlerindeki akım- zaman eğrileri..... | 62 |
| Şekil 5.17 | Titanyum oksitlerin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de a)250 s, b)500 s, c)750 s, d)1000 s, e)1250 s değerindeki Nyquist eğrileri .. | 63 |
| Şekil 5.18 | İnce film titanyum ve titanyum oksitlerin +0.700 V' de 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki farklı sürelerdeki Nyquist eğrisi | 63 |
| Şekil 5.19 | İnce film titanyumun 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki +0.700, +1, +1.5, +2 V' de 500 sn süreyle gerçekleştirilen akım- zaman eğrileri..... | 64 |
| Şekil 5.20 | Titanyum oksitlerin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki 500 sn süreyle farklı gerilim değerlerinde Nyquist eğrisi..... | 65 |
| Şekil 5.21 | cp- Titanyumun 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de 250, 500, 750, 1000, 1250 saniye değerlerindeki akım- zaman eğrileri | 66 |
| Şekil 5.22 | cp- Titanyum ve titanyum oksitlerin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de farklı sürelerdeki Nyquist eğrisi | 67 |
| Şekil 5.23 | İnce film Ti ve cp- Ti oksitlerin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de a)250 sn, b)500 sn, c)750 sn, d)1000 sn ve e)1250 sn değerindeki Nyquist eğrileri..... | 70 |
| Şekil 5.24 | Titanyum oksitlerin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içindeki 20 V gerilim değerinde farklı sürelerdeki Nyquist eğrisi..... | 71 |
| Şekil 5.25 | Cam üzerine biriktirilen titanyum ince filme ait XRD verileri..... | 71 |

| | | |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.26 | İnce film Ti yüzeyinde +0.700 V' de a) 750 ve b) 1250 sn süre ile oluşturulan oksitlere ait XRD verileri | 72 |
| Şekil 5.27 | cp- Ti ve Ti6Al4V' nin XRD verileri | 73 |
| Şekil 5.28 | Cam üzerine biriktirilen titanyum ince filme ait AFM verileri | 74 |
| Şekil 5.29 | İnce film Ti yüzeyinde +0.700 V' de a) 250 sn ve b) 1250 sn süre ile oluşturulan oksitlere ait AFM verileri | 75 |
| Şekil 5.30 | cp- Titanyuma ait AFM verileri..... | 77 |
| Şekil 5.31 | cp- Ti yüzeyinde +0.700 V' de a) 250 sn ve b) 1250 sn süre ile oluşturulan oksitlere ait AFM verileri | 78 |



TABLO LİSTESİ

| | | |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1 | Havacılıkta kullanılan malzemelerinin ana tasarım faktörlerinin değerlendirilmesi..... | 9 |
| Tablo 2.2 | Amerika' da titanyum uygulama alanları | 12 |
| Tablo 2.3 | En yaygın kullanılan yapısal çeliklerin, alüminyum ve titanyumun karakteristik özellikleri | 15 |
| Tablo 3.1 | Elementel titanyumun bazı fiziksel özellikleri | 22 |
| Tablo 3.2 | Titanyum ve alaşımlarının diğer yapısal metallerle karşılaştırmalı özellikleri | 24 |
| Tablo 3.3 | Ticari saflıktaki titanyumun genel özellikleri ve bileşimi | 28 |
| Tablo 3.4 | Önemli ticari titanyum alaşımları..... | 30 |
| Tablo 3.5 | Gaz türbin motorlarında kullanılan alfa alaşımlarının bileşimleri ve özellikleri | 32 |
| Tablo 3.6 | Hava taşıtlarında bulunan β -Ti alaşımlarının kompozisyonları, özellikleri ve kullanım alanları | 34 |
| Tablo 3.7 | Boeing şirketi tarafından malzemelerin galvanik özelliklerine göre sınıflandırılması..... | 37 |
| Tablo 3.8 | Tavllanmış Cp- Titanyum, Ti6Al4V ve çeşitli β alaşımlarının kaynamakta olan %5 lik NaCl çözeltisinde yeniden pasifleşme potansiyeli | 38 |
| Tablo 5.1 | Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi (%)..... | 47 |
| Tablo 5.2 | % 3.5 NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerler | 58 |
| Tablo 5.3 | 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerler | 61 |

Havacılık Uygulamalarında Kullanılan Saf Titanyum Ve Ti6Al4V Alaşımının Anodik Oksidasyon Davranışı Ve Karakterizasyonu

Seda Aysel TEPE

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Eş-Danışman: Doç. Dr. Murat DANIŞMAN

Titanyum ve alaşımları günümüzde uçak, uzay, otomotiv, denizcilik, mimarlık, kimya, petrokimya, spor ekipmanları endüstrisi ve biyomedikal gibi çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mükemmel korozyon dirençlerinin yanı sıra, hem oda sıcaklığında hem de kısmen yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri üstün mukavemetli yapılarından dolayı gelişmiş havacılık sistemleri için kullanımları idealdir. Atmosfere maruz kalan titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde kendiliğinden oluşan doğal oksit tabakasının, farklı uygulamalardaki kullanımlarına uygun özelliklerin geliştirilmesi amacıyla anodik oksidasyon işleminden yararlanılmaktadır. Anodik oksidasyonun diğer yüzey modifikasyon yöntemlerine göre üstün özellikleri arasında, kolay uygulanması, ekonomik ve temiz bir proses olması yer almaktadır.

Bu tez çalışmasında, farklı özellikteki saf titanyum (cam altlık yüzeyinde fiziksel buhar biriktirme ile biriktirilmiş ve cp malzeme) ve Ti6Al4V alaşımının % 3.5 NaCl

ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. İnce film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımlarının anodik oksidasyonu, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı potansiyel değerlerinde, farklı sürelerde yapılmıştır. Oksit oluşturma ve büyütme sonrası karakterizasyon çalışmalarında elektrokimyasal empedans spektroskopisi, XRD analizi ve AFM analizi yapılarak farklı altlık yüzeyinde farklı koşullarda büyütülen oksit yapılarıdaki değişim değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Titanyum, Ti6Al4V, anodik oksidasyon, havacılık



Anodic Oxidation Behavior And Characterization of Commercially Pure Titanium And Ti6Al4V Alloy Used in Aviation Applications

Seda Aysel TEPE

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Murat DANIŞMAN

Titanium and its alloys are widely used in various fields such as aircraft, space, automotive, marine, architecture, chemistry, petrochemical, sports equipment industry and biomedical.

In addition to their excellent corrosion resistance, they are ideal for advanced aviation systems due to their superior strength structures, both at room temperature and partly at high temperatures. The anodic oxidation process is used to improve the properties of the spontaneously formed natural oxide layer on the surfaces of titanium and alloys exposed to the atmosphere in different applications. Among the superior properties of anodic oxidation compared to other surface modification methods, it is easy to apply, economical and clean process.

In this thesis, electrochemical behavior of pure titanium with different properties (accumulated by physical vapor deposition on glass substrate and cp material) and Ti6Al4V alloy in % 3.5 NaCl and 0.5 M H₂SO₄ solution were investigated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization

methods. Electrochemical impedance spectroscopy, XRD analysis and AFM analysis were performed in the characterization studies after oxide formation and amplification in order to evaluate the change in the oxide structures which were grown in different conditions on the different substrate.

Keywords: Titanium, Ti6Al4V, anodic oxidation, aviation



1.1 Literatür Özeti

Yüksek spesifik mukavemet, düşük yoğunluk, düşük termal iletkenlik, mükemmel korozyon direnci, düşük elastik modülü ve diğer pozitif özelliklerin bir kombinasyonu olan titanyum ve alaşımları başta havacılık sektörü olmak üzere denizcilik, otomotiv, kimya, petrol ve gaz endüstrisi, gıda, biyomedikal uygulamalarda ve inşaat mühendisliğinde kullanımı giderek artan bir malzeme haline gelmiştir [1].

Titanyum yer kabuğunda % 6 oranında bulunan bir elementtir. Alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra doğada en bol bulunan dördüncü metaldir. En önemli mineral kaynakları ise ilmenit ($FeTiO_3$) ve rutildir (TiO_2).

Titanyum ilk olarak 1791 yılında bir maden bilimci olan William Gregor tarafından keşfedilmiştir. Bundan dört yıl sonra, bir Alman kimyager olan Klaproth tarafından Yunan mitolojisindeki Titan' a atfen titanyum olarak adlandırılmıştır. 1910 yılında Hunter, % 99 saflıktaki titanyumu, çelik pota içerisinde $TiCl_4$ ve sodyum ile birlikte pişirerek elde etmiş ve bu işlemi Hunter prosesi olarak adlandırmıştır. 20. yüzyılın başlarında (1937-1940), Lüksemburg'da, Kroll tarafından ticari açıdan çekici bir süreç geliştirilerek titanyumun sanayi ölçeğinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, soy bir gaz atmosferinde titanyum tetraklorürün sodyum yerine magnezyum ile indirgenmesini içeriyordu. Ortaya çıkan titanyum, gözenekli ve süngerimsi görünümünden dolayı "titanyum süngeri" olarak adlandırılmaktadır. Bu ünlü Kroll süreci esasen değişmeden kalmıştır ve günümüzde titanyum üretimi için en yaygın kullanılan procestir [2].

Kroll yönteminin uygulanabilirliği ile birlikte, ABD silâhli kuvvetleri titanyumla yakından ilgilenmeye başlamıştır. Uygulamaya yönelik ilk üretim, DC-7 tipi

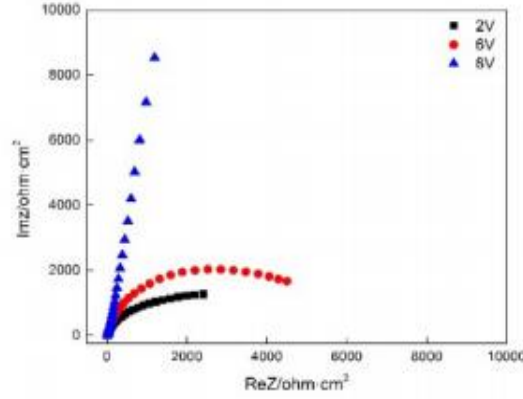
uçaklarda, kanat kısımlarındaki motor bağlantı yerleri ve motordaki yanma odası için gerçekleştirilmiştir [3].

İlk kullanıldığı dnemelerde genelde havacılık uygulamaları için tercih edilmesine rağmen, üzerinde yapılan çalışmalar ile pek çok alaşımı üretilmiş ve bu alaşımlar çeşitli endüstri alanlarında kullanılmaya başlanmıştır. 1960' lardan itibaren biyouyumluluğu ve yüksek korozyon direnci ile dişçilikte ve biyomedikal alanda da yaygın olarak kullanılmıştır [4].

Titanyum ve alaşımlarının sahip oldukları üstün özelliklerin yanında, değişken ve yüksek sürtünme katsayısı, zayıf tribolojik özellikleri kullanımını sınırlamaktadır. Zayıf olan bu özellikleri geliştirilebilmek için, çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. En yaygın kullanılan yöntemler; sol-jel, kimyasal buhar biriktirme, iyon sıçratma, anodik oksidasyon, mikro ark oksidasyon ve plazma püskürtme olarak sayılabilir [4, 5]. Yüzey işlemleri arasında en çok tercih edilen yöntem ise anodik oksidasyondur. Anodik oksidasyon işleminde, titanyum ve zelti arayüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir.

Literatürde titanyum ve alaşımlarının anodizasyonu ile ilgili çalışmalar mevcuttur.

Habazaki vd. TA2 ticari saf titanyumun, 1.88 M H₂SO₄ zeltisinde farklı voltaj değerlerinde oluşturulan anodik oksit filmlerin Nyquist eğrilerini (şekil 1.1) incelemişlerdir. Anodizasyon voltajının artmasıyla, dairenin çapı kademeli olarak artmıştır. Dairenin apı, polarizasyon direnci değeriyle doğru orantılıdır. Filmin, voltajın artmasıyla daha iyi bir korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir [6].



Şekil 1.1 Farklı voltajlarda TA2 saf titanyum üzerinde elde edilen anodik filmlerin Nyquist eğrileri [6]

Galvanostatik ve potansiyostatik olarak adlandırılan, sırasıyla akımın ve gerilimin sabit tutularak gerçekleştirildiği anodik oksidasyon işlemleri ile üretilen oksit tabakaları arasında yapısal farklılıklar bulunur. Sabit gerilim kullanılan yöntemde uygulanan gerilimin yüksek veya düşük olması da önemlidir. Literatürde Ti6Al4V ile yapılan çalışmalarda düşük gerilimlerde gerçekleştirilen oksidasyon işlemlerinin sonucunda ince, sıkı ve amorf yapıda filmlerin üretildiği, öte yandan oksidin kırılma gerilimine yakın yüksek gerilim değerlerinde ise, kalın ve poröz oksit tabakalarının elde edildiği bildirilmektedir [7]. Ayrıca yüksek gerilimle gerçekleştirilen yöntemde sıcaklık kontrolünün hassas yapılması ve anotta oluşan yüksek ısının etkin olarak giderilmesi gerekliliği vurgulanmaktadır [8].

Fadl-Allah vd. Ti' nin üzerinde sabit akım ve gerilim değerleri ile büyütülen TiO₂ filmleri inceledikleri çalışmalarında sabit akım ile büyüyen filmlerin sabit gerilim ile büyüyen filmlere göre daha az homojenlik gösterdiğini vurgulamaktadır. Ayrıca empedans spektroskopisi ile yapılan incelemelerde de iki filmin yapısal değerlerinin birbirlerinden oldukça farklı olduğu görülmektedir [9].

Velten vd. (2001) yaptıkları çalışmada, cp-Ti ve Ti6Al4V altlıklar üzerine, termal oksidasyon, anodik oksidasyon ve sol- jel proseslerini kullanarak titanya filmleri üretmişlerdir. Farklı koşullarda oluşturulan filmlerin kalınlık, yapı ve fazları incelendiğinde; termal oksidasyon ile oluşturulan oksit yapının rutilden meydana geldiği, anodik oksidasyon ile üretilen örneklerdeki TiO₂ yapısının ise, amorf ve anataz yapılarının karışımı olduğu gözlemlenmiştir. Sol-jel prosesi ile elde edilen

örneklerde ise oluşan yapının tavlama sıcaklığına bağlı olduğu, sıcaklık arttıkça sırasıyla amorf, anataz ve rutil yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca, çalışmada elde edilen oksit filmler, doğal oksit tabakaya sahip örnekler ile kıyaslandığında, yaklaşık 100 nm oksit tabaka kalınlığına sahip cp-Ti ve Ti6Al4V örneklerinin oksidasyon prosesinden bağımsız olarak korozyon direncinin arttığı bildirilmiştir [10].

Vera vd. (2015), ısıtılma işlemi, anodik oksidasyon ile üretilmiş kaplamaların (Ti6Al4V) kalınlığına, morfolojisine ve kristalin yapısına etkisini inceledikleri çalışmalarında, farklı voltajlarda (20V, 40V, 60V) farklı kaplama renkleri gözlemlemişlerdir. Sadece anotlanmış kaplamalarda 0.02 µm yüzey pürüzlülüğü elde edilirken, 500°C' de 1 saat boyunca ısıtılma işlemi görmüş numunelerde 0,03 µm olarak elde edilmiştir. Yazarlar, bütün ısıtılma işlemi görmüş numunelerde (500- 600°C) farklı oranlarda rutil ve anataz kristalin fazlarını gözlemlemişlerdir. Optimum değer olarak, 20V- 60V anotlama voltajı ile 500°C ısıtılma işlemi sıcaklığını belirterek kalınlığın 43- 130 nm arasında olduğunu tespit etmişlerdir [11].

Vera vd. (2010) yaptıkları çalışmada, 1M H₂SO₄ çözeltisinde, 1 dakika boyunca, farklı gerilim değerlerinde (10- 100V) anodik oksidasyon ile Ti6Al4V altlıklar üzerinde TiO₂ film elde ederek, oluşan kaplama özelliklerini incelemişlerdir. Yazarlar 50 V' ye kadar olan gerilim değerlerinde, yüzeylerin pürüzsüz ancak amorf yapıda olduğunu, yüksek gerilim değerlerinde (70- 100V) ise elde edilen kristalin yapının anataz ve rutil olarak elde edildiğini belirtmişlerdir. Yüksek gerilim ile sağlanan TiO₂ kaplamanın kompakt ve homojen ancak poröz yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir [12].

Vera vd. (2017) yaptıkları çalışmada, farklı sülfürik asit derişimlerinde (0.1, 0.5, 1, 2, 4 M), farklı gerilim değerlerinde (20, 40, 60, 70V) Ti6Al4V üzerinde oluşturulan TiO₂ anodik kaplamaları incelemişlerdir. Çalışmada, düşük gerilim değerlerinde (20, 40V), düşük yüzey pürüzlülüğü elde edilirken, yüksek değerlerinde yüzey morfolojisinin asit konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtilmişlerdir. 60 V' den daha düşük gerilim değerlerinde, amorf yapı gözlemlenirken, 70 V gerilimde anataz oluşumu gözlemlenmiştir (1, 2 M H₂SO₄). Yazarlar kardiyovasküler cihazlar için en

karakteristik özelliklerin, 4 M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 60 V gerilimde elde edildiğini bildirmişlerdir [13].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, havacılık sektöründe kullanılan saf Ti ve Ti6Al4V alaşımının yüzey özelliklerini geliştirerek onların korozyon dirençlerini arttırmak suretiyle kullanım ömürlerini uzatmaktır. Bunun için anodik oksidasyon yöntemi ile oksit büyütme yöntemi seçilmiştir. Oksit büyütme potansiyostatik koşullarda, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarına göre altlık değişiminin oksit yapısına etkisi incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde kendiliğinden oluşan oksitlerin ince olması, farklı koşullarda bileşiminin değişebilmesi, altmetal kullanım başarısını etkilemektedir. İnce oksit filmlerin kolay hasarı sonucu gelişen korozyon hasarları metalleri kullanılamaz hale getirmektedir. Bu durumda yüzey özelliklerinin değiştirilmesi için yapılan işlemlerden yüzey kaplama ve boyama, ikinci bir malzeme kullanımını da beraberinde getirdiğinden her uygulamaya uygun olmamaktadır. Bu durumda Ti ve alaşımlarının yüzeylerinde oluşan, altlık ile bağ yapısı iyi olan, pasif oksit filmden yararlanma durumu ortaya çıkmıştır. Bu oksitlerin kalınlaştırılması ve farklı yapılarda (gözenekli, tübüler) büyütülmesi ile yeni kullanım alanları ortaya çıkmıştır. Farklı yöntemlerle oksit büyütülmesi (termal oksidasyon, anodik oksidasyon gibi), hem oksidin kalınlaşmasını hem de daha dayanıklı olmasını sağlamakta böylece metal kullanım ömrünü arttırmaktadır.

Titanyum ve Alaşımlarının Havacılık Uygulamaları

2.1 Havacılık Malzemelerinin Önemi

Malzeme bilimi ve teknolojisinin havacılık ve uzay mühendisliğindeki yeri göz ardı edilemeyecek kadar önemlidir. Uçak gövdesi yapılarında ve jet motor bileşenlerinde kullanılan malzemeler, uçağın mükemmel tasarımı, konstrüksiyonu, sertifikasyonu ve bakımı için kritik öneme sahiptir. Malzemelerin, ilk tasarım aşamasından uçağın üretimine ve sertifikalandırılmasına, uçuş operasyonlarına ve bakımına ve son olarak da kullanım ömrünün sonunda imha edilmesine kadar, tüm uçak ömrü boyunca etkisi vardır [14].

Malzemeler aşağıda da belirtildiği üzere her yönüyle havacılık sektörünü etkilemektedir. Bunlar;

- Yeni uçak satın alma maliyeti
- Mevcut uçaklara yapılan iyileştirmelerin maliyeti
- Uçak gövdesi, yapısal bileşenler ve motorlar için tasarım seçenekleri
- Uçağın yakıt tüketimi (hafif ağırlık)
- Uçağın operasyonel performansı (hız, menzil ve yük)
- Motorların güç ve yakıt verimliliği
- Gövde ve motorların muayene ve onarımı
- Uçağın kullanım ömrü sonunda elden çıkarılması ve geri dönüşümü

Malzemeler uçağın yapısal verimliliğini ve jet motorlarının itme verimliliğini arttırmada önemli bir role sahiptir. Hava araçları için önemli olan özellikleri; fiziksel özellikler (örneğin yoğunluk), mekanik özellikler (örneğin rijitlik, mukavemet ve tokluk), kimyasal özellikler (örneğin, korozyon ve oksidasyon), termal özellikler (örneğin, ısı kapasitesi, ısıl iletkenlik) ve elektriksel özellikler (örneğin elektriksel

iletkenlik) olarak belirtmek mümkündür. Bu özellikleri ve neden önemli olduklarını anlamak, uçak teknolojisinin gelişimi için oldukça önemlidir [14].

Havacılık ve uzay malzemeleri, yapısal ve aerodinamik yükleri taşımalıdır. Malzemelerin ayrıca askeri savaş uçağı için 8000–14000 uçuş saati (15 ile 40 yıl arasında) aralığında, büyük ticari uçakları için 30000-60000 (25- 30 yıl) uçuş saati boyunca dayanıklılık sağlaması gerekir. Bu süre zarfında, uçak yapıları, aşırı yük, çok düşük ve yüksek sıcaklıklar, jet yakıtı gibi aşındırıcı sıvılara maruz kalma, yıldırım çarpması, dolu gibi olumsuz koşullar altında çalışırken çatlamamalı, paslanmamalı, oksitlenmemeli veya başka hasar biçimlerine maruz kalmamalıdır.

2008 yılında küresel havacılık endüstrisi yıllık yaklaşık 275 milyar dolar ciroya sahipti. Bu rakam, havacılık sektörünü dünyadaki en değerli endüstrilerden biri yapmaktadır. En büyük paya sahip ülkeler ABD (piyasanın yaklaşık % 50' si), Avrupa Birliği, Japonya, Kanada ve giderek artan bir şekilde Çin'dir [14].

2.2 Havacılıkta Kullanılan Başlıca Malzemeler

Havacılık sektöründeki bir mühendisin, uçak ve motor malzemeleri için seçebileceğı 120.000'den fazla malzeme olduğu tahmin edilmektedir. Bu malzemeler, birçok metal türünü (65.000' in üzerinde), plastikleri (15.000' in üzerinde), seramikleri (10.000' in üzerinde), kompozitleri ve ahşap gibi doğal maddeleri içerir. Yeni malzemelerin de geliştirildiğı düşünülduğünde, sayı hızlı bir şekilde artmaktadır [14].

Bununla birlikte, malzemelerin büyük çoğunluğu, yapısal veya motor uygulamalar için gereken temel özelliklerden çok azına sahiptir. Çoğu malzeme çok pahalı, ağır veya yumuşak ya da yeterli korozyon direnci, kırılma tokluğu veya diğer önemli özelliklerden yoksundur. Hava taşıtlarındaki yapısal elemanlarda ve motorlarda kullanılan malzemeler, az sayıda malzemenin sahip olduğu temel özelliklerin bir kombinasyonuna sahip olmalıdır. Havacılık ve uzay malzemeleri hafif, dayanıklı, hasar toleransı yüksek ve uzun ömürlü olmalıdır. Uçakların, helikopterlerin ve uzay araçlarının gövdelerinde ve motor bileşenlerinde sadece % 0,05' ten daha az bir malzeme yüzdesi kullanıma uygundur [14].

Yaklaşık olarak yüz çeşitten daha az metal alaşımları, kompozit, polimer ve seramik türünün havacılık uygulamaları için gerekli temel özellikleri karşıladığı bilinmektedir.

Havacılık ve uzay yapılarında kullanılan ana malzeme grupları alüminyum alaşımları, titanyum alaşımları, çelikler ve kompozitlerdir. Bu malzemelere ek olarak, nikel bazlı alaşımlar jet motorları için önemli yapısal malzemelerdir. Diğer malzemeler belirli uçak tipleri için özel uygulamalara sahiptir, ancak büyük miktarlarda kullanılan ana malzemeler değildir. Örnek vermek gerekirse; roket ve uzay araçları için ısı yalıtım döşemesi olarak kullanılan magnezyum alaşımları, metal lamineler, metal matris kompozitler, ahşaplar ve seramikler; hayalet askeri uçaklar için radar emici malzemelerdir [14].

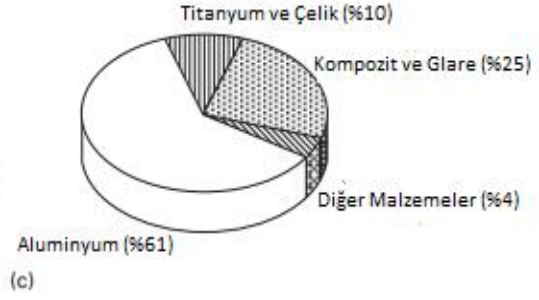
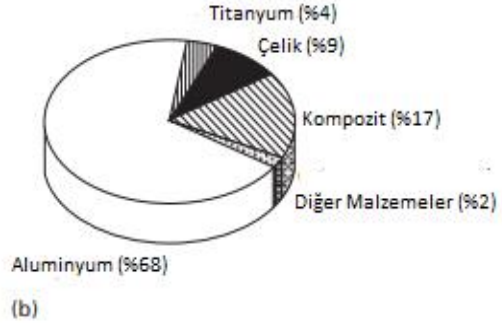
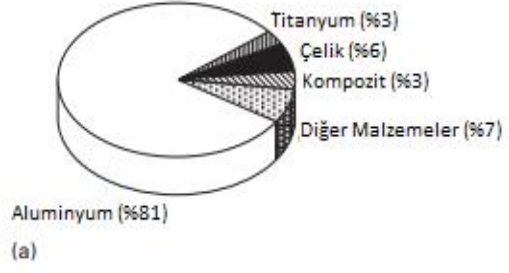
Bunların dışında hava araçlarında başka birçok malzeme de kullanılmaktadır: elektrik kabloları için bakır; elektronik cihazlar için yarı iletkenler; mobilyalar için sentetik kumaşlar. Bu malzemelerin hiçbirinin yapısal yükleri taşımaya gerek yoktur.

Tablo 2.1' de, uçak gövdesi ve motor bileşenleri için kullanılan havacılık malzemeleri karşılaştırılmıştır. Performans özellikleri ve malzemelerin maliyeti arasında büyük farklar vardır. Örneğin, alüminyum ve çelik en ucuz, kompozitler en hafif, çelikler en yüksek rijitlik ve mukavemete sahiptir ve nikel alaşımları yüksek sıcaklıkta en iyi mekanik özelliklere sahiptir. Sonuç olarak, hava taşıtları belirli yapı veya motor bileşenleri için en uygun malzemeler kullanılarak yapılır [14].

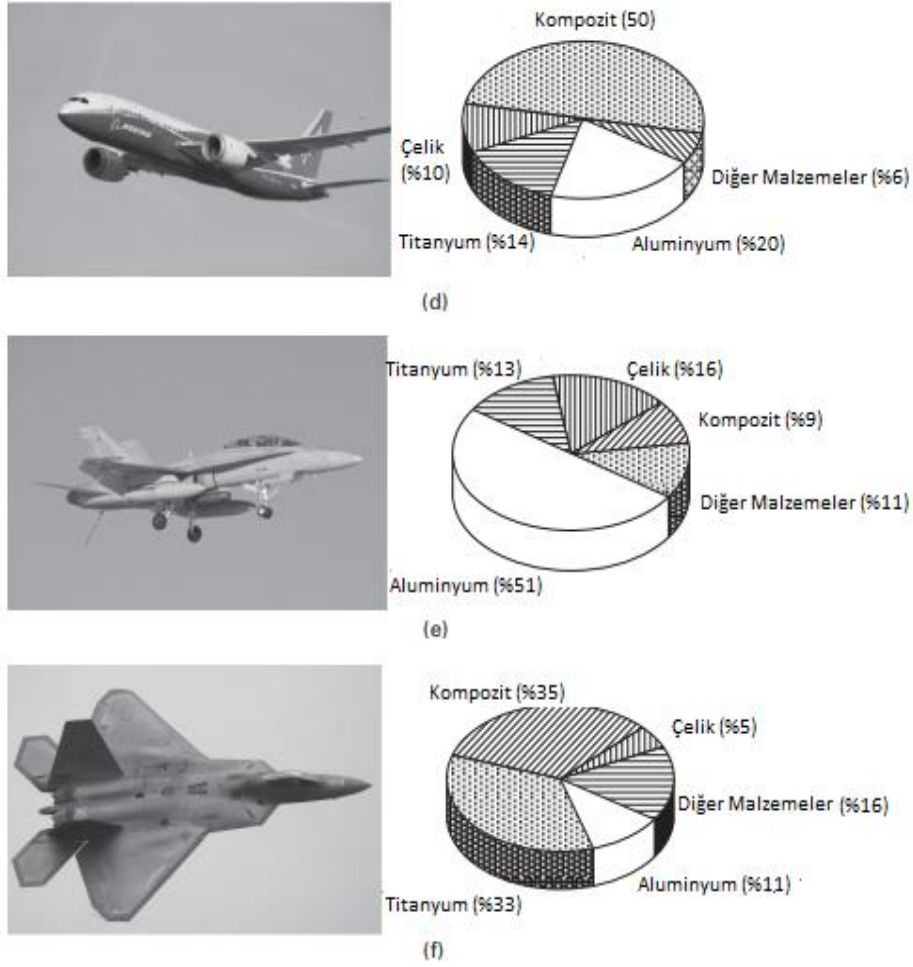
Tablo 2.1 Havacılıkta kullanılan malzemelerinin ana tasarım faktörlerinin değerlendirilmesi

| Özellik | Al | Ti | Mg | Yüksek dayanımlı çelik | Ni-süperalaşım | Karbon fiber kompozit |
|----------------------------------|------------|--------|------------|------------------------|----------------|-----------------------|
| Fiyat | Ucuz | Pahalı | Orta | Orta | Pahalı | Pahalı |
| Yoğunluk | Hafif | Orta | Çok hafif | Ağır | Ağır | Çok hafif |
| Rijitlik | Düşük/orta | Orta | Düşük | Çok yüksek | Orta | Yüksek |
| Dayanım | Orta | Yüksek | Düşük | Çok yüksek | Orta | Yüksek |
| Kırılma tokluğu | Orta | Yüksek | Düşük/orta | Düşük/orta | Orta | Yüksek |
| Yorulma | Düşük/orta | Yüksek | Düşük | Orta/Yüksek | Orta | Yüksek |
| Korozyon dayanımı | Orta | Yüksek | Düşük | Düşük/orta | Yüksek | Çok yüksek |
| Yüksek sıcaklık sürünme dayanımı | Düşük | Orta | Düşük | Yüksek | Çok yüksek | Düşük |
| Geri dönüşüm kolaylığı | Yüksek | Orta | Orta | Yüksek | Orta | Çok düşük |

Şekil 2.1' de, çeşitli sivil ve askeri uçaklardaki yapısal malzeme türleri ve kullanım oranları gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Sivil ve askeri hava taşıtlarının gövdelerinde kullanılan yapı malzemeleri ve ağırlık oranları a) Boeing 737, b) Airbus 340-330, c) Airbus A380, d) Boeing 787, e) F-18 Hornet (C/D), f) F-22 Raptor [14]



Şekil 2.2 Sivil ve askeri hava taşıtlarının gövdelerinde kullanılan yapı malzemeleri ve ağırlık oranları a) Boeing 737, b) Airbus 340-330, c) Airbus A380, d) Boeing 787, e) F-18 Hornet (C/D), f) F-22 Raptor [14] (devamı)

2.3 Titanyumun Ticari Bir Malzeme Olarak Kullanımı

Titanyum metaline ilgi, 1940' ların sonunda İkinci Dünya Savaşı' ndan sonra başlamıştır [2]. Bu yıllarda titanyum üzerinde yoğun çalışmalar yapılarak geliştirilmeye başlanmıştır. Özellikle ABD' de hükümet tarafından desteklenen programlar, örneğin TIMET (1951) ve RMI (1958), büyük kapasiteli titanyum sünger üretim tesislerinin kurulmasına yol açmıştır. Avrupa'da, büyük ölçekli titanyum sünger üretimi 1951' de, Japonya' da 1952' de başlamıştır. Sovyetler Birliği 1954' te başladığı titanyum sünger üretiminde kapasitesini önemli ölçüde arttırarak, 1979' da dünyanın en büyük titanyum sünger üreticisi olmuştur.

ABD' de mukavemet arttırmak için yapılan çalışmalarda, alüminyum kullanılmasıyla 1950' den itibaren hızlı bir ilerleme kaydedilmiştir. Sn katkısı ile yüksek sıcaklık uygulamaları için α alaşımı olan Ti5Al2.5Sn; Mo' nin stabilize edici element olarak eklenmesi ile, yüksek mukavemetli uygulamalar için $\alpha+\beta$ alaşımı olan Ti7Al4Mo elde edilmiştir. 1954' te Ti6Al4V alaşımının ortaya çıkması, mükemmel özelliklerinin yanısıra üretilebilirliğinin de iyi olmasıyla en önemli $\alpha+\beta$ alaşımı haline gelmesine neden olmuştur. Ti6Al4V günümüzde en çok kullanılan titanyum alaşımıdır [2].

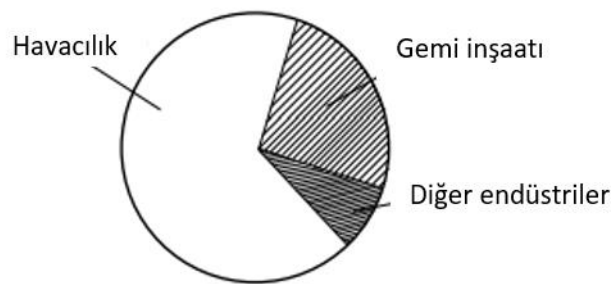
İlk β titanyum alaşımı olan Ti13V11Cr3Al, ABD' de 1950' lerin ortalarında levha alaşımı şeklinde geliştirilmiştir. 1960' lı yıllardan itibaren, bu yüksek mukavemetli, yaşlanmaya dayanıklı levha alaşımı, efsanevi gözetleme uçağı SR-71' in dış katmanı için kullanılmıştır [2].

2.4 Titanyum ve Alaşımlarının Havacılık Alanındaki Uygulamaları

Titanyum ve alaşımları mükemmel korozyon direncinin yanı sıra, hem oda sıcaklığında hem de kısmen yüksek sıcaklıklarda gösterdiği yüksek mukavemetli yapısından dolayı gelişmiş havacılık sistemleri için idealdir.

Havacılık endüstrisi, titanyum ürünlerinin % 80' ini tüketerek en büyük paya sahiptir [14].

Rus endüstrisinde titanyum kullanımı, Şekil 2.2' de şematik olarak gösterilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri için ise en son veriler Tablo 2.2' de sunulmaktadır [1].



Şekil 2.3 Rus endüstrisinde titanyumun uygulama alanları [1]

Tablo 2.2 Amerika' da titanyum uygulama alanları

| Uygulama | Yüzde |
|--------------------------------|-------|
| Ticari havacılık jet motorları | 31 |
| Askeri havacılık jet motorları | 20 |
| Ticari uçak gövdesi | 15 |
| Askeri uçak gövdesi | 10 |
| Uzay roketçiliği | 7 |
| Helikopterler ve teçizat | 1 |
| Diğer endüstriler | 16 |

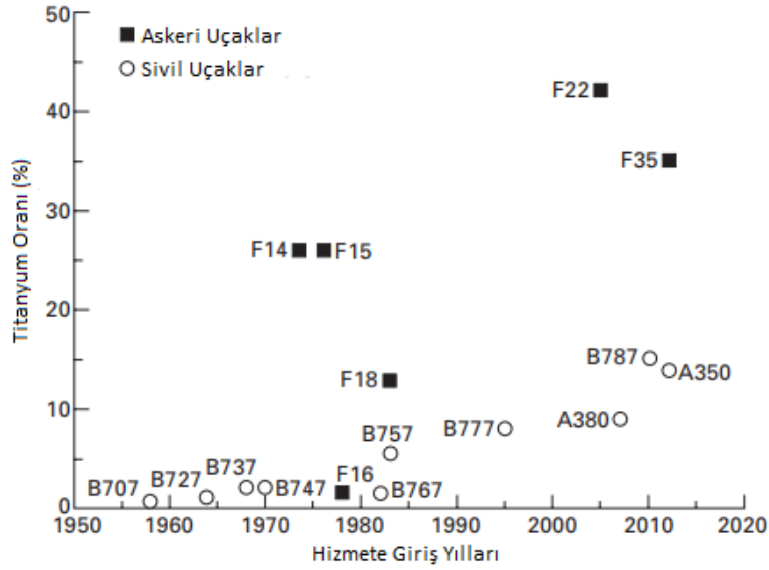
2.4.1 Uçak Endüstrisinde Kullanımı

Titanyum ilk kez 1950' lerde askeri ve ticari uçaklarda kullanılmıştır. Mach 2' yi aşan hızlara sahip süpersonik uçakların gelişmesiyle titanyuma duyulan ihtiyaç artış göstermiştir. Bu uçakların dış katmanları, süpersonik hızlarda ilerlerken sürtünme sonucu oluşan ısı nedeniyle yumuşamayan ve ısıya dayanıklı malzemeler gerektirmektedir. Klasik alüminyum alaşımları, uçak hızı yaklaşık Mach 1.5' i aştığında yumuşar, oysa titanyum Mach 4-5' e kadar etkilenmez. Amerika Birleşik Devletleri Hava Kuvvetleri (USAF), 1960' ların ortalarında tamamen titanyum dış katmanından oluşan SR-71 Blackbird' ü geliştirmiştir (Şekil 2. 3). SR-71, Mach 3 hızını aşan yüksek irtifa keşif uçağıydı ve o dönemde dünyanın en gelişmiş ve en hızlı uçağıydı. Titanyum, alüminyumdan daha üstün rijitlik, mukavemet ve yorulma direncine sahip olmasından ötürü basınç duvarı bölmeleri ve iniş takımı bileşenleri gibi ağır yüklü yapılarda giderek daha fazla kullanılmaktadır [14].



Şekil 2.4 SR- 71 Blackbird süpersonik uçak [14]

Titanyumun ticari uçaklarda kullanımı, titanyum bileşenlerin üretim ve işleme maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı, yavaş yavaş da olsa, son on yılda artmıştır. Her ne kadar titanyumun mekanik özellikleri alüminyumdan daha iyi olsa da, malzeme ve üretim maliyetleri çok daha yüksektir ve yüksek yükler için tasarlanmaları gerekmedikçe yapısal bileşenlerde kullanılması ekonomik değildir. Uçaklardaki titanyumun yapısal ağırlığı % 10' un altında olmasına rağmen, Şekil 2. 4' te gösterildiği gibi Airbus 350 ve Boeing 787 gibi yeni uçak türlerinde daha yüksek miktarlar kullanılmaktadır [14].



Şekil 2.5 Hava taşıtlarında kullanılan titanyum oranı [14]

Ticari uçaklarla kıyaslandığında savaş uçaklarında titanyum kullanımı daha yaygındır. Askeri uçaklarda kanatlar ve gövde üzerindeki yükler daha yüksek sürat ve şiddetli manevralardan ötürü artmaktadır. Malzeme seçiminde maliyetin kritik önemi daha azdır. Uçak yapılarında kullanılan malzemeler yüksek rijitlik, mukavemet, kırılma tokluğu, yorulma dayanımı ve korozyon direncinin iyi bir kombinasyonunu gerektirir.

Titanyum ayrıca ağır yüklü uçak gövdesi yapıları için önemli bir malzemedir. Kanatlar ve iniş takımı parçaları dahil olmak üzere ticari uçaklarda çok çeşitli yapılarda kullanılır. Çelik, yüksek rijitliği, dayanımı, yorulma direnci ve tokluğu nedeniyle uçak iniş takımlarında yıllarca kullanılmıştır. Fakat, yüksek dayanımlı çelikler korozyona ve hidrojen gevrekleşmesine karşı duyarlıdır. Titanyum, korozyon ve hidrojen kırılabilirliği sorunlarını gidermek ve ayrıca önemli bir ağırlık tasarrufu sağlamak için iniş takımlarında çeliğin yerine kullanılmaya başlanmıştır [14].

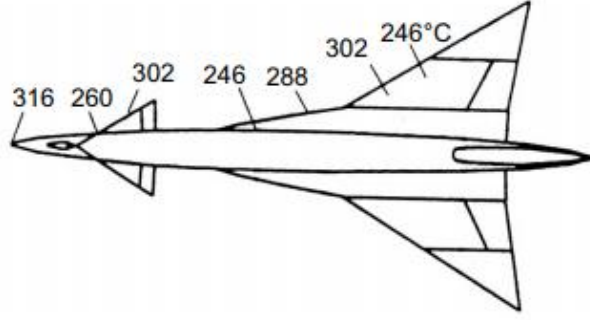
Uçak endüstrisinde kullanılan titanyum, çelik ve alüminyum alaşımları Tablo 2.3' te karşılaştırılmıştır. Titanyum alaşımları, özellikle yorulma dayanımı ile diğer yapısal malzemelerden belirgin bir şekilde üstündür. Çelik ve alüminyum alaşımları yerine titanyum alaşımlarının kullanımı ile daha yüksek dayanım/ ağırlık oranı sağlanmış olur. Titanyum alaşımları, düşük ısıl direnci nedeniyle alüminyum alaşımlarının ve

çok ağır olduğu için de çeliklerin kullanılmadığı süpersonik uçaklarda vazgeçilmez bir malzemedir [1].

Tablo 2.3 En yaygın kullanılan yapısal çeliklerin, alüminyum ve titanyumun karakteristik özellikleri

| | | Yoğunluk, g/cm ³ | Maksimum çekme dayanımı, σ _B , MPa, | Spesifik statik dayanım, cmx10 ⁵ | Dayanım sınırı, σ ₋₁ , MPa (2x10 ⁷ çevrim için) | Pürüzsüz yüzeylerin spesifik dayanımı, MPa, cm ³ /g |
|---------------------------|---------|--------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Alüminyum alaşimleri | AK4-1 | 2.80 | 420 | 15.0 | 135 | 48 |
| | D16T | 2.87 | 450 | 16.2 | 150 | 54 |
| | V95 | 2.85 | 520 | 18.2 | 165 | 58 |
| Titanyum alaşimleri | OT4 | 4.55 | 800 | 17.5 | 420 | 92 |
| | VT6 | 4.45 | 900 | 20.0 | 520 | 116 |
| | VT22 | 4.55 | 1100 | 24.2 | 620 | 134 |
| Çelikler ve alaşimleri | 30KhGSA | 7.85 | 1100 | 14.0 | 600 | 77 |
| | EI643 | 7.81 | 1300 | 23.0 | 750 | 96 |
| | VNS-2 | 7.76 | 1250 | 16.0 | 620 | 80 |
| | VNS-5 | 7.82 | 1450 | 18.5 | 720 | 92 |

Şekil 2.5, ses hızının üç katına eşit bir hızla, 20 km yükseklikte uçan bir uçağın konturu boyunca sıcaklık dağılımının sabit olduğunu göstermektedir. Bu şartlarda, titanyum alaşimleri tercih edilen bir malzemedir [1].



Şekil 2.6 Ses hızından hızlı uçan bir uçağın yüzeyindeki sabit sıcaklık dağılımı [1]

Titanyum alaşımlarının uçaklarda kullanımı sabsonik (ses hızının altında) ve süpersonik (sesten hızlı) olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Sabsonik uçaklarda, uçak gövdesinin ana yapı malzemesi yaklaşık olarak ağırlıkça % 65 alüminyumdan, % 20 çelik ve titanyumdan, geri kalanı ise esasen metalik olmayan malzemelerden oluşmaktadır. Yakın gelecekte, sabsonik ve nakliye uçaklarında titanyum kullanımının, gövde ağırlığının % 15'ine yükselmesi beklenmektedir [1].

Süpersonik uçaklarda, özellikle Mach 2' den daha yüksek hızlarda uçmak için alüminyum kullanımının hızla önemini kaybettiği ve titanyumun gövde ağırlığındaki payının % 40-95' e kadar yükseldiği görülmektedir [1].

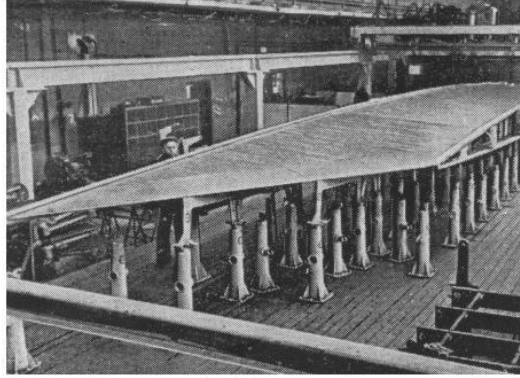
Titanyum IL-76, IL-86, IL-96, TU-204, YAK-42, AN-124, AN-74 gibi bazı Rus yolcu uçaklarında gövde ağırlığının % 4-8' ini oluştururken, süpersonik TU-144' te bu oran % 12' ye kadardır [1].

Titanyum alaşımları uçak gövdesinde dış katman, kanat çerçevesi, bağlayıcı bileşenleri, şasi, kanat mekanizasyonu, pylon, hidrolik silindir, çeşitli agregatlar gibi bileşen ve yapılarda kullanılırlar [1].

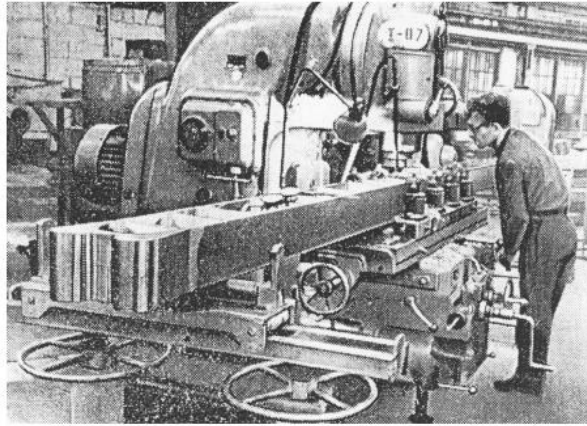
Titanyum alaşımları helikopterlerde, özellikle ana rotor ve kumanda bileşenleri ile kontrol sistemi için verimli bir şekilde kullanılır. Ana rotor göbekleri, kuyruk pervanesi göbekleri, pivotlar, aks menteşelerinin gövdeleri ve bıçak uçları, titanyum alaşımlarından üretilen ana maddelerdir. Helikopter imalatında titanyum kullanımı ile bileşenlerin ağırlığı çeliğe kıyasla % 35-40 oranında azaltılır [1].

Çelik ile karşılaştırıldığında, titanyumun dezavantajı ise düşük elastisite modülü ve sürtünme özellikleridir [1].

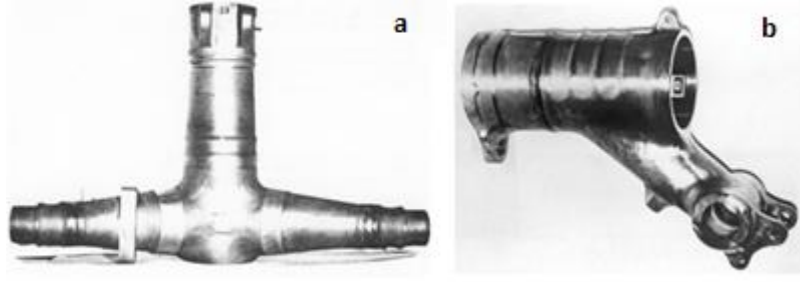
Rus uçak endüstrisindeki titanyum alaşımlarının bazı uygulamaları Şekil 2.6 ile Şekil 2.9 arasında gösterilmektedir. 1970'lerden bu yana, Rus havacılığında fazla yüke maruz kalan bileşenler için VT22 (Ti- %5 Al- %5 Mo- %5 V- %1 Fe- %1 Cr, $\sigma_B \geq 1100$ MPa) titanyum alaşımı kullanılmıştır [1].



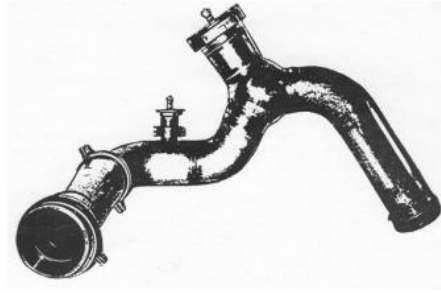
Şekil 2.7 Titanyum alaşımından üretilmiş, kaynaklı bir konstrüksiyon [1]



Şekil 2.8 Büyük boyuttaki titanyum parçanın işlenmesi [1]



Şekil 2.9 IL76 yolcu uçağında kullanılan a) VT22 alaşımı iniş takımı kirişi b) burun iniş takımı [1]



Şekil 2.10 OT4 titanyum alaşımı kaynaklı bir uçak borusu ($\sigma_B \geq 700$ MPa) [1]

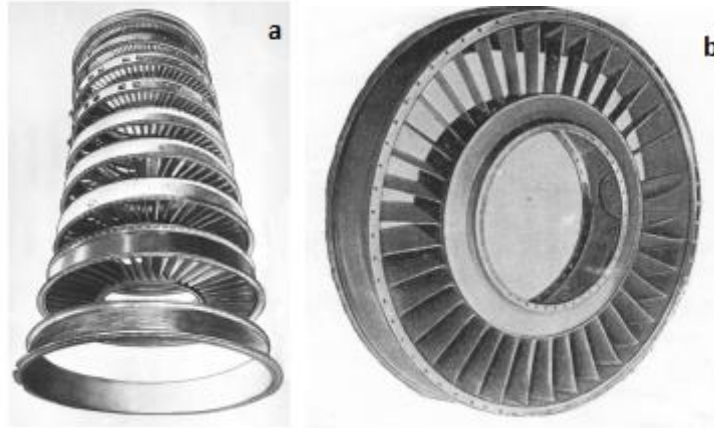
2.4.2 Motor Üretiminde Kullanımı

Motor üretimi, titanyumun ilk ve en umut verici uygulamalarından biridir. 1970' lerde, Rus uçak motoru üretiminde kullanılan titanyum oranı üretilen metalin % 50' sine ulaştı. Son yıllarda, yolcu uçağı motorlarındaki titanyum kullanımındaki artışın, askeri uçak motorları için titanyum kullanımını gölgelediği görülmektedir. Bu artış, yolcu uçağı için daha fazla gaz türbini motorunun kullanılması ve titanyum üretimi ve uygulamasında birikmiş deneyim ve titanyum alaşımlarının güvenilirliği ile açıklanabilir [1].

Havacılık sektöründe ağırlık kazancı ile elde edilen kâr maliyetinin ne kadar önemli olduğu düşünüldüğünde, yolcu uçağı ve büyük nakliye uçakları için gaz türbin motorlarında titanyum kullanımı kaçınılmaz hale gelmiştir [1].

Titanyumun askeri uçaklarda kullanımının azalması ise, askeri uçakların süpersonik hızlar geliştiren motorlar, yani daha az titanyum kullanan turbojet motorlara gereksinimi ile açıklanabilir [1].

Titanyum alaşımları çoğunlukla diskler, ara halkalar, motor gövdesi ve parçaları, hava toplayıcıları gibi fan ve kompresör düzeneklerinde kullanılır. Şekil 2.10' da titanyumdan oluşan çeşitli motor parçalar görülmektedir.



Şekil 2.11 a) VT3-1 alaşımı uçak motoru kompresörü b) OT4 alaşımı uçak motoru stator parçası [1]

500-600°C' ye kadar çıkılan yüksek sıcaklıklarda çalışan ısıya dayanıklı titanyum alaşımlarıyla birlikte, 300-350°C' ye kadar sıcaklıklarda başarıyla çalışan yapısal titanyum alaşımları da kullanılmaktadır. Yapısal titanyum alaşımlarının, özellikle büyük boyutlu fan diskleri ve bıçakları için kullanılması, ısıya dayanıklı titanyum alaşımlarına kıyasla daha iyi bir mukavemet, plastisite ve çatlama direnci oranına sahip olduklarını göstermektedir [1].

Titanyum alaşımları ayrıca, alüminyum alaşımları, magnezyum alaşımları ve polimer matrisli kompozitler gibi hafif havacılık- uzay malzemelerinin çalışma sıcaklıklıklarının çok üstünde olan yüksek sıcaklıkta (500-600°C' ye kadar) iyi mekanik performansa sahiptir. Bu nedenle, 1950' lerin başlarında titanyum alaşımları uçaklarda ilk kez yüksek çalışma sıcaklığında mükemmel sürünme direnci gerektiren gaz türbini motorlarında kullanılmıştır. Başlangıçta ısıya dayanıklı çelikler ve nikel alaşımları kullanılan jet motorlarında, titanyum kullanımıyla birlikte 200 kg' den daha fazla ağırlık kazancı sağlanmıştır [14].

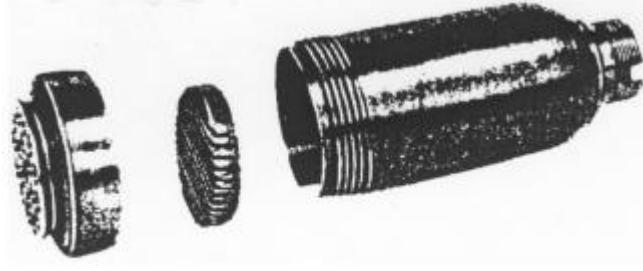
Yanma verimliliğini artırmak ve böylece yakıt tüketimini iyileştirmek için ticari uçaklarda yaygın olarak kullanılan turbo fan motorlarında da Ti6Al4V alaşımı

yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tip fan motorları ön kısımdan arkaya doğru fan, kompresör, yanma odası ve türbin olmak üzere dört bölümden oluşmaktadır. Sıcaklığın nispeten düşük olduğu (600°C veya daha düşük) ön kısımdaki fan ve kompresör için titanyum alaşımı kullanılır [5]. Bu sıcaklığın üzerinde, titanyum hızla yumuşar, sürünmeye başlar ve oksitlenir [14]. Sıcaklığın daha yüksek olduğu arka bölümdeki türbin ve yanma odası için ise nikel veya demir bazlı alaşımlar gibi ısıya dayanıklı malzemeler tercih edilir [5].

2.4.3 Roket Üretiminde Kullanımı

Titanyum alaşımları, Rus pilotlu uzay aracı Vostok ve Soyuz' da, pilotsuz Luna, Mars ve Venera' da kullanılmıştır. Daha sonra ABD' nin Shuttle projesine karşılık olarak geliştirilen Buran uzay mekiği ve onu yörüngeye taşıyan Energiya roketinde de titanyum kullanılmıştır. Özellikle çok kademeli roketlerde kullanılan titanyum, ağırlık kazancını önemli ölçüde etkilemiştir. Katı ve sıvı yakıtlı roket motorları, motor gövdesi, yüksek basınçlı gaz kanalları, bağlantı elemanları titanyumun roketlerdeki ana uygulamalarına örnek gösterilebilir. Bu kısımlarda titanyum alaşımlarından beklenen bazı özellikler, yüksek özgül dayanım ve bazı durumlarda soğuk gevreklik oranının az olmasıdır. Roket üretiminde neredeyse tüm yapısal titanyum alaşımları kullanılır [1].

Roket üretiminde kullanılan titanyum alaşımlarının bazı uygulamaları Şekil 2. 11 ve 2. 12' de gösterilmiştir. Şekil 2. 11' de, titanyum alaşımı VT22' den oluşan motor ve Şekil 2. 12' de aynı alaşımdan Lunokhod ay robotunun bir torsiyon çubuğu gösterilmiştir. VT23 alaşımı, Buran uzay mekiğindeki kanat girişlerinde ve çerçevelerde yaygın olarak kullanılmıştır [1].



Şekil 2.12 VT22 alaşımından oluşan motor [1]



Şekil 2.13 Lunokhod ay robotunda kullanılan torsiyon çubuğu [1]

3.1 Titanyumun Genel Özellikleri

Titanyum, atom numarası 22, atom ağırlığı 47,87 olan ve periyodik tabloda 4B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Elementel haldeki bazı fiziksel özellikleri Tablo 3. 1' de verilmektedir [15].

Tablo 3.1 Elementel titanyumun bazı fiziksel özellikleri

| Element | Sembolü | Atom numarası | Atom ağırlığı | Yoğunluk (g/ cm ³) | Ergime derecesi (°C) | Kaynama noktası (°C) |
|----------|---------|---------------|---------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|
| Titanyum | Ti | 22 | 47,87 | 4,5 | 1668 | 3287 |

Titanyum ve alaşımları; saf titanyum, alfa titanyum alaşımları, alfa-beta titanyum alaşımları ve beta titanyum alaşımları olarak sınıflandırılmaktadır. Titanyum üretiminin yaklaşık % 30' unu alaşımsız türler, % 45' ini alfa-beta alaşımı olan Ti6Al4V ve geri kalan % 25' ini ise diğer alaşımlar oluşturmaktadır [16].

Titanyum ve alaşımlarının Fe, Ni ve Al esaslı yapısal metalik malzemelerle karşılaştırıldığı bazı karakteristik özellikleri Tablo 3.2' de verilmiştir. Titanyumun yüksek maliyeti, belirtilen malzemeler arasında en yüksek dayanım/ yoğunluk oranına sahip olmasına rağmen, yalnızca belirli uygulama alanlarında tercih edilen bir malzeme olmasına yol açmıştır. Bu yüksek maliyet, esas olarak titanyumun oksijen ile yüksek reaktifliğinin bir sonucudur. Titanyum süngerin, titanyum tetraklorürden üretilmesi işlemi sırasında ve ergitmede inert atmosfer veya vakum kullanımı gerekmektedir. Ayrıca başlıca maliyet unsurları arasında titanyum tetraklorürün yüksek maliyeti ve enerji de yer almaktadır. Öte yandan, oksijen ile yüksek reaktivite, sabit ve yapışkan oksit tabakasının oluşmasına yol açar ve bunun sonucunda özellikle sulu asidik ortamlarda titanyuma üstün korozyon direnci sağlar. Hafif yapısal uygulamalarda ana rakip olan alüminyuma kıyasla, titanyumun

daha yüksek ergime sıcaklığı, titanyuma yaklaşık 150°C uygulama sıcaklıklarının üzerinde kesin bir avantaj sağlar. Titanyumun oksijenle yüksek reaktivitesi, titanyum alaşımlarının maksimum kullanım sıcaklığını yaklaşık 600°C ile sınırlar. Bu sıcaklığın üstünde, oksijen oksit tabakadan çok hızlı difüze olur. Bu da oksit tabakanın aşırı büyümesi ve gevrekleşmesiyle sonuçlanır [2].

Tablo 3.2 Titanyum ve alaşımlarının diğer yapısal metallerle karşılaştırmalı özellikleri

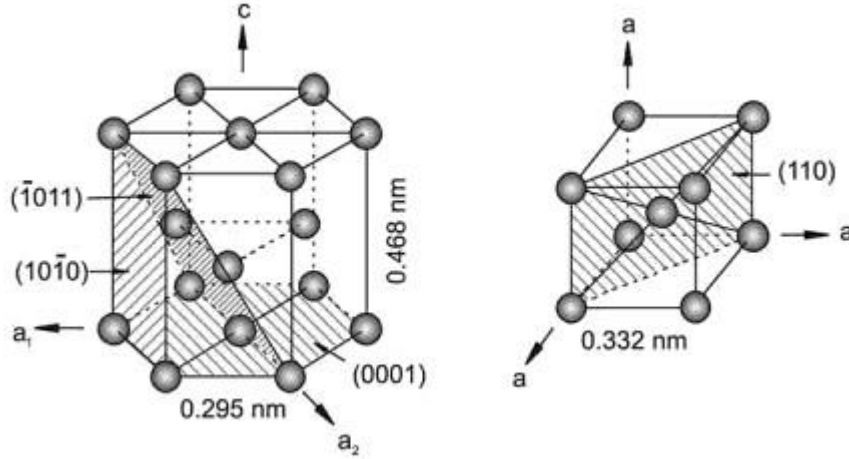
| Özellikler | Ti | Fe | Ni | Al |
|-----------------------------------|------------|-----------|--------|--------|
| Ergime noktası (°C) | 1668 | 1538 | 1455 | 660 |
| Allotropik dönüşüm sıcaklığı (°C) | 882 | 912 | - | - |
| Kristal yapısı | hmk → hsp | ymk → hmk | ymk | ymk |
| Elastiklik modülü (GPa) | 115 | 215 | 200 | 72 |
| Akma dayanımı (MPa) | 1000 | 1000 | 1000 | 500 |
| Yoğunluk (g/cm ³) | 4,5 | 7,9 | 8,9 | 2,7 |
| Korozyon direnci | Çok yüksek | Düşük | Orta | Yüksek |
| Oksijenle reaktifliği | Çok yüksek | Düşük | Düşük | Yüksek |
| Fiyat | Çok yüksek | Düşük | Yüksek | Orta |

Titanyumun diğer hafif metal alaşımlarından farklı avantajı, mukavemetini orta kullanım sıcaklıklarında muhafaza etmesidir. Çalışma aralığı, kriyojenik sıcaklıklardan yaklaşık 540°C' ye kadardır [17].

3.2 Kristal Yapısı

Bazı metal ve alaşımların, farklı sıcaklıklarda farklı kristal kafes yapıları sergilemesi allotropi olarak adlandırılır. Allotropi malzemeler için çok önemli bir özelliktir ve allotropik değişiklikler, birçok mühendislik malzemesinin ısı işleminin temelidir [18]. Titanyum alaşımlarının uçaklarda kullanımının önemli bir metalurjik özelliği de allotropik dönüşüm göstermesinden kaynaklanmaktadır. Saf titanyum, 882°C' de allotropik faz dönüşümü sergiler. Uçakta kullanılan alüminyum, magnezyum ve nikel alaşımları dahil olmak üzere birçok metal, 20°C' de yalnızca bir kristal fazda oluşabilir. Örneğin, alüminyum oda sıcaklığında kübik yüzey merkezli kristal yapıda,

magnezyum ise hegzagonal sıkı paket kristal yapıdadır. Öte yandan, titanyum alaşımları oda sıcaklığında α -Ti olarak bilinen hegzagonal sıkı paket (hsp) kristal yapıya ve β -Ti olarak adlandırılan hacim merkezli kübik (hmk) yapıya sahip olabilir. α -Ti ve β -Ti fazlarının kristal yapıları Şekil 3.1' de verilmiştir [19].



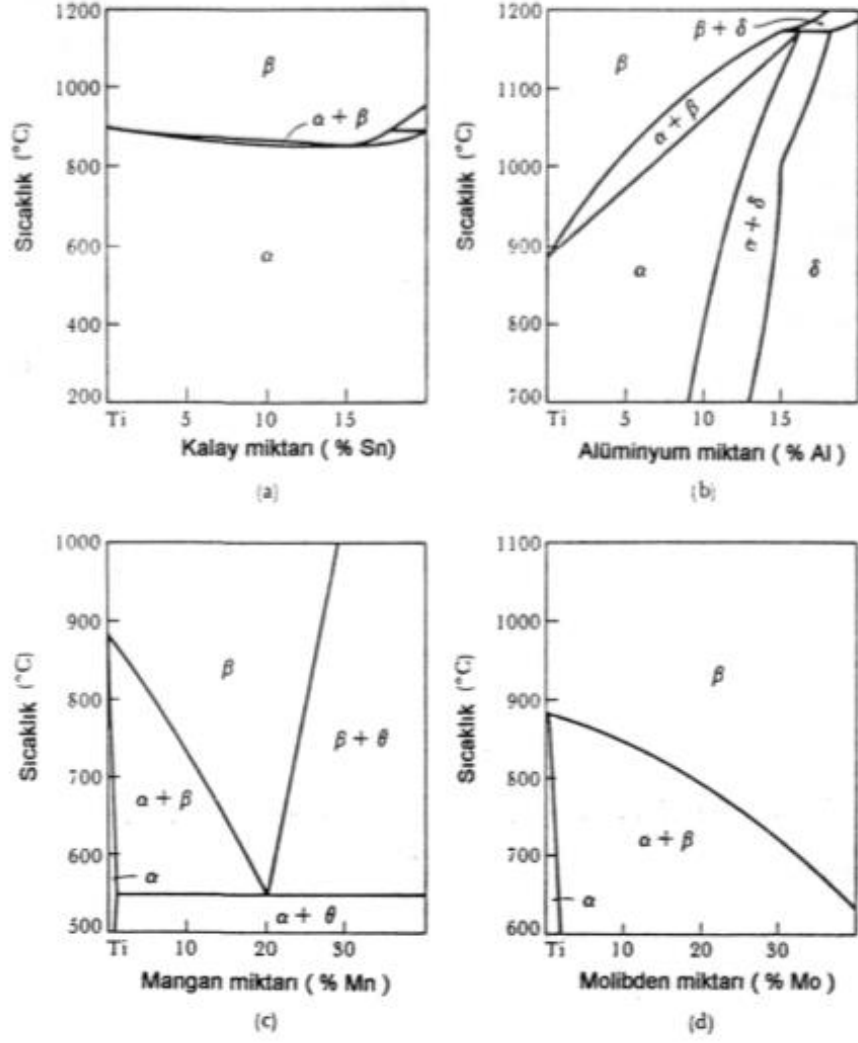
Şekil 3.1 α -Ti (hsp) ve β -Ti (hmk) fazlarının kristal yapıları [19]

Her iki fazın kimyasal bileşimi hemen hemen aynıdır, ancak farklı kristal yapıları nedeniyle özellikleri farklıdır. Bu da α -Ti ve β -Ti'nin uçaklarda farklı kullanımları olduğu anlamına gelir. Yüksek sıcaklıklarda α -Ti, β -Ti'den daha iyi sürünme direncine ve süneklığe sahip olduğundan uçak motorlarında kullanımları daha uygundur. Hmk kristal yapıya sahip β -Ti, daha az kayma sistemi sayesinde α -Ti'den daha yüksek çekme dayanımı ve yorulma mukavemetine sahiptir, bu da oldukça yüklü uçak yapıları için kullanımının daha uygun olmasını sağlar. Titanyum alaşımlarının α ve β fazlarının bir karışımından oluşması da mümkündür. $\alpha+\beta$ -Ti'nin özellikleri, saf α -Ti ve saf β -Ti arasında bir yerdedir. $\alpha+\beta$ -Ti alaşımları genellikle α -Ti alaşımlarından daha iyi mukavemete ve β -Ti alaşımlarından daha yüksek sürünme mukavemeti ve süneklığe sahiptir, bu da uçak motorları ve yapıları için kullanımlarını oldukça faydalı kılar.

Alaşım elementlerinin α veya β fazlarının oluşumunu stabilize etme yeteneği elektron valans numarasıyla belirlenir. Bu sayı, atomun dış yörüngesinde sahip olduğu elektron sayısıdır. Titanyumun dış yörüngesinde iki, üç veya dört elektron bulunmaktadır ve farklı değerliğe sahip herhangi bir element, α ya da β faz oluşumunu destekleyebilir. Titanyumdan daha düşük valans değerliğine sahip

elementler, α -Ti oluşumunu sağlar ve bunlara alfa stabilizatörler denir. En yaygın α -stabilize edici element alüminyumdur, ancak kalay da sıklıkla kullanılır. Valans değeri daha yüksek olan elementler β fazının oluşumunu teşvik eder ve bunlara beta stabilizatörler denir. Vanadyum, molibden, krom ve bakır β -stabilize edici elementlerdir. Elementler, metal geçiş sıcaklığından oda sıcaklığına hızlı bir şekilde soğutulduğunda β fazını stabilize eder. Titanyum ile aynı valans değerine sahip alaşım elementlerine nötr elementler denir. Zirkonyum ve kalay, α veya β fazlarını stabilize etmez. Nötr elementler, mukavemeti arttırmak veya diğer özellikleri iyileştirmek için kullanılır [10]. Şekil 3.2' de beta ve alfa fazını kararlaştıran bazı elementlerin titanyum ile ikili faz diyagramları görülmektedir [20].

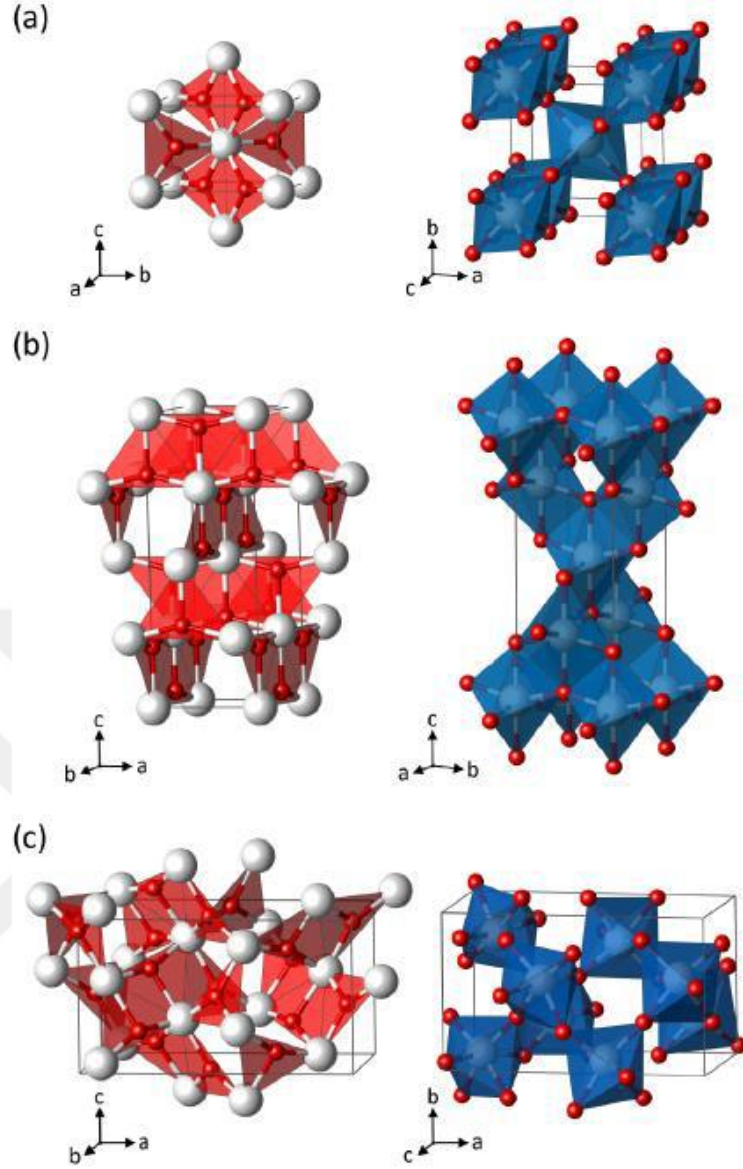




Şekil 3.2 Titanyum- Kalay, Titanyum- Alüminyum, Titanyum- Mangan ve Titanyum-Molibden faz diyagramları [20]

3.3 Titanyum Dioksit

Kristal yapılı TiO_2 , rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı polimorfik yapıdan oluşmaktadır (Şekil 3.3). Belirtilen fazlar arasında termodinamik açıdan en kararlı yapı rutil fazıdır ve çeşitli ısıl işlemlerle Ti alaşımlarının yüzeylerinde oluşturulması mümkündür [21].



Şekil 3.3 TiO_2 (a) anataz (b) rutil (c) brokit faz yapısı [21]

3.4 Ticari Saf Titanyumun Özellikleri

Farklı miktarda titanyum içeren ticari saflıktaki (cp) titanyum (>% 99 Ti), kimyasal bileşimine göre Grade 1- Grade 7 arasında 5 farklı gruba ayrılmıştır (Tablo 3.3). Ticari saflıktaki titanyum daha önce de belirtildiği gibi oda sıcaklığında α -Ti olarak bilinen hegzagonal sıkı paket (hsp) kristal yapıdadır ve 885°C ' de β - Ti olarak adlandırılan hacim merkezli kübik (hmk) yapıya dönüşür. Bu dönüşüm sırasında dar bir sıcaklık aralığında iki faz birlikte bulunmaktadır [22, 23].

Ticari saflıktaki titanyum, 1950' li yıllardan itibaren, yüksek mukavemet gerekmeyen ancak korozyon direnci ve şekillendirilebilme gereken uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [24].

Tablo 3.3 Ticari saflıktaki titanyumun genel özellikleri ve bileşimi

| ASTM Standardı | Akma Dayanımı (MPa) | Çekme Dayanımı (MPa) | Dönüşüm Sıcaklığı (°C) | | Katki Elementleri (% ağı.) | | | | | |
|----------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------|----------------------------|-----|-------|-----|------|-----|
| | | | α | β | N | C | H | Fe | O | Pd |
| Grade 1 | 170 | 240 | 888 | 880 | 0.03 | 0.1 | 0.015 | 0.2 | 0.18 | 0 |
| Grade 2 | 280 | 340 | 913 | 890 | 0.03 | 0.1 | 0.015 | 0.3 | 0.25 | 0 |
| Grade 3 | 380 | 450 | 920 | 900 | 0.05 | 0.1 | 0.015 | 0.3 | 0.35 | 0 |
| Grade 4 | 480 | 550 | 950 | 905 | 0.05 | 0.1 | 0.015 | 0.5 | 0.4 | 0 |
| Grade 7 | 280 | 340 | 913 | 890 | 0.05 | 0.1 | 0.015 | 0.3 | 0.25 | 0.2 |

Tablo 3.3, bazı saf titanyum gruplarının, uçak yapılarında kullanılan 2000 serisi alüminyum alaşımına benzeyen 450 MPa' dan fazla çekme dayanımına sahip olduğunu göstermektedir. Fakat, saf titanyumun spesifik mukavemeti, yüksek yoğunluğundan dolayı alüminyum alaşımları kadar yüksek değildir. Ticari saf titanyum, rutil cevherinin rafine edilmesinden ve işlenmesinden sonra içerisinde düşük miktarda safsızlık içerir. Titanyum, demir ve atomik oksijen gibi safsızlıklar ile katı çözeltili sertleştirmesine uğrayarak dayanım ve sertliği artar. Örneğin, ultra yüksek saflıktaki titanyum (% 0.01' in altında oksijen içeriğine sahip), yaklaşık 250 MPa çekme mukavemetine sahiptir. Buna karşılık, az miktarda oksijenle (% 0.2-0.4) mukavemeti 300–450 MPa' ya çıkmaktadır. Ancak impürite elementlerle dayanımının artmasına karşılık süneklik, ısıl kararlılık ve sürünme direncinde büyük bir kayıp yaşanır.

Ticari saf titanyum, uçak yapıları veya motorları için uygun olmayan düşük- orta mukavemete sahip bir metaldir. Yüksek saflıkta titanyumun akma dayancı 170-480 MPa aralığında olup, bu değer ağır yüklü uçak parçaları için oldukça düşüktür.

Bununla birlikte, çok düşük sıcaklıklarda mukavemet ve sünekliğini korumasından ötürü kriyojenik uygulamalarda kullanımı idealdir. Uzay araçlarında sıvı hidrojen içeren yakıt depolama tanklarında kullanılmaktadır. Sıvı hidrojen normal atmosferik koşullar altında -210°C' nin altında depolanmalıdır. Bu sıcaklıkta saf titanyum iyi mukavemet ve tokluğa sahiptir [14].

Saf titanyum, uçak içerisindeki mutfak ve sıhhi tesisatlar için su temin sistemleri gibi yapısal olmayan uygulamalarda, motorun giriş kısmındaki kaportada, pylon kısmında, donmayı önleyen sıcak hava borularında ve iyi bir korozyon direnci ve şekillendirilebilirlik gerektiren kanallarda kullanılır [25].

3.5 Titanyum Alaşımlarının Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Ticari titanyum alaşımları geleneksel olarak α , $\alpha+\beta$ ve β alaşımları şeklinde sınıflandırılır. Bu üç farklı gruba ait en önemli ticari alaşımların listesi Tablo 3.4' te gösterilmektedir. Bu tabloda, her bir alaşımların bileşimi ve β geçiş sıcaklığı belirtilmiştir.

Ticari saf titanyum (cp), akma dayanımında artışa neden olan, % 0.18' den % 0.40' a kadar değişen oksijen miktarına göre dört farklı sınıfa ayrılır. Demir ve oksijen içerikleri Grade 2 cp- Titanyum ile aynı olan Ti-0.2Pd ve Ti-0.3Mo-0.8Ni alaşımları, cp- Titanyumdan daha iyi korozyon direncine sahiptir. α alaşımı olan Ti-5Al-2.5Sn (% 0.20 oksijen), cp- Titanyum türlerinden (grade 4: 480 MPa) çok daha yüksek akma gerilimine (780-820 MPa) sahiptir [2].

Tablo 3.4 Önemli ticari titanyum alaşımları

| Yaygın isim | Alaşım bileşimi (ağ. %) | T _β (°C) |
|-------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|
| α alaşımları ve cp- Titanyum | | |
| Grade 1 | cp-Ti (0.2Fe, 0.180) | 890 |
| Grade 2 | cp-Ti (0.3Fe, 0.250) | 915 |
| Grade 3 | cp-Ti (0.3Fe, 0.350) | 920 |
| Grade 4 | cp-Ti (0.5Fe, 0.400) | 950 |
| Grade 7 | Ti-0.2Pd | 915 |
| Grade 12 | Ti-0.3Mo-0.8Ni | 880 |
| Ti-5-2.5 | Ti-5Al-2.5Sn | 1040 |
| Ti-3-2.5 | Ti-3Al-2.5V | 935 |
| α+β alaşımları | | |
| Ti-811 | Ti-8Al-1V-1Mo | 1040 |
| IMI 685 | Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si | 1020 |
| IMI834 | Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C | 1045 |
| Ti-6242 | Ti-5.8Al-4Sn-4Zr-2Mo-0.1Si | 995 |
| Ti-6-4 | Ti-6Al-4V (0.200) | 995 |
| Ti-6-4 ELI | Ti-6Al-4V (0.130) | 975 |
| Ti662 | Ti-6Al-6V-2Sn | 945 |
| IMI 550 | Ti-4Al-2Sn-4Mo-0.5Si | 975 |
| β alaşımları | | |
| Ti-6246 | Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo | 940 |
| Ti-17 | Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr | 890 |
| SP-700 | Ti-4.5Al-2Sn-3V-2Mo-2Fe | 900 |
| Beta-CEZ | Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe | 890 |
| Ti-10-2-3 | Ti-10V-2Fe-3Al | 800 |
| Beta 21S | Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si | 810 |
| Ti-LCB | Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al | 810 |
| Ti-15-3 | Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn | 760 |
| Beta C | Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr | 730 |
| B120VCA | Ti-13V-11Cr-3Al | 700 |

3.5.1 Alfa Titanyum Alaşımları

Alfa titanyum alaşımları, süper alfa ve alfaya yakın olarak bilinen iki ana gruba ayrılmaktadır. Süper alfa alaşımları, büyük miktarda (>% 5) α -stabilize edici alaşım elementlerini içermektedir. Yapı tamamen α -Ti tanelerinden oluşmaktadır. Alfaya yakın Ti alaşımları ise büyük miktarda α - stabilize elementlerin yanında, β -stabilize edici element de (ağırlıkça <% 2) içermektedir. β -Ti taneleri, α - Ti tanelerinin arasına dağılmış haldedir [14].

Alfaya yakın alaşımlar, sahip olduğu küçük miktardaki sert β -Ti fazı sayesinde süper alfa alaşımlarından hem daha yüksek mukavemete hem de yüksek sıcaklıkta mükemmel sürünme direncine sahiptir. Bu nedenle gaz türbin motorlarında ve 500-600°C' de uzun süre çalışması gereken roket itme gücü sistemlerinin bazı bileşenlerinde, süper alfa alaşımlarının yerine alfaya yakın alaşımlar tercih edilir. Bu sıcaklığın üzerinde, alaşımlar yumuşar ve sürünmeye başlar. Dolayısıyla daha iyi ısıl kararlılığa sahip malzemeler (nikel süper alaşımları gibi) gerekir [14].

Bazı süper alfa ve alfaya yakın alaşımların bileşimi ve özellikleri Tablo 3.5' te verilmiştir. Titanyum alaşımlarını bileşimlerine göre sınıflandırmak için belirli bir standart yoktur. Genellikle temel alaşımların ağırlık yüzdesi ile gösterilirler. Örneğın, Ti-8Al-1Mo-1V % 8 alüminyum, % 1 molibden ve % 1 vanadyum içerir. Ayrıca IMI numaralandırma sistemi de bazı titanyum alaşımları için kullanılmaktadır [14].

Ti-5Al-2.5Sn (IMI317) kriyojenik uygulamalarda, çok düşük sıcaklıklarda, yüksek süneklik ve kırılma tokluğunu koruyabilen, havacılık uygulamalarında önemli miktarda kullanılan tek süper alfa alaşımıdır. Alfaya yakın IMI 685, IMI 829 ve IMI 834 alaşımları jet motorlarında kullanılır. Bu alaşımların akma dayanımı 800- 1000 MPa arasındadır ve yaşlandırılmış alüminyum alaşımlarının neredeyse iki katıdır [14].

α -Ti alaşımlarının dayanımı, deformasyon sertleşmesi ve katı çözelti sertleştirmesi ile arttırılır. Haddeme veya ekstrüzyon gibi plastik şekillendirme işlemleriyle yapılan deformasyon sertleşmesi ile, çekme dayanımı yaklaşık 350 MPa' dan 800 MPa' ya çıkar. Alaşım elementleriyle yapılan katı çözelti sertleştirmesinde, eklenen

her % 1' lik alaşım elementi çekme dayanımını 35 ile 70 MPa arasında arttırır. Alüminyum, sürünme ve çekme dayanımını arttırmak için kullanılan α - stabilize edici alaşım elementlerinin başında gelir. Ancak % 9' dan fazla Al ilave edilmesi, kırılma tokluğu ve sünekliliği azaltan gevrek titanyum alüminid (Ti_3Al) çökeltilerinin oluşumuna neden olur. Bu nedenle çoğu α - Ti alaşımları % 6-7' nin altında alüminyum oranına sahiptir. α -Ti alaşımlarının mukavemeti ısı ile arttırılmaz. Bu nedenle yüksek sıcaklık uygulamalarında mekanik özellikleri değişmeden çok uzun süre kullanılırlar [14].

Tablo 3.5 Gaz türbin motorlarında kullanılan alfa alaşımlarının bileşimleri ve özellikleri

| Alaşım Çeşidi | Bileşim | Young Modülü (GPa) | % 0.2 Akma Dayanımı (MPa) | Çekme Dayanımı (MPa) |
|---------------|-----------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------|
| Süper alfa | Ti-5Al-2.5Sn (IMI317) | 103 | 760 | 790 |
| Yakın alfa | Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo | 114 | 862 | 930 |
| | Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb (IMI829) | 120 | 860 | 960 |
| | Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb (IMI834) | 120 | 910 | 1030 |
| | Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo (IMI679) | 115 | 900 | 1000 |
| | Ti-6Al-4Zr-3Mo (IMI685) | 115 | 960 | 1030 |

3.5.2 $\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları

$\alpha+\beta$ -Ti alaşımları havacılık uygulamalarında kullanılan en önemli titanyum alaşımı grubudur. Bu alaşımlar, hem α -Ti hem de β -Ti taneciklerinin oda sıcaklığında oluşması için α ve β stabilize edici elementlerin uygun oranda ilave edilmesiyle elde edilmiştir. $\alpha+\beta$ -Ti alaşımlarını bu kadar önemli kılan, α fazının sağladığı yüksek

sıcaklıktaki mükemmel sürünme dayanımı, süneklik ve tokluk ile β fazının sağladığı yüksek çekme dayanımı ve yorulma mukavemeti özelliklerinden ileri gelmektedir [14].

Ti6Al4V (IMI318), Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa' da titanyum satışlarının yarısından fazlasını oluşturan ve uçaklarda en çok kullanılan $\alpha+\beta$ - Ti alaşımıdır. Ti6Al4V hem jet motorlarında hem de uçak gövdelerinde tercih edilen bir alaşımdır. Şekil 3. 4' te, F-35 Lightning II avcı uçağı için Ti6Al4V' den elde edilen motor bloğu gösterilmektedir [14].

$\alpha+\beta$ -Ti alaşımlarının mekanik özellikleri genellikle α -Ti ile β -Ti alaşımlarının arasındadır. Örneğin, tavllanmış Ti6Al4V' nin akma dayanımı (925 MPa), alfa yakın Ti alaşımlarının çoğundan daha yüksek (~800 MPa) fakat birçok β -Ti alaşımından (1150–1400 MPa) daha düşük değerdedir. Sürünme dayanımı, yorulma direnci, kırılma tokluğu, süneklik ve maksimum çekme dayanımı gibi özellikler için de benzer karşılaştırmalar yapılabilir. $\alpha+\beta$ -Ti alaşımlarının mukavemeti, katı çözelti sertleştirilmesi, deformasyon sertleştirilmesi gibi çeşitli yöntemlerle iyileştirilse de en önemlisi β -Ti tanelerinin çökeltme sertleşmesidir [14].



Şekil 3.4 Ti6Al4V' den elde edilen motor bloğu [14]

3.5.3 Beta Titanyum Alaşımları

Beta-titanyum alaşımları, metal geçiş sıcaklığından hızla soğutulduğunda β - fazını koruyan β - dengeleyici elementlerin katkısıyla üretilir [14].

Çok sayıda alaşım elementi β -dengeleyici olmasına rağmen yalnızca V, Mo, Nb, Fe ve Cr önemli miktarlarda kullanılır (ağırlıkça % 10-20). Çeşitli β -Ti alaşımlarının bileşimi, mekanik özellikleri ve havacılık uygulamalarına bazı örnekler Tablo 3.6' da verilmiştir. β -Ti alaşımlarının mukavemeti ve yorulma direnci genellikle α -Ti alaşımlarından daha yüksektir. Ancak yüksek sıcaklıktaki düşük sürünme direncinden dolayı β -Ti alaşımlarının kullanımı çok sınırlıdır [14].

Tablo 3.6 Hava taşıtlarında bulunan β -Ti alaşımlarının kompozisyonları, özellikleri ve kullanım alanları

| Bileşim | Young Modülü (GPa) | % 0.2 Akma Dayanımı (MPa) | Çekme Dayanımı (MPa) | Uygulama Alanları |
|--------------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------------------------------|
| Ti-13V-11Cr-3Al | 103 | 1200 | 1280 | SR-71 Blackbird |
| Ti-8V-6Cr-4Mo-4Zr-3Al (Beta C) | 103 | 1130 | 1225 | Uçak bağlantı elemanları |
| Ti-11.5Mo-6Zr-4Sn (Beta III) | 103 | 1315 | 1390 | Uçak bağlantı elemanları |
| Ti-10V-2Fe-3Al | 103 | 1250 | 1320 | Uçak gövdesi, iniş takımları, helicopter pervaneleri |
| Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn | 103 | 966 | 1000 | Uçak gövdeleri |
| Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si (TiMetal21S) | 103 | 1170 | 1240 | Jet motor kaportaları |

Ticari olarak kullanılan ilk β -Ti alaşımı, SR-71 Blackbird askeri uçaklarının gövdesine kullanılan Ti-13V-11Cr-3Al idi. Bu alaşım gövde çerçevesi, lonjeronlar ve iniş takımlarında kullanılmıştır. Blackbird, Mach 2.5' te (3200 km/saat) uçacak şekilde tasarlandı ve bu hızda, uçağın dış katmanı aerodinamik sürtünmeyle yaklaşık 300°C' ye ısınır. Alüminyum alaşımları bu sıcaklıklarda yumuşar ve bu nedenle yüksek sıcaklıktaki üstün dayanımı nedeniyle titanyum alaşımları tercih edilir. Boeing 777 iniş takımlarında, yüksek mukavemetli çelik yerine β -Ti alaşımı olan Ti-10V-2Fe-3Al tercih edilmiştir. β -Ti alaşımının kullanımıyla birlikte, hem çelikten kaynaklanan hidrojen gevrekleşmesi riski ortadan kalkar hem de 270 kg

ağırlık tasarrufu sağlanmış olur. β alaşımları ayrıca gaz türbin motorlarının fan disklerinde ağırlıktan tasarruf etmek için kullanılır. Fan diskleri için en yaygın kullanılan iki β -Ti alaşımı Ti-5Al-2Zr-2Sn-4Cr-4Mo ve Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo' dur ve ısıya dayanıklı çelik ve süperalaşımlara kıyasla % 25' ten daha fazla ağırlık kazancı sağlarlar [14].

Çoğu β -Ti alaşımının akma dayanımı 1150 ile 1300 MPa arasındadır ve bu değer, α -Ti alaşımlarının mukavemetinden (750-1000 MPa) oldukça fazladır. Daha yüksek mukavemet, çökme sertleşmesi ile birlikte daha fazla katı çözelti sertleşmesinin sonucudur. Çözündürme işlemi ve ısıl yaşlandırma, tavllanmış duruma göre mukavemeti % 30-50 veya daha fazla artırabilir. β -Ti alaşımları için, yaklaşık 750°C' de çözültüye alma, oda sıcaklığına hızla soğutma ve birkaç saat boyunca 450-650°C' de ısıl yaşlandırma kademelerinden oluşan tipik bir ısıl işlem yapılmaktadır. Yaşlandırma işlemi, bazı β fazlarının α -Ti partiküllerine dönüşmesine neden olur. Bu partiküller, β matris içinde ince bir şekilde dağılarak tane sınırları ve dislokasyonlara yerleşirler [14].

3.6 Titanyum ve Alaşımlarının Korozyon Dayanımı

Korozyon genel olarak maddelerin, özel olarak da metal ve alaşımlarının içinde buldukları ortamın etkisiyle; fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde istenmeyen değişikliklerin meydana gelmesidir.


Havacılık endüstrisinde korozyon oldukça pahalı bir sorundur ve eski uçaklardaki tüm metal bileşen hasarlarının yaklaşık dörtte birini oluşturmaktadır. Korozyon, hava taşıtlarında en yaygın gerilmeli korozyon çatlaması, korozyonlu yorulma ve oyuklanma korozyonu şeklinde görülmektedir. Korozyon oluşumu, metal yüzeyinde yoğunlaşan reaktif iyonlar (örneğin Cl⁻) içeren nem varlığında gerçekleşmektedir. Boya sıyırıcı, temizleme çözücüleri ve havacılıkta kullanılan bazı yakıt türleri de uçak metallerinin korozyonuna neden olabilir.

Titanyum endüstriyel ortamlardaki korozyona, deniz suyuna, diğer klorür tuz çözeltilerine ve pek çok metalde oyuklanma eğilimine neden olan FeCl₃ ve CuCl₂ gibi tuzlara karşı dirençlidir. Titanyum, üstün korozyon direncini son derece koruyucu olan TiO₂ filmi oluşumuna borçludur. Bu koruyucu filmler atmosferde eser miktarda

bile su bulunduğunda oluşmaktadır [26]. Bu ince oksit filmin bütünlüğü korunduğu sürece titanyumu pasifleştirmeye devam eder. Çoğu tuz çözeltilerinde veya nitrik ve kromik asit çözeltileri gibi oksitleyici ortamlarda, filmin bütünlüğü korunur [27]. Ancak nem olmadığında kuvvetli oksitleyici atmosferlere maruz kalmak koruyucu olmayan bir film oluşumuna neden olmaktadır. Benzer şekilde, titanyum ve alaşımları, koruyucu oksit filmini yok eden ortamlarda hızla aşınırlar. Hidroklorik, hidroflorik, sülfürik, fosforik ve formik asitler gibi indirgeyici ortamlarda titanyumun korozyon direnci iyi değildir. Kuru klor ve kuru dumanlı nitrik asit, titanyumu hızla oksitleyecektir ve reaksiyonlar piroforik olabilir. Bununla birlikte, titanyum ıslak klor (% 1 nem) ve SO₂ ve CO₂ gibi diğer oksitleyici gazlara karşı dirençlidir.

Titanyum ve alaşımları sulu ortamlarda hızla pasifleşir ve diğer birçok alaşımla şaşırtıcı derecede iyi bir uyumluluğa sahiptir. Tüm alüminyum ve magnezyum alaşımlarına ve bazı pasif paslanmaz çelikler hariç çoğu demir alaşımlarına göre katodik davrandığından, bu metallerle uçak gövdesi yapılarında birleştiğinde, oluşturduğu galvanik hücrede korozyona uğrayan titanyumdan daha aktif olan diğer metaldir [26]. Korozyondan korunmak için alınan önlemlerden biri olan tasarım faktörü, aynı veya benzer elektrokimyasal potansiyel değerlerine sahip metaller kullanılarak birleşim yerlerinde galvanik bir hücrenin oluşumunu önlemektir. Boeing Şirketi, Tablo 3.7' de malzemeleri galvanik özelliklerine göre dört farklı kategoride gruplandırmaktadır. Amaç, ekonomik ya da ağırlıkla ilgili hususlar gerekmedikçe malzemelerin farklı gruplardan birleştirilmesinden kaçınmaktır. Bu mümkün değilse, elektronların akışını engellemek için farklı malzemeler arasındaki temasın elektriksel olarak yalıtılması etkilidir. Örneğin, alüminyum alaşımı (anot) ve karbon-epoksi kompozit (katod) panelleri arasındaki bağlantıda yalıtkan bir fiberglas laminat tabakası, uçak montajında sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer bir tasarım yöntemi, anot malzemesinin yüzey alanının katod bölgesinden çok daha büyük olmasını sağlamaktır. Galvanik bir hücrede korozyon, elektronların anottan katoda hareketi ile meydana gelir [14].

Tablo 3.7 Boeing şirketi tarafından malzemelerin galvanik özelliklerine göre sınıflandırılması

| Reaktif uç (anodik) | 1 | Magnezyum ve magnezyum alaşımları |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | 2 | Alüminyum ve alüminyum alaşımları, kadmiyumtitanyum kaplama, kadmiyum, çinko |
| | 3 | Çelikler (korozyona dirençli çelikler hariç) |
| Pasif uç (katodik) | 4 | Nikel ve nikel bazlı süperalaşımlar, kobalt alaşımları, korozyona dirençli çelikler, titanyum ve titanyum alaşımları, karbon-fiber kompozitler, cam-fiber kompozitler |

Titanyum yaklaşık 590°C' ye kadar oksidasyona karşı dirençlidir [26]. Yükselen sıcaklıkla birlikte titanyumun yüzeyindeki koruyucu tabaka parçalanmaya başlar ve oksijen, azot ve hidrojen elementleri malzeme içerisine arayer elementi olarak nüfuz eder [28]. Bu arayer elementleri gevrekleşmeye neden oldukları için ticari alaşımlarda kullanımları sınırlı tutulmuştur. Dolayısıyla saf titanyum metali, yaklaşık 1668°C' lik çok yüksek bir ergime noktasına sahip olsa da, yüksek sıcaklıklarda kullanımı sınırlıdır [26].

Titanyum alaşımlarında gerilmeli korozyon çatlaması sulu çözeltiler, organik sıvılar, sıcak tuzlar, azot tetroksit (N_2O_4), kırmızı dumanlı nitrik asit, erimiş tuzlar, sıvı metaller ve gazlarda meydana gelir. Ti-8Al-1Mo-1V ve Ti-5Al-2.5Sn gibi alaşımlar saf su içinde gerilmeli korozyon çatlamasına duyarlıdır [26].

Gerilmeli korozyon çatlaması, net kesitin artırılmasıyla metale uygulanan yükü azaltarak ve ısıl işlemlerle artık gerilmeleri hafifleterek yavaşlatılır veya durdurulur [14].

Titanyumun oyuklanma korozyonuna karşı direnci, hem yüzeyinde doğal olarak oluşan koruyucu oksit filmi sayesinde hem de oksitler, karbürler ve sülfürler gibi inklüzyonları içermediği için genellikle çok yüksektir [2]. Tablo 3.8' de % 5' lik kaynar NaCl çözeltisinde cp-titanyum ve çeşitli titanyum alaşımlarının yeniden pasifleşme potansiyel değerleri (kritik oyuklanma potansiyeli, E_{pit}) verilmektedir [29]. Tabloda görüldüğü üzere, cp- titanyum oyuklanma korozyonuna karşı en yüksek dirence sahiptir. Her ne kadar Tablodaki titanyum alaşımları için potansiyel

değerler düşük olsa da, yeniden pasifleşme potansiyel değerleri 1 V' den yüksek olduğu için titanyum alaşımlarının oyuklanma korozyonuna karşı dirençli olduğu düşünülmektedir. Beta C ve Beta 21S gibi bazı β alaşımlarının oyuklanma korozyonuna karşı Ti-6Al-4V' den daha iyi bir direnç gösterdiği görülmektedir [27].

Tablo 3.8 Tavlanmış cp- Titanyum, Ti6Al4V ve çeşitli β alaşımlarının kaynamakta olan % 5 lik NaCl çözeltisinde yeniden pasifleşme potansiyeli

| | cp- Ti Grade 2 | Ti-6-4 | Ti-15-3 | B120VCA | Beta 21S | Beta C |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------|----------------|----------------|-----------------|---------------|
| Ag/AgCl elektroduna karşı yeniden pasifleşme potansiyeli (V) | 6.2 | 1.8 | 2.0 | 2.7 | 2.8 | 3.0 |

Havacılık metallerini korozyonun zararlı etkilerinden korumak için çeşitli yöntemler mevcuttur. Çoğu yöntem aşındırıcı sıvılara dirençli, uzun ömürlü, sızdırmaz bir kaplama uygulanmasını içerir. Yaygın kaplama yöntemleri boyama ve eloksaldır ve çoğu zaman yeterli korozyon koruması sağlamak için birkaç yöntem kullanılır. Ayrıca, korozyon direncini sağlamak için metal bileşenlerin tasarımlarının dikkatli bir şekilde yapılması çok önemlidir [14].

4.1 Anodik Oksidasyon Prosesi

Anodik oksidasyon, elektrik alan yardımıyla oksijen ve metal iyonlarının difüzyonu ile anot yüzeyinde oksit filmin oluşmasına neden olan elektroliz reaksiyonlarına denir [30].

Bu proses anot, katot, uygun bir elektrolit ve güç kaynağından oluşan bir devre içerisinde gerçekleşmektedir. Oksitlenecek metal parçası, anot kısma, katot ise indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği negatif kısma yerleştirilir. Anot ve katot arasında bir gerilim uygulandığı zaman, anotta elektronlar metalden elektrolite doğru hareket eder. Bu elektronların hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girmesiyle katotta hidrojen gazı oluşmaktadır. Elektrolitteki iyonların anottaki metalle reaksiyona girmesiyle oksidasyon reaksiyonları sonucunda metal oksitler oluşur [31].

İlk defa alüminyum için uygulanan anodik oksidasyon işlemi, valf metaller olarak bilinen titanyum (Ti), tantal (Ta), volfram (W), vanadyum (V) zirkonyum (Zr), niyobyum (Nb) ve hafniyum (Hf) gibi birçok metale uygulanmaktadır [32]. Bu metallerin, anodik oksidasyon koşullarına bağlı olarak, ince veya yoğun üniform kalınlıktaki oksit tabakasının büyümesi farklılık göstermektedir [33]. Anodik oksidasyon işlemi karbon çelikleri haricindeki pek çok metalin aşınma ve korozyon direncini iyileştirmektedir [34].

4.2 Titanyumun Anodik Oksidasyon İşlemi

Titanyum yüzeyinde anodik oksidasyon işlemiyle elde edilen oksit film, malzemenin korozyon ve aşınma direncini, biyouyumluluğunu ve yüzey pürüzlülüğünü iyileştirmektedir [35]. Uzay ve uçak endüstrisinde özellikle yapılmasının amacı, çok iyi yapışma özelliği gösteren bir yüzey geliştirmektir [4].

Titanyum oksit oluşumu aşağıdaki kimyasal reaksiyonlara göre gerçekleşir [36]:



Anottaki oksidasyon işlemi sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle özetlenebilir [37]:

Titanyum ve titanyum dioksit arayüzeyinde



Titanyum dioksit ile elektrolit arayüzeyinde



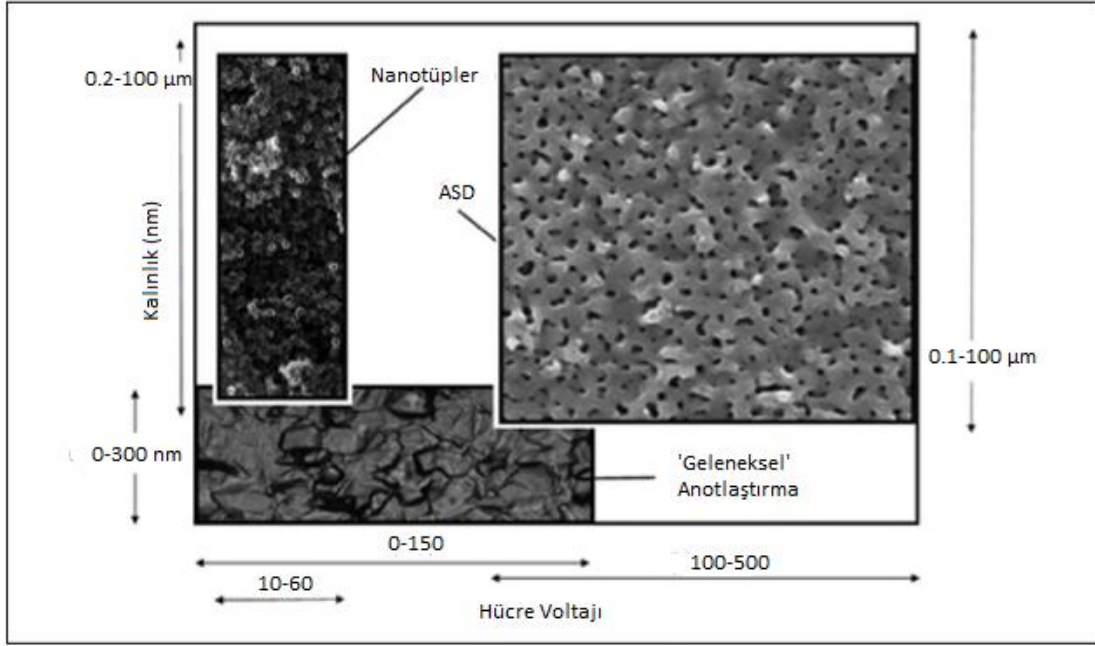
Titanyum/titanyum dioksit arayüzeyinde ve titanyum dioksit/elektrolit arayüzeyinde



Oksidin büyümesi sırasında gerçekleşen redüklenme ve oksidasyon reaksiyonları sonucunda titanyum ve oksijen iyonları oluşur. Titanyum iyonları oluşan elektrik alan ile metalden oksit filme doğru hareket eder ve oksit elektrolit arayüzeyinde oksijen iyonlarının reaksiyona girmesiyle oksit oluşumu ve gelişimi sağlanır. Titanyum oksit, titanyum ve titanyum oksit tabakası arayüzeyinde de oluşmaktadır. Elektrik alan yardımıyla, elektrolitteki oksijen iyonları, titanyum oksit tabakadan titanyuma doğru hareket ederek burada titanyum iyonlarıyla reaksiyona girer.

Böylece titanyum/titanyum oksit arayüzeyinde, titanyum oksit oluşumu gerçekleşir [36].

Şekil 4.1' de, uygulanan hücre voltajına göre elde edilen olası sonuçlar gösterilmektedir. Genel olarak, oksit kalınlığı, uygulanan hücre voltajıyla artış göstermektedir. Ayrıca elektrolitik çözeltinin bileşimine bağlı olarak birkaç olası morfoloji üretilebilir [38].



Şekil 4.1 Uygulanan voltajın fonksiyonu olarak oksit değişimi şeması [38]

Oluşan oksidin özelliklerine göre üç temel anodik oksidasyon işlemi tanımlanabilir:

- Geleneksel olarak adlandırılan anodizasyon işleminde; oksit, kalınlığı birkaç yüz nanometreye kadar çıkan kompakt bir tabakadan oluşmaktadır ve genellikle metal yüzeyde bir renklenme oluşmaktadır [39].
- Anodik Kıvılcımla Biriktirme (ASD), Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO), Mikroark Oksidasyon (MAO) gibi yüksek gerilim değerlerinde yapılan, oksit tabakanın daha da kalınlaşmasını ve kristalleşmesini sağlayan yöntemler [40].
- Florür içeren elektrolitlerde titanyum dioksit nanotüpleri şeklinde gözenekli, nanoyapılı oksitlerin oluşumu [41].

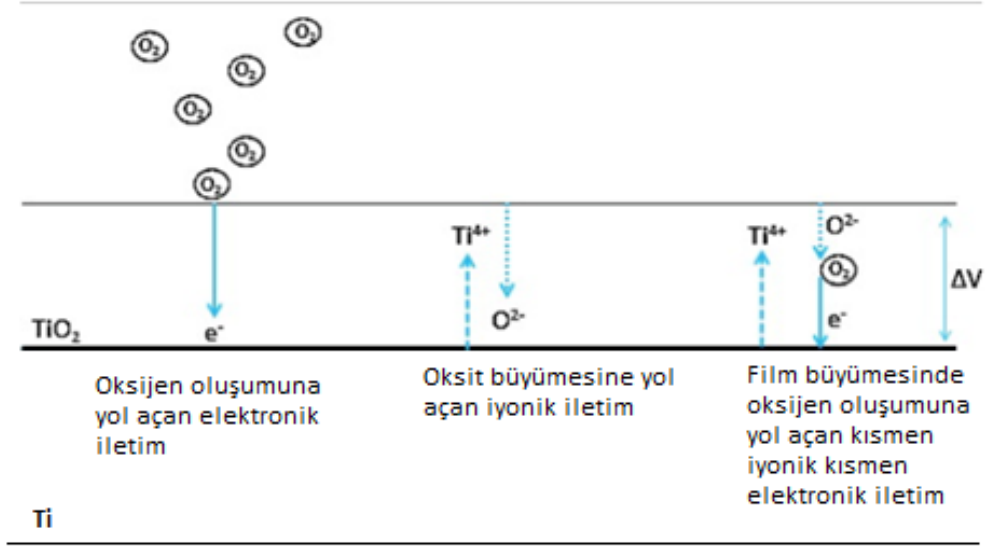
Anodik oksidasyonla TiO_2 üretimi, diğer yöntemlerle kıyaslandığında nispeten hızlı ve ucuz olduğu için daha çok tercih edilmektedir. Kullanılan elektrolit çözeltisine

bağlı olarak, farklı film türleri elde edilebilir. Örneğin, florür iyonları kullanılmadığında bariyer tipi oksitler elde edilirken, bu iyonların varlığında nanotüp şeklinde oksitler üretilir [42]. Nanotüpler iyi sıralı bir düzene, yüksek yüzey alanına ve en- boy oranına sahiptir. Bu nedenle güneş enerjisi dönüşümü, fotoelektroliz ve fotokataliz uygulamaları için istenen morfolojiye sahiptir [43].

Titanyum yüzeyindeki nanotüp büyümesi, alüminyumdaki gözenekli oksit büyümesine kıyasla benzerlikler ve farklılıklar gösterir. Alüminyum yüzeyinde oluşan gözenekli alümina filmlerine benzer şekilde, titanyumdaki nanotüp filmlerin gözenek çapı ve bariyer tabakası kalınlığı uygulanan potansiyel ile doğru orantılı iken, nanotüp uzunluğu geçen yükü orantılıdır [43].

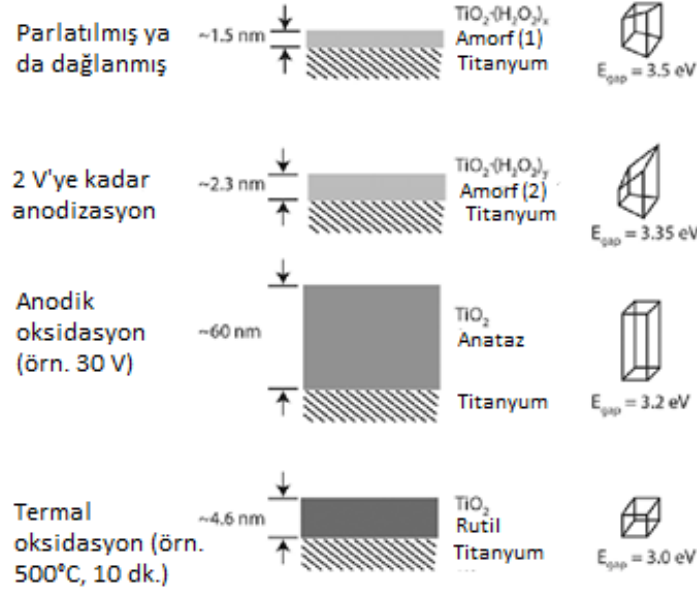
Alüminyumdan farklı olarak, asidik veya alkali koşullar, titanyum üzerinde gözenekli/ nanotüp şeklindeki bir büyümeyi teşvik etmek için yeterli değildir. Bu yapı, elektrolitte sadece florür (bazen klorür) iyonlarının varlığında elde edilebilir. Elektrolit türlerinde genellikle görülen durumların aksine, florür iyonları bariyer tabakası boyunca oksijen iyonlarından daha hızlı içe doğru göç eder ve metal- oksit arayüzünde florür bakımından zengin bir tabaka oluşturur [43].

Alüminyumdaki gözenekli oksit büyümesi ile titanyumdaki nanotüp büyümesi arasındaki diğer önemli bir fark, büyüyen oksidin elektriksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Büyüme sırasında, oluşan elektrik alan Şekil 4.2' de görüldüğü üzere iyonik göç (oksijen iyonları metale doğru göç eder ve metal iyonları elektrolite doğru göç eder) ve elektronik iletim olmak üzere iki mekanizmayı etkinleştirmektedir. İyonik göç ile oksit tabaka büyümektedir. Elektronik iletim, temel olarak oksit- çözelti arayüzeyinde oksijen oluşumuna neden olur ve oksidin kalınlaşmasına katkıda bulunmaz. İyonik göçün mümkün olduğu yüksek elektrik alanında, elektronik iletimle ilgili akım, alüminyum oksit (yalıtkan) için düşüktür ve titanyum oksit (yarı iletken) için nispeten yüksektir. İyonik göç ve elektronik iletim mekanizmalarının eş zamanlı aktivasyonu ile, büyüyen oksit içinde gaz oluşumu gerçekleşir. İçeriye göç eden oksijen iyonları elektronlarını kaybedebilir ve moleküler oksijene dönüşebilir [43].



Şekil 4.2 Titanyum oksit büyümesi sırasında yer alan iletim prosesinin şematik diyagramı [43]

Anodizasyon ile oluşturulan oksit filmler alt tabakaya göre farklılık gösterir. Örneğin, kromik asit içindeki oksidasyon, titanyum altlık üzerinde TiO₂ tabakası oluşumuna neden olurken, Ti6Al4V altlığında TiO₂ ve Al₂O₃ filmleri oluşturur [44]. Şekil 4.3' te farklı yüzey işlemleriyle oluşturulan titanyum oksit yapıları görülmektedir [45].



Şekil 4.3 Farklı yüzey işlemleriyle oluşturulan titanyum oksit yapılar [45]

4.3 Anodik Oksidasyon Metodları

Anodik oksidasyon işlemi farklı elektrolitik çözeltilerde, metal yüzeyinde oksit filmlerinin büyütülmesi amacıyla potansiyostatik, galvonostatik ya da potansiyodinamik olmak üzere üç farklı yöntemle uygulanabilir [46].

Potansiyostatik yöntemde anodik oksit filmin büyümesi, anoda sabit bir potansiyel değerin uygulanmasıyla gerçekleşmektedir. Galvonostatik olarak büyütülen oksidasyon işleminde ise elektrokimyasal hücreden sabit bir akımın geçmesi sağlanır. Potansiyodinamik olarak adlandırılan yöntemle anodik filmin büyümesinde ise, önceden belirlenen bir anot potansiyeli değerine ulaşıncaya kadar hücreden sabit akımın geçmesi sağlanır. Bu potansiyel değerine ulaşıldığında, anot belirlenen zaman aralığında bu değerde tutularak oksit filmin büyümesi sağlanır [46].

4.4 Anodik Oksidasyon İşlemini Etkileyen Parametreler

Altın haricindeki tüm metal yüzeylerinde atmosfere maruz kaldıklarında havada bulunan su buharı ile reaksiyonlarından kaynaklanan ince bir oksit veya hidroksit tabakası oluşmaktadır. Bu reaksiyon ürünleri bazı durumlarda yüzeyi koruyabilmektedir. Ancak bazı özel gereklilikleri karşılamak amacıyla çok daha kalın ve yoğun hale getirilebilirler. Uygulanan proses parametrelerinin bir fonksiyonu olarak oksit tabakasının renk, yoğunluk, kalınlık, yalıtım gibi karakteristik özellikleri belirlenebilir. Oksit özelliklerini en çok etkileyen parametreler ise elektrolit çözeltisi (reaktiflerin konsantrasyonu, pH ve sıcaklık), katot ve anot arasına uygulanan elektriksel potansiyel farkı ve potansiyel farkın bu değere ulaşmak için uygulanan akım yoğunluğudur.

Anodik oksidasyon işlemi sırasında elektrolitin oksit tabakasını çözmemesi veya oksit büyüme hızının çözünme hızından daha yüksek olması sağlanmalıdır. Titanyumun anodizasyonunda en yaygın kullanılan elektrolitler, sülfürik ve fosforik asitler, amonyum sülfat veya sodyum bikarbonat çözeltileri (ağırlıkça % 1-15), florür iyonları içeren çözeltilerdir.

Potansiyel fark ve akım yoğunluğu, istenilen oksit özelliklerine bağlı olarak birkaç volt ile 250 V arasında uygulanabilmektedir. Düşük potansiyel değerlerinde (1-130 V), rengi kalınlığın ve dolayısıyla uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak değişen, yaklaşık 3-100 nm kalınlığında pürüzsüz, amorf oksit yapıları elde edilmektedir. Yüksek akım yoğunluklarıyla birlikte yüksek potansiyel değerleri (100-250 V) anodik kıvılcım biriktirme yönteminde kullanılan parametrelerdir ve oksit tabakanın kalınlığının birkaç yüz mikrometre kalınlığa ulaşmasına yol açar. Bu oksit tabakasının yüzeyi camsı görünümdedir ve elektrik arklarının kurulması nedeniyle gözenekli yapıdadır. Bu arklar, taşıdıkları yüksek enerji yoğunluğu (10^4 A/cm^2) nedeniyle oluştukları yerde boşluklar bırakarak ve oksidi eriterek, önceden varolan oksidin zayıf bölgelerinden başlayıp tüm yüzeye yayılırlar. Bu esnada sıcaklık yaklaşık 8000 K' ye kadar çıkabilmektedir. Oksidin bölgesel olarak erimesi, elektrolitte bulunan iyonların oksit oluşumuna katılmasını sağlar, böylece kimyasal ve yapısal bileşim değişir [47].

Bu tez çalışmasında, iki farklı şekilde temin edilen saf Ti ve Ti6Al4V alaşımı olmak üzere üç grup numune kullanılmıştır. Birinci gruptaki saf Ti, cam altlık yüzeyinde manyetik alanda sıçratma yöntemi ile biriktirilmiştir. İkinci gruptaki saf Ti, % 99.7 saflığındaki cp- Ti' dir. Üçüncü grupta ise Ti6Al4V alaşımı vardır. Numunelerin önce % 3.5 NaCl ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltileri içindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Daha sonra 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde potansiyostatik yöntem kullanılarak anodik oksidasyon ile yüzeylerde oksit büyütülmüştür. Farklı gerilim değerlerinde ve sürelerde oluşturulan oksit filmlerin yapısı, koruyucu özellikleri ve bileşimi karakterize edilmiş, saf Ti yüzeyinde oluşan oksit filmlerin yapısına altlık yapısının etkisi incelenmiştir.

5.1 Deneylerde Kullanılan Numuneler

Deneylerde saf Ti ile Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Saf Ti, manyetik alanda sıçratma yöntemi ile cam numune üzerinde yaklaşık 500 nm kalınlığında biriktirilmiş ince film ve cp- Ti şeklinde kullanılmıştır. İnce film saf Ti ve cp- Ti numunelerin hazırlanması Bölüm 5.3.2' de verilecektir. Ti6Al4V alaşımı yurt içi bir firmadan, cp- Ti ise yurt dışından temin edilmiştir. Şekil 5.1' de numunelerin görüntüleri verilmiştir.



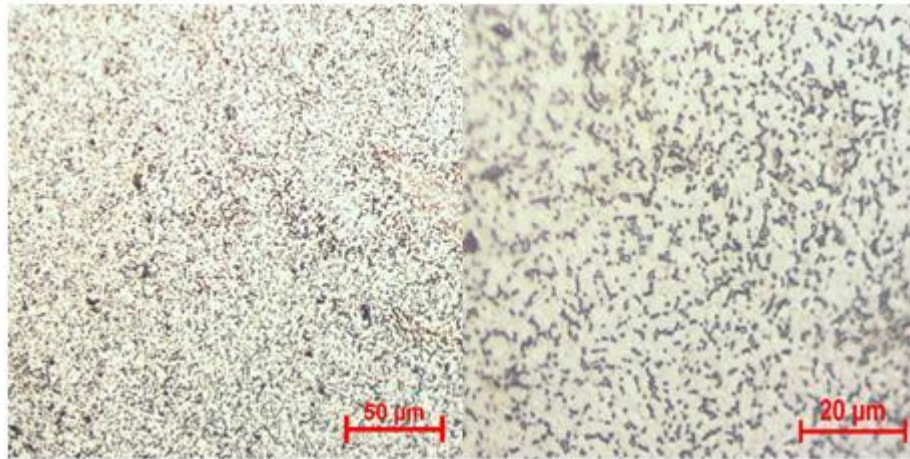
Şekil 5.1 Deneylerde kullanılan a) ince film titanyum, b) saf titanyum ve c) Ti6Al4V alaşımı numuneler

Saf Ti, firmadan % 99.7 saflığında olacak şekilde alınmıştır. Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi ise, Tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1 Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi (%)

| Ti | Al | V | Fe | Ni | Diğerleri |
|-------|-------|------|-------|-------|-----------|
| 89.60 | 6.045 | 4.07 | 0.153 | 0.011 | 0.121 |

Ti6Al4V alaşımı ve cp- Ti' nin mikroyapı incelemeleri için Bölüm 5.3.1' de verilecek olan numune hazırlama işlemleri kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımının dağlama sonrası mikroyapı görüntüsü Şekil 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.2 Ti6Al4V alaşımının mikroyapı görüntüsü

5.2 Deneylerde Kullanılan Çözeltiler

Saf Ti ve Ti6Al4V alaşımının elektrokimyasal karakterizasyon ve oksit büyütme işlemleri, % 3.5 NaCl ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde yapılmıştır.

% 3.5 NaCl çözeltisi hazırlamak amacıyla, 35 g NaCl hassas terazide tartılarak, içinde 1 litre saf su bulunan behere ilave edilmiştir. Manyetik karıştırılarak çözelti hazır hale getirilmiştir.

0.5 M H₂SO₄ çözeltisi hazırlamak amacıyla, % 99.7' lik H₂SO₄ çözeltisinden 27 mililitre alınarak 1 litreye tamamlayacak şekilde saf su ile karıştırılmıştır.

5.3 Deneylerde Kullanılan Yöntemler

5.3.1 Metalografik Numune Hazırlığı

Ti6Al4V alaşımı ve cp- Ti' nin gerek mikroyapı incelemeleri ve gerekse deneye hazırlanması için numune yüzeylerinin zımparalanması ve parlatılması işlemleri kullanılmış, mikroyapı görüntüsü yüzeyler dağlandıktan sonra alınmıştır. İnce film Ti' ye herhangi bir işlem yapılmamış, sadece yüzeyi yıkandıktan sonra kullanılmıştır.

150x150 mm boyutlarında temin edilen levha şeklindeki cp- Ti, tel erozyon ile kesme işleminden sonra sırasıyla 320 numaralı SiC zımpara ve Struers marka Md-Largo aşındırıcı diske bir miktar DiaPro Allegro süspansiyonu ilave edilerek zımparalanmıştır. Ardından Struers marka Tegramin-30 model cihazda, MD-Chem parlatma çuhasında, 0.04 µm kolloidal silika ile 10 dakika parlatma yapılmıştır. % 5 HNO₃, % 10 HF ve % 85 saf su karışımından oluşan titanyum dağlama ayırıcı ile dağlanmıştır.

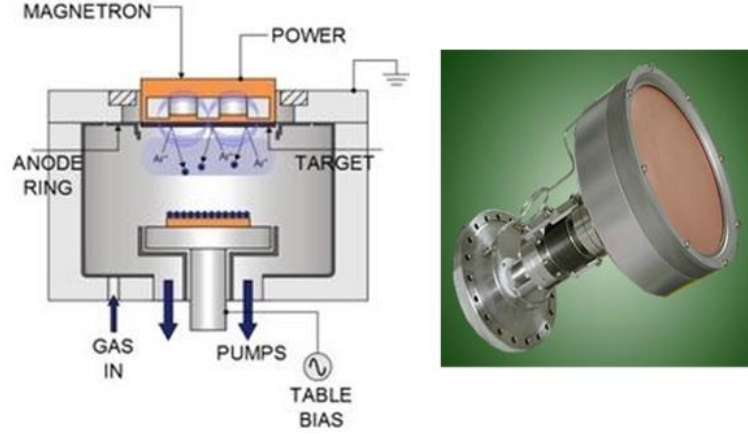
Ti6Al4V alaşımı 18 mm çapındaki çubuklardan 2 mm kalınlığında kesilmiş, numuneler 180- 2500 numara arasındaki SiC zımparalarla zımparalanmış, daha sonra sırasıyla 3 ve 1 mikron elmas pasta ile parlatılmıştır. Yüzeyde kalan son çizikleri gidermek amacıyla Struers marka, MD-Chem parlatma çuhasında, 0.04 µm kolloidal silika ile 5 dakika parlatma yapılmıştır. % 5 HNO₃, % 10 HF ve % 85 saf su karışımından oluşan titanyum dağlama ayırıcı ile dağlanmıştır.



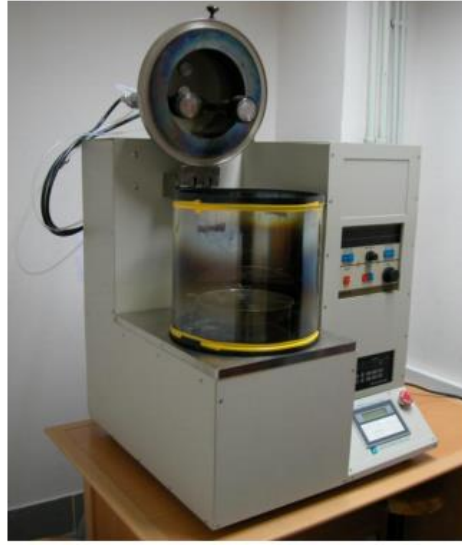
Şekil 5.3 Metalografik numune hazırlamada kullanılan a) hassas kesme, b) zımpara ve c) parlatma cihazları

5.3.2 Deney için Numune Hazırlama

İnce film Ti numuneler, DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile hazırlanmıştır. Manyetik alan etkisindeki hedefin plazma ortamında buharlaştırılması ve buharların altlık üzerinde birikmesi esasına dayanan yöntemin detayı Şekil 5.4' te verilmiş olup, biriktirme işlemleri Nanomaster NSC 2000 sisteminde (Şekil 5.5) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4 Manyetik alanda sıçratma yönteminin iç düzeni ve hedefin üzerine yerleştirildiği düzenek



Şekil 5.5 Nanomaster NSC 2000 manyetik alanda sıçratma sistemi

Altlık olarak 75×25 mm boyutundaki cam lamlar alınmış, ultrasonik olarak temizlendikten sonra numune tutucusuna yerleştirilmiştir. Saf Ti hedef, 0.6 Pa Ar basıncı altında ve 400 watt ile buharlaştırılarak cam altlık yüzeyine birikmesi sağlanmıştır. Koşullar, 500 nm Ti birikecek şekilde ayarlanmıştır.

Biriktirilen numuneler, desikatörde bekletilmiş, deney numuneleri cam parçanın belli boyutlarda kesilmesi sonucu kullanılmıştır. Numune boyutları yaklaşık olarak, 15×15 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Saf su ve etil alkol ile yıkandıktan sonra kurutulan numuneler, 1 cm² yüzey alanı açıkta kalacak şekilde silikon ile kaplanmıştır.

Ti6Al4V alaşımı ve cp- Ti numuneler ise metalografik numune hazırlamada anlatıldığı gibi hazırlanmış, dağlanmadan kullanılmıştır.

5.3.3 Elektrokimyasal Deneylerin Yapılması

Elektrokimyasal karakterizasyon deneylerinde, ince film saf Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımının % 3.5 NaCl ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltileri içindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

Her deney başlangıcında yüzey koşullarının aynı olması için yüzeyinde oksit olmayan numunelerle çalışılmak hedeflenmiştir. Bunun için numunelerin yüzeyinde oluşan doğal oksidi kaldırmak için her numuneye kondüsyonlama işlemi uygulanmıştır. Kondüsyonlama işleminde, numunelere, belirtilen çözeltilerde -0.650 V' de 10 saniye süreyle gerilim uygulanmıştır. Açık devre potansiyelleri (OCP) ölçölmüş, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçömleri yapılmış ve polarizasyon eğrileri çizilmiştir.

Açık devre potansiyeli veya denge potansiyeli, çalışma elektrodunun hücreye herhangi bir akım uygulanmadığı durumda referans elektroda göre sahip olduğu potansiyeldir. İnce film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımlarının OCP ölçömleri, % 3.5 NaCl çözeltilisinde 30 saniye, ince film Ti' nin 0.5 M H₂SO₄ çözeltilisinde ise sabit bir denge potansiyeline ulaşmasına göre farklı sürelerde gerçekteştirilmiştir. Tüm OCP ölçömleri, 0.5 saniye periyot aralıkları ile yapılmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon, seçilen potansiyel aralığında devreden geçen akımı ölçerek yapılan bir yöntemdir. Potansiyodinamik deneyler için, akım sürekli izlenirken uygulanan potansiyel zamanla artar. Akım (veya akım yoğunluğu) potansiyele karşı çizilir.

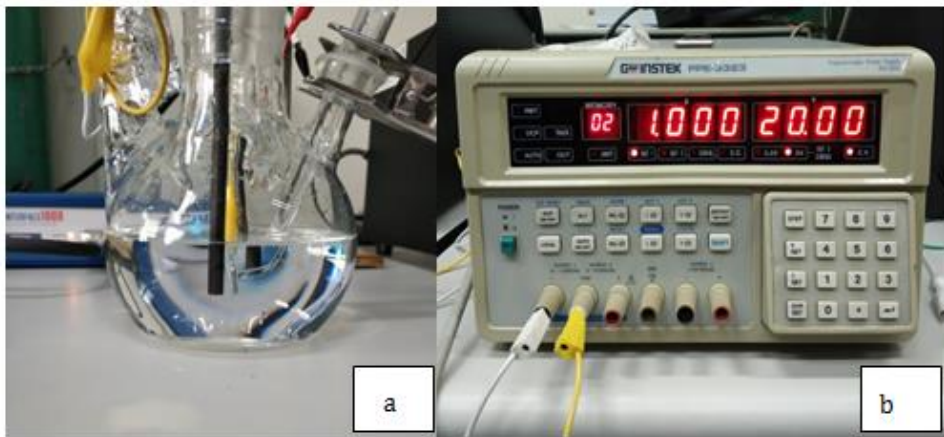
Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ile korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}), pasif akım yoğunluğu (I_{pas}), pasifleşme potansiyeli (E_{pas}) elde edilmektedir. Metalin korozyona uğradığı aktif bölge ve ortama dayanıklı olduğu pasif bölgeler bu eğriler yardımıyla görölmektedir. Referans elektroda göre gerçekteştirilen polarizasyon ölçömleri -0.700 V ile +1.000 V aralığında ve 2 mV/s tarama hızında yapılmıştır.

EIS, korozyon çalışmalarının yürütülmesinde kullanılan yeni bir karakterizasyon yöntemidir. Bu analiz, son derece düşük bir frekans bölgesinde, düşük genlikli sinüzoidal gerilim kullanılarak, sistemdeki polarizasyon direncinin ölçülmesine dayanmaktadır. Bu direnç ölçüsü daha sonra sistemin korozyon akım yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır [48]. Devreden geçen akım direncine bağlı olarak frekansta meydana gelen değişimler ölçülmektedir.

Elektriksel empedans (Z), voltaj- zaman fonksiyonunda $E(t)$ ve buna bağlı olarak akım- zaman fonksiyonunda $I(t)$ meydana gelen değişimin oranı olarak tanımlanır [49].

Tüm EIS ölçümleri, 5 mV rms genliğinde, 10 mHz- 100 kHz frekans aralıklarında gerçekleştirilerek Nyquist eğrileri elde edilmiştir.

Çalışmamızda ince film Ti' nin elektrokimyasal karakterizasyonu ve anodik oksidasyon işlemleri, 3 elektrot tekniği ile potansiyostat sisteminde (Gamry/Interface-1000) yapılmıştır. Karşıt elektrot olarak grafit çubuklar, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) ve çalışma elektrodu olarak Ti numuneler hücreye yerleştirilmiştir. Deneylerin gerçekleştirildiği hücre resmi Şekil 5.6a' da görülmektedir. Ti6Al4V alaşımının anodik oksidasyon işlemi ise, direncinin yüksek olmasından ötürü, daha yüksek gerilim değerlerine çıkılabilen GW INSTEK PPE-3323 marka DC güç kaynağında (Şekil 5.6b) iki elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6 a) Elektrokimyasal hücre b) GW INSTEK güç kaynağı

5.3.4 Anodik Oksidasyon

İnce film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde potansiyostatik koşullarda oksit film büyütülmüştür.

İnce film Ti yüzeyinde oksit oluşturma ve büyütme işlemleri, +0.700, +1, +1.5, +2 V değerlerinde 500 saniye boyunca ve +0.700 V 'de 250, 500, 750, 1000 ve 1250 saniye boyunca gerçekleştirilmiştir. Tüm anodizasyon deneyleri 0.5 saniye periyotlarla, referans elektroda göre gerçekleştirilmiştir.

Cp- Ti yüzeyindeki oksit büyütme ise, +0.700 V değerinde 250, 500, 750, 1000 ve 1250 saniye boyunca gerçekleştirilmiştir.

Ti6Al4V alaşımının anodik oksidasyonu ise, doğru akım güç kaynağı kullanılarak 20 V gerilim değerinde, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde 1, 5 ve 10 dakika sürede gerçekleştirilmiştir.

Numunelere anodik oksidasyon işlemi uygulandıktan sonra EIS ölçümleri alınmış ve OCP ölçülmüştür.

5.3.5 Karakterizasyon Yöntemleri

Deneylerde; ters metal mikroskobu, XRD ve AFM analizleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. AFM ile yüzeyin fiziksel özellikleri ve topografisi gözlemlenmiştir. XRD ile oksit yapıda oluşan fazlar belirlenmiştir.

Ters Metal Mikroskobu:

Saf Ti ve Ti6Al4V alaşımının mikroyapılarını gözlemlemek amacıyla Şekil 5.7' deki Nikon Eclipse MA100 marka Ters Metal Mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 5.7 Ters metal mikroskobu

X- Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD):

Biriktirme sonrası ince filme ait fazlar ve anodik filmlerin yapısı Şekil 5.8' de gösterilen PANalytical X'Pert PRO' marka XRD cihazında karakterize edilmiştir. Analiz çalışması, Cu K- alfa radyasyonunda, 2 teta açısında, 45 kV gerilim ve 40 mA akım, 1°/dakikalık tarama hızında 18-100° tarama aralığında yürütülmüştür.



Şekil 5.8 Poli-kristal XRD cihazı

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM):

İnce film Ti ve cp- Ti' nin anodik oksidasyon öncesi ve sonrası yüzey topografisini gözlemlemek amacıyla Şekil 5.9' daki Shimadzu SPM-9600 marka AFM cihazı

kullanılmıştır. AFM analizleri temassız yöntemle, $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ tarama aralığında yapılmıştır. Tarama hızı 1 Hz olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.9 Atomik kuvvet mikroskobu

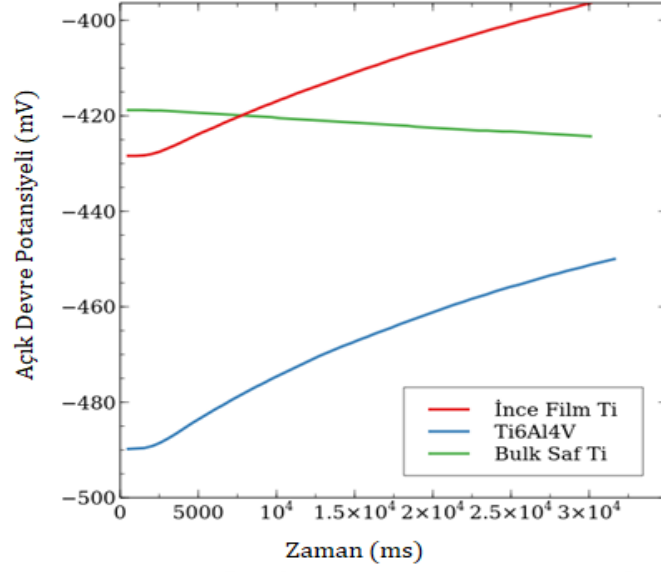
5.4 Deney Sonuçları

5.4.1 Elektrokimyasal Karakterizasyon Deney Sonuçları

5.4.1.1 % 3.5 NaCl Çözeltisi

Açık Devre Potansiyeli (OCP)

Şekil 5.10' da ince film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımına ait OCP eğrileri görülmektedir.

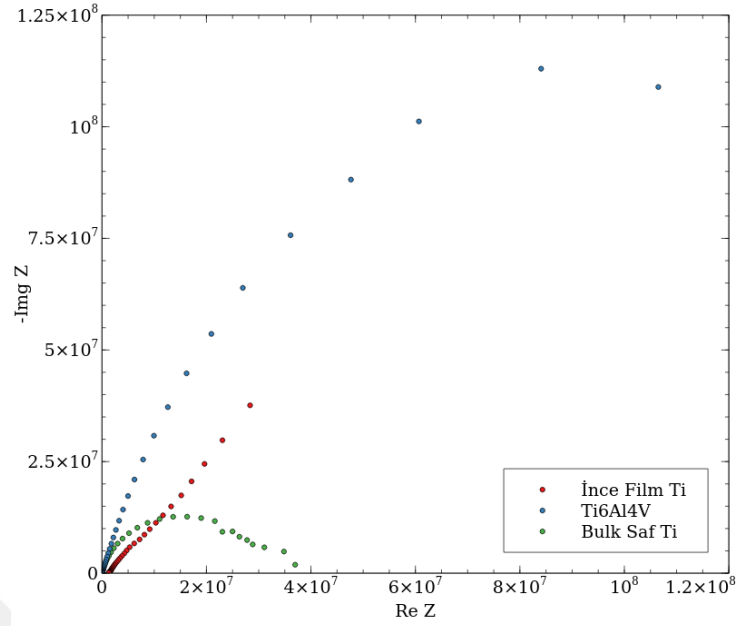


Şekil 5.10 İnce film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımının % 3.5 NaCl çözeltisindeki OCP davranışının zamanla değişimi

İnce film titanyumun 30 saniye sonunda % 3.5 NaCl çözeltisi içindeki gerilim değeri -0.396 V, cp- Ti' nin -0.424 V ve Ti6Al4V alaşımının ise -0.450 V olarak elde edilmiştir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

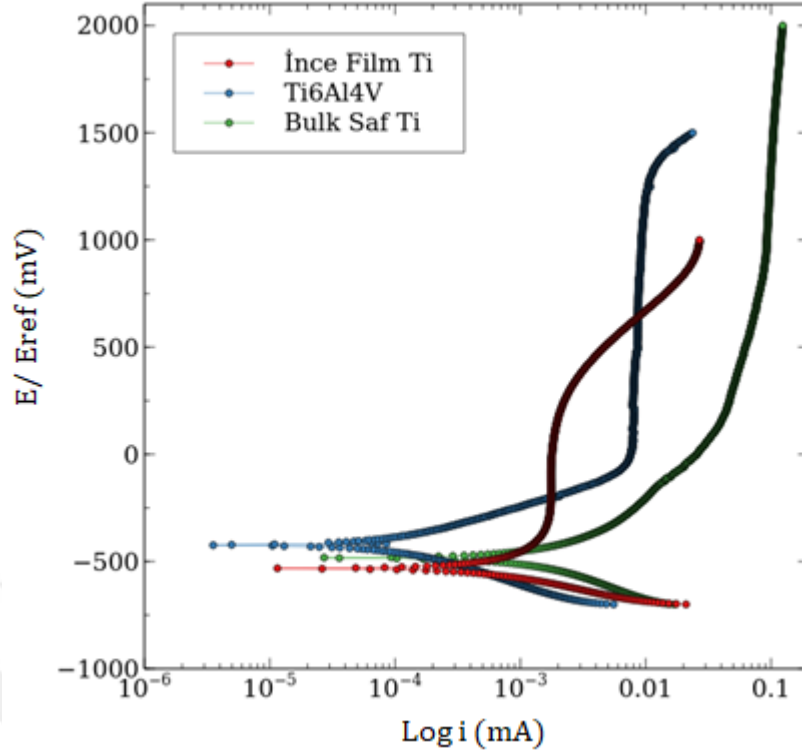
Şekil 5.11' de EIS ölçümlerinden elde edilen, ince film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımının % 3.5 NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrileri görülmektedir.



Şekil 5.11 İnce film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımının % 3.5 NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrileri

Potansiyodinamik Polarizasyon

Şekil 5.12' de % 3.5 NaCl çözeltisindeki ince film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımına ait polarizasyon eğrileri görülmektedir. Eğriler incelendiğinde, Ti6Al4V alaşımının +0.029 V' de pasifleştiği, pasifleşmenin yaklaşık +1.250 V' ye kadar devam ettiği görülmektedir. İnce film Ti de NaCl çözeltisinde pasifleşmiş ancak bu pasifleşme daha dar bir bölgede meydana gelmiştir. cp- Ti ise diğerlerine göre daha yüksek akım yoğunluğunda pasifleşmiştir. Polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}), pasif akım yoğunluğu (I_{pas}), pasifleşme potansiyeli (E_{pas}) değerleri Tablo 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.12 İnce film titanyum, cp- Titanyum ve Ti6Al4V alaşımının % 3,5 NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri

Tablo 5.2 % 3.5 NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerler

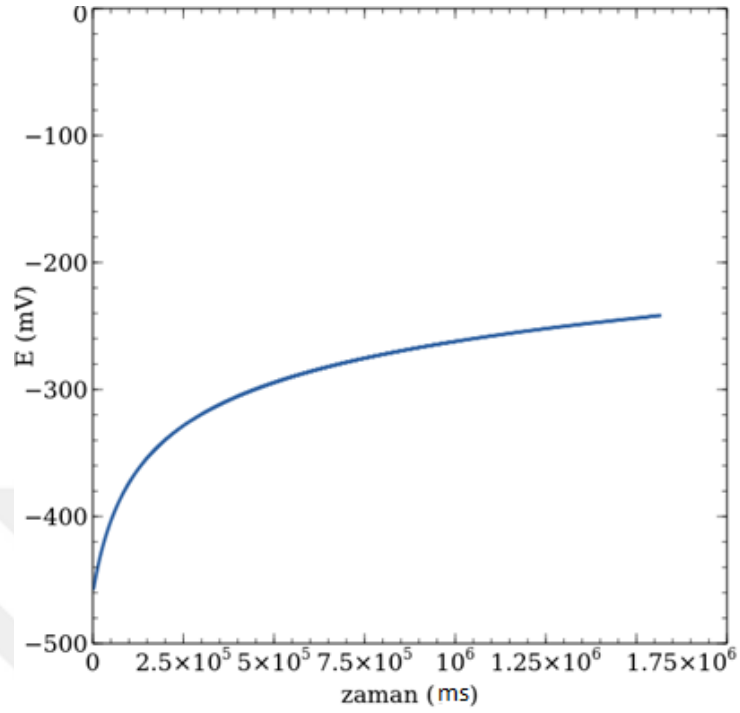
| | \dot{I}_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | E_{kor} (V) | \dot{I}_{pas} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | E_{pas} (V) |
|--------------|-----------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------|---------------|
| İnce film Ti | 0.384 | -0.547 | 1.76 | -0.278 |
| cp- Ti | 0.649 | -0.486 | 91.68 | 0.900 |
| Ti6Al4V | 0.058 | -0.430 | 49.72 | 0.029 |

5.4.1.2 0.5 M H₂SO₄ Çözeltisi

Açık Devre Potansiyeli (OCP)

Üç grup numunenin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. EIS ölçümleri alınarak, polarizasyon eğrileri çizilmiştir.

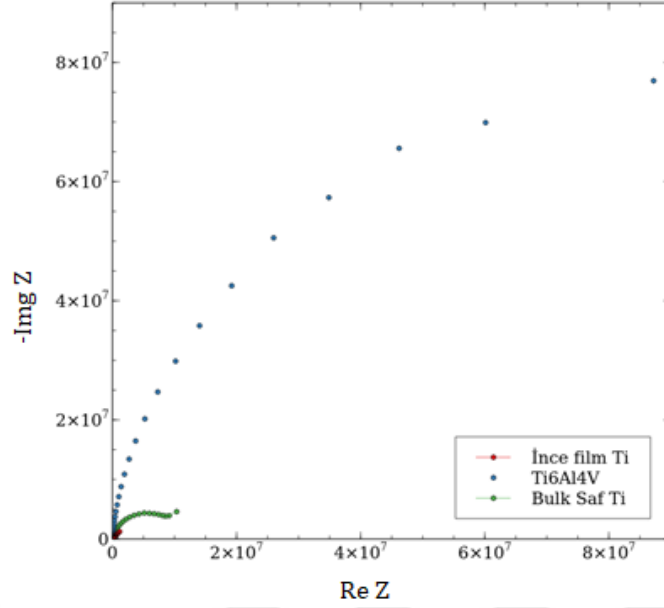
Şekil 5.13’ te ince film Ti’ nin, kondüsyonlama işleminden sonra gerçekleştirilen açık devre potansiyelinin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 5.13 İnce film titanyumunun 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki OCP davranışının zamanla değişimi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Şekil 5.14’ te ince film titanyum, cp- Ti ve Ti6Al4V’ ye ait 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki Nyquist eğrileri görülmektedir.

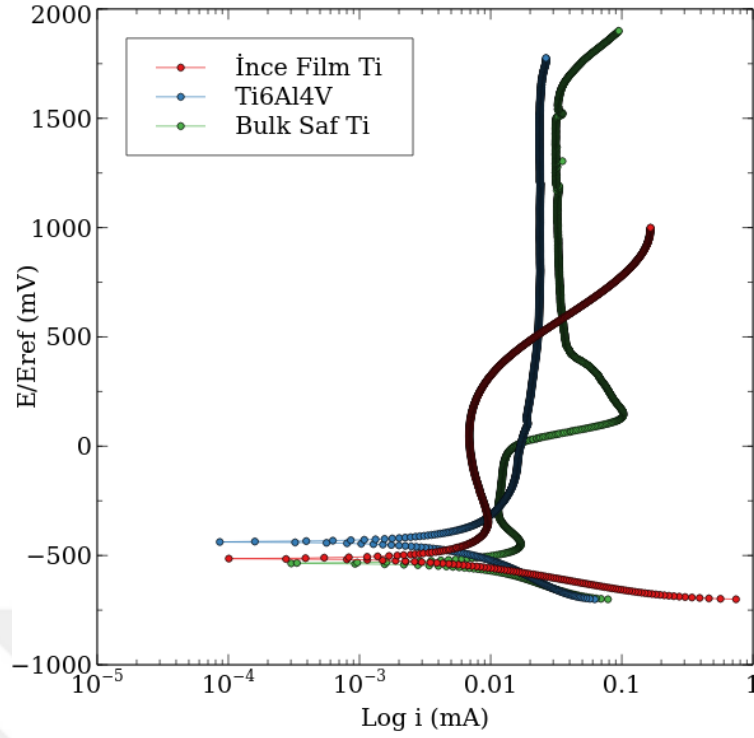


Şekil 5.14 İnce film titanyum, Ti6Al4V ve cp- Ti' nin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisindeki Nyquist eğrisi

Potansiyodinamik Polarizasyon

İnce film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımının elektrokimyasal karakterizasyonunda 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki polarizasyon eğrileri çizilmiştir (Şekil 5.15). Polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}), pasif akım yoğunluğu (I_{pas}), pasifleşme potansiyeli (E_{pas}) değerleri Tablo 5.3' te verilmiştir.

Eğriler incelendiğinde, ince film Ti' nin çok kısa bir potansiyel aralığında pasifleştiği görülmektedir. cp- Ti ve Ti6Al4V alaşımı ise daha geniş bir potansiyel aralığında pasifleşme göstermiştir. Özellikle cp- Ti, çok düşük bir potansiyel değerinde (-0.279 V) pasifleşmiş ve pasifleşme, yaklaşık +1.750 V' ye kadar devam etmiştir. Ti6Al4V alaşımı ise yaklaşık -0.108 V' de pasifleştiği ve pasifleşmenin +1.800 V' ye kadar devam ettiği görülmektedir.



Şekil 5.15 İnce film titanyum, Ti6Al4V alaşımı ve cp- Ti' nin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki anodik ve katodik polarizasyon eğrisi

Gerek saf titanyumlar ve gerekse Ti6Al4V alaşımının farklı pasifleşme davranışı göstermesi, yüzeylerinde, H₂SO₄ çözeltisinde meydana gelen oksidin farklı yapıda olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.3 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerler

| | \dot{I}_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | E_{kor} (v) | \dot{I}_{pas} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | E_{pas} (V) |
|--------------|-----------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------|---------------|
| İnce film Ti | 3.49 | -0.513 | 6.82 | 0.082 |
| cp- Ti | 6.08 | -0.540 | 11.38 | -0.279 |
| Ti6Al4V | 2.96 | -0.436 | 16.25 | -0.108 |

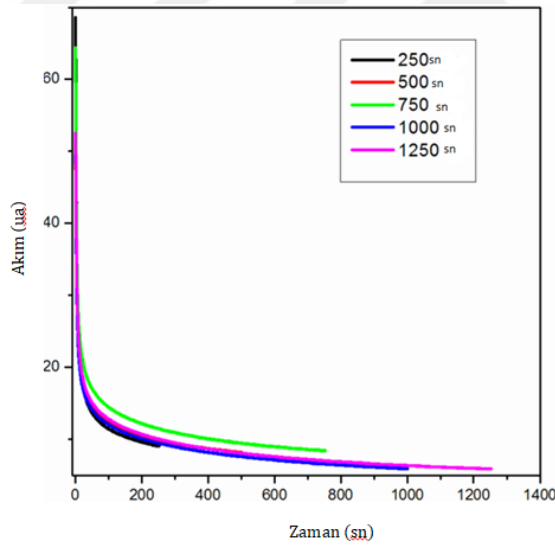
5.4.2 Anodik Oksidasyon ile Oksit Büyütme

Oksit büyütme, ince film Ti, cp- Ti ve Ti6Al4V numunelerinde potansiyostat sisteminde üç elektrot yöntemi ile başlanmış, ancak Ti6Al4V alaşımının direncinin

yüksek olması nedeniyle GW INSTEK PPE-3323 marka DC güç kaynağında iki elektrot sistemi ile devam edilmiştir.

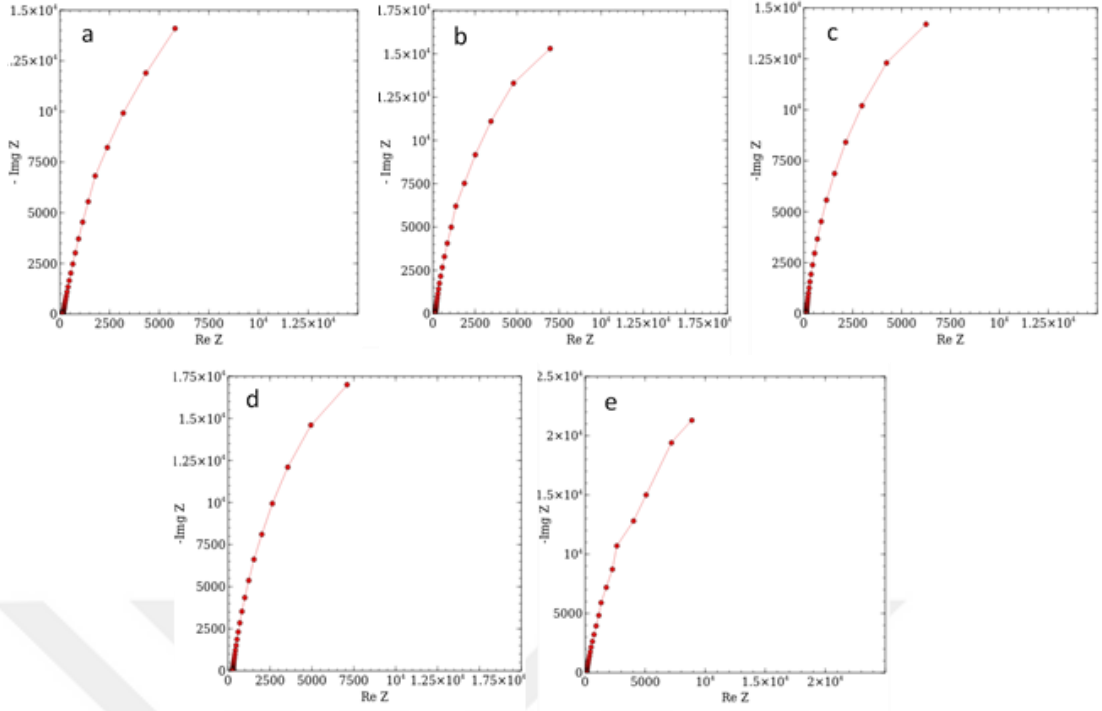
İnce film Ti numunelerin üç elektrot sisteminde anodik oksidasyonunda, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde anodik bölgede seçilen gerilim değerinde (+0.700 V); 250, 500, 750, 1000 ve 1250 saniye boyunca oksit oluşturulmuştur. Tüm anodizasyon deneyleri 0.5 saniye periyotlarla, referans elektroda göre gerçekleştirilmiştir. Oksit büyüme sırasında akım-zaman eğrileri çizilmiştir. Oksit büyüme sonrası EIS ölçümleri alınarak deney sonlandırılmıştır.

Şekil 5.16' da ince film Ti' nin anodizasyonunda farklı sürelerle ait akım- zaman eğrileri görülmektedir. Yang vd. [50] titanyum ile yaptıkları çalışmada, oksit filmin oluşmasıyla akımın hızla düşeceğini belirtmişlerdir. Eğride görüldüğü üzere, anodizasyon işleminde ilk bir kaç saniyede, yüzeyde bariyer tipi filmin oluşmasından ötürü akımda hızlı bir düşüş meydana gelerek akım sabitlemiştir.

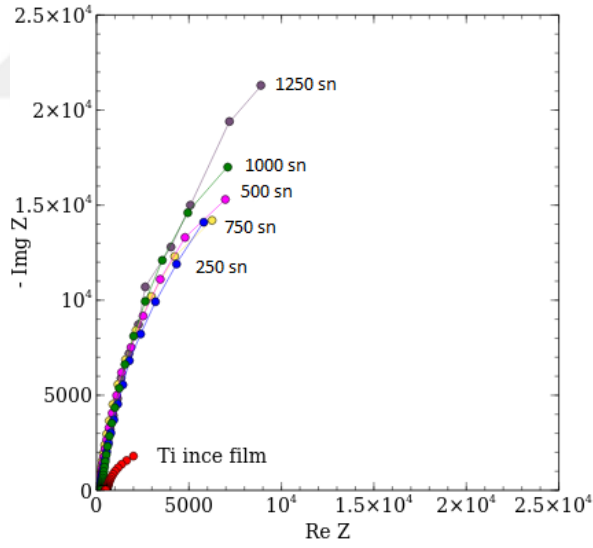


Şekil 5.16 İnce film titanyumun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de 250, 500, 750, 1000, 1250 saniye değerlerindeki akım- zaman eğrileri

Şekil 5.17' de ince film Ti yüzeyinde farklı anodizasyon sürelerinde oluşturulan titanyum oksitlerin Nyquist eğrileri ayrı ayrı görülmektedir. Şekil 5.18' de ise ince film Ti ve titanyum oksitlerin Nyquist eğrileri birlikte görülmektedir. Yüzeyde oluşan oksit filmler ile titanyumun direncinin arttığı gözlenmiştir. Nyquist yarım dairelerinin yarıçapının, artan anodizasyon süresi ile arttığı ve böylece oluşan oksit filmlerin zamana bağlı olarak kalınlaştığı şeklinde değerlendirilmektedir.



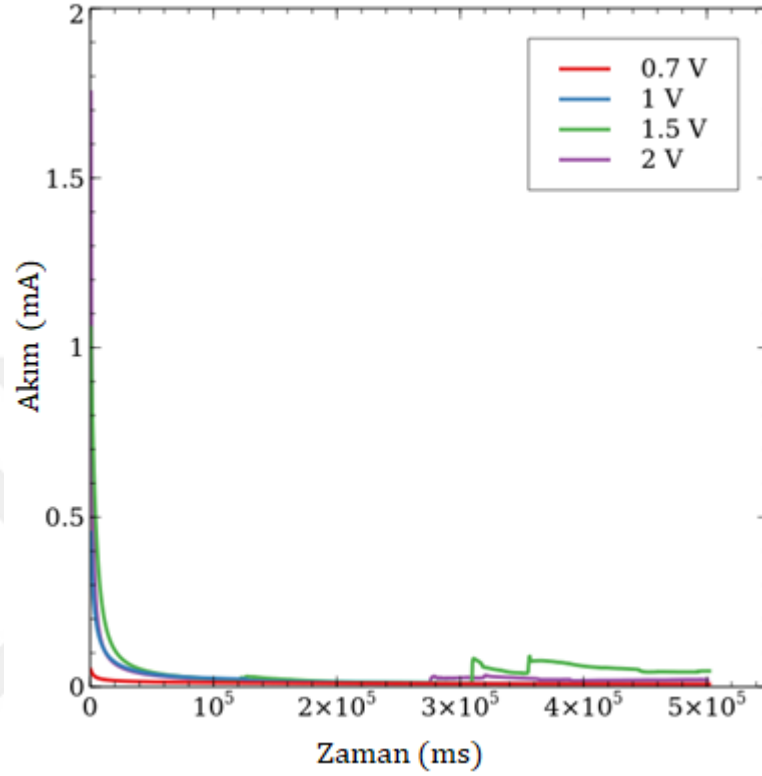
Şekil 5.17 Titanyum oksitlerin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de a)250 s, b)500 s, c)750 s, d)1000 s, e)1250 s değerindeki Nyquist eğrileri



Şekil 5.18 İnce film titanyum ve titanyum oksitlerin +0.700 V' de 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki farklı sürelerdeki Nyquist eğrisi

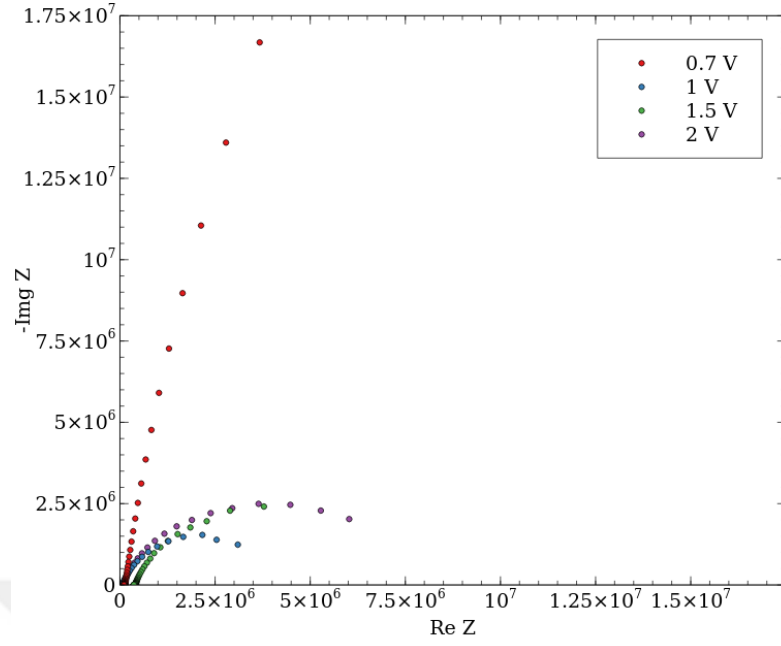
İnce film Ti yüzeyinde oksit büyütme, farklı bir koşul olarak, sabit zaman farklı potansiyel değerlerinde de yapılmış, oksit yapısına potansiyelin etkisi değerlendirilmiştir. Süre olarak 500 saniye seçilmiş, +0.700, +1, +1.5, +2 V değerlerinde anodik oksidasyonlar yapılmıştır. Tüm anodizasyon deneyleri 0.5

saniye periyotlarla, referans elektroda göre gerçekleştirilmiştir. Oksit büyüme sırasında akım-zaman eğrileri çizilmiştir. Oksit büyüme sonrası EIS ölçümleri alınarak deney sonlandırılmıştır. Şekil 5.19' da 500 saniyede gerçekleştirilen anodik oksidasyon işlemine ait akım- zaman eğrileri gösterilmektedir.



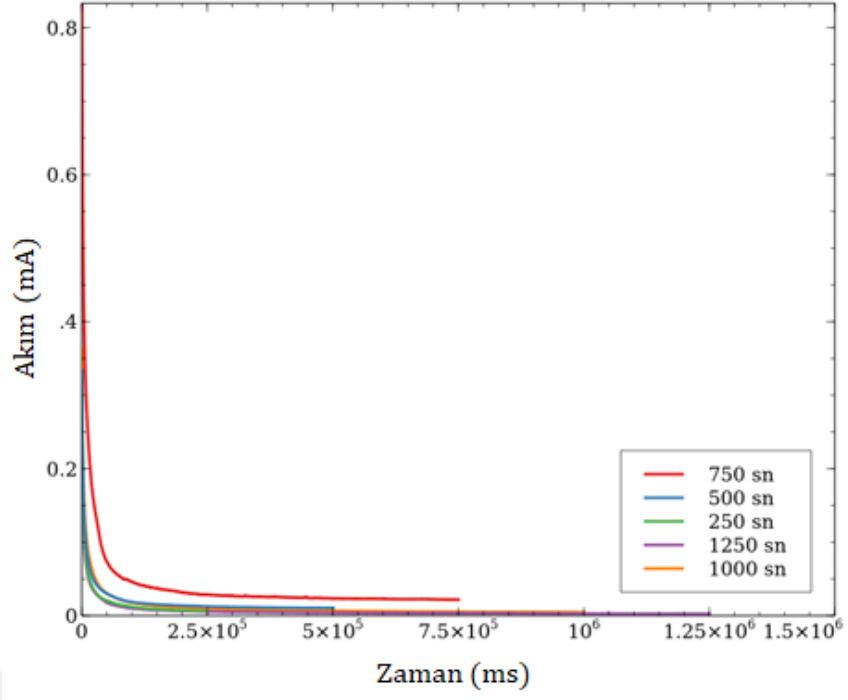
Şekil 5.19 İnce film titanyumun 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki +0.700, +1, +1.5, +2 V' de 500 sn süreyle gerçekleştirilen akım- zaman eğrileri

Şekil 5.20' de titanyum oksitlere ait Nyquist eğrileri gösterilmiştir. Nyquist yarım dairelerinin yarıçapının, artan anodizasyon gerilimi ile değiştiği görülmektedir.

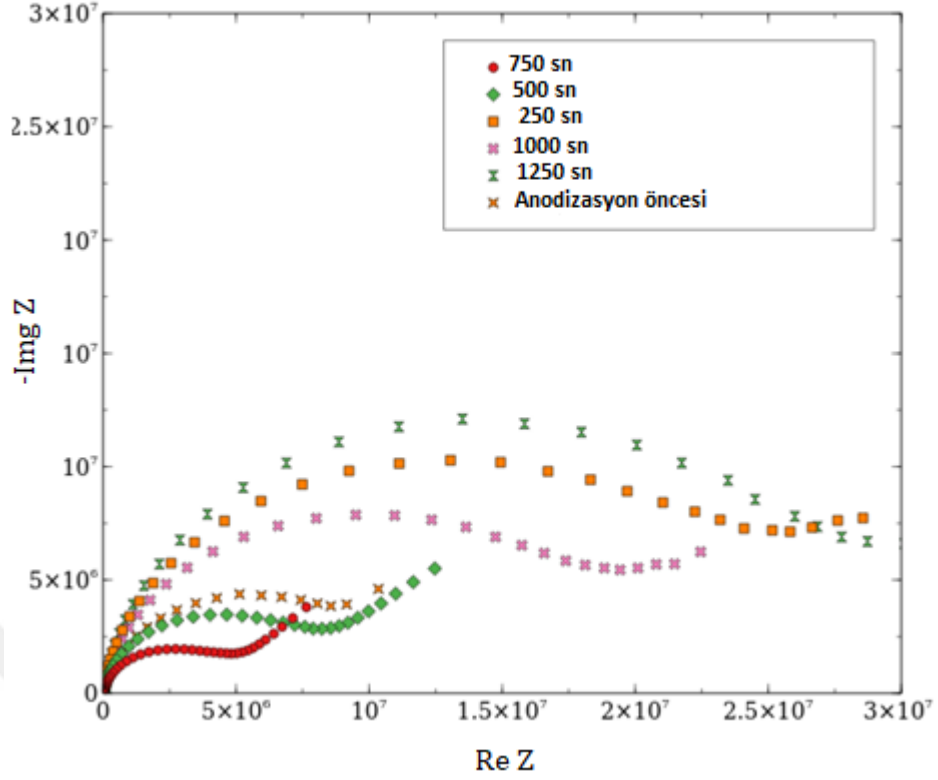


Şekil 5.20 Titanyum oksitlerin 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içindeki 500 sn süreyle farklı gerilim değerlerinde Nyquist eğrisi

Cp- Ti' nin anodizasyon işleminde kondüsyonlama sonrası, +0.700 V' de 250, 500, 750, 1000 ve 1250 saniye boyunca oksit oluşturulmuştur. Oksit büyüme sırasında akım- zaman eğrileri çizilmiştir. Oksit büyüme sonrası EIS ölçümleri alınarak deney sonlandırılmıştır. Şekil 5.21' de cp- Ti' nin anodizasyonunda farklı sürelerle ait akım- zaman eğrileri görülmektedir. Şekil 5.22' de titanyum ve titanyum oksitlere ait Nyquist eğrileri gösterilmiştir.



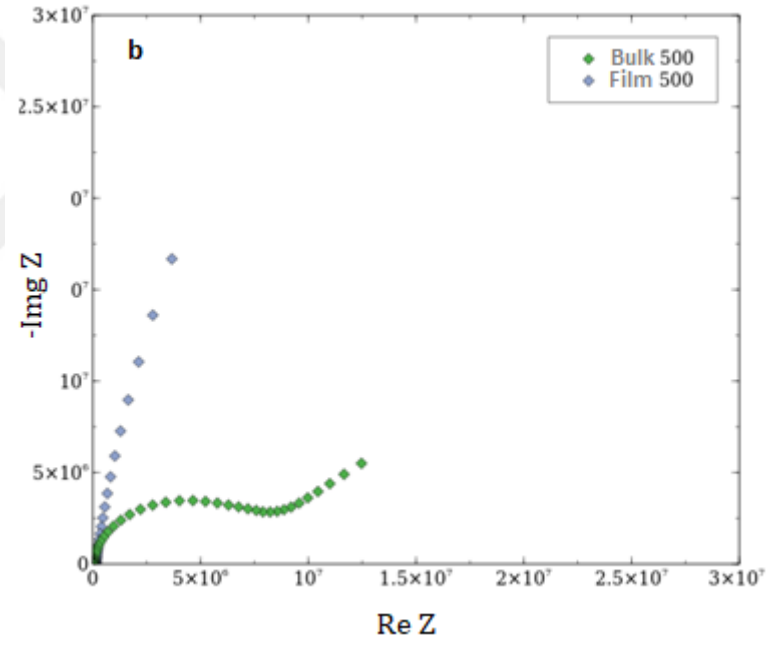
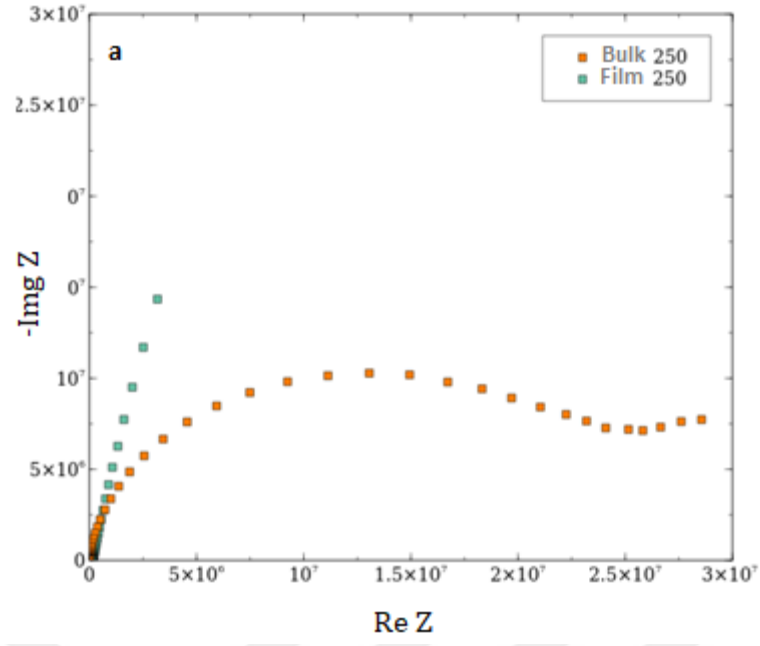
Şekil 5.21 cp- Titanyumun 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de 250, 500, 750, 1000, 1250 saniye değerlerindeki akım- zaman eğrileri



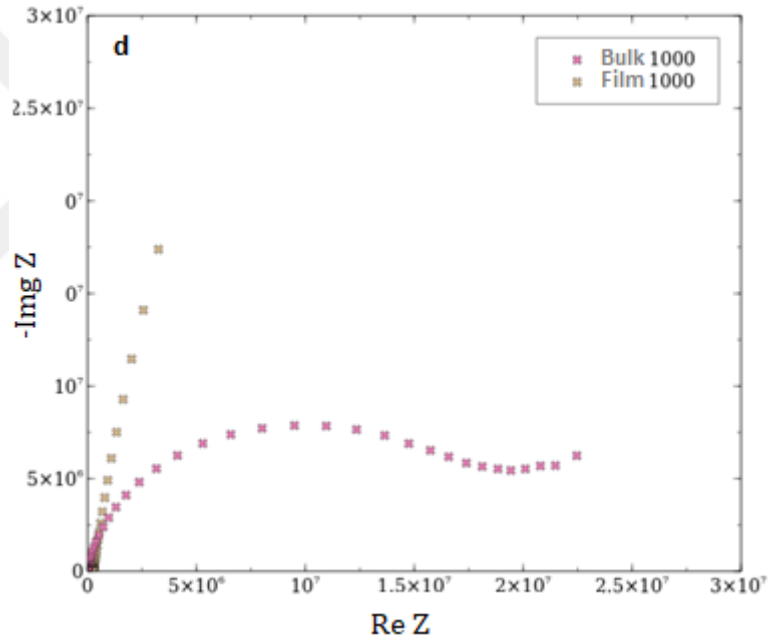
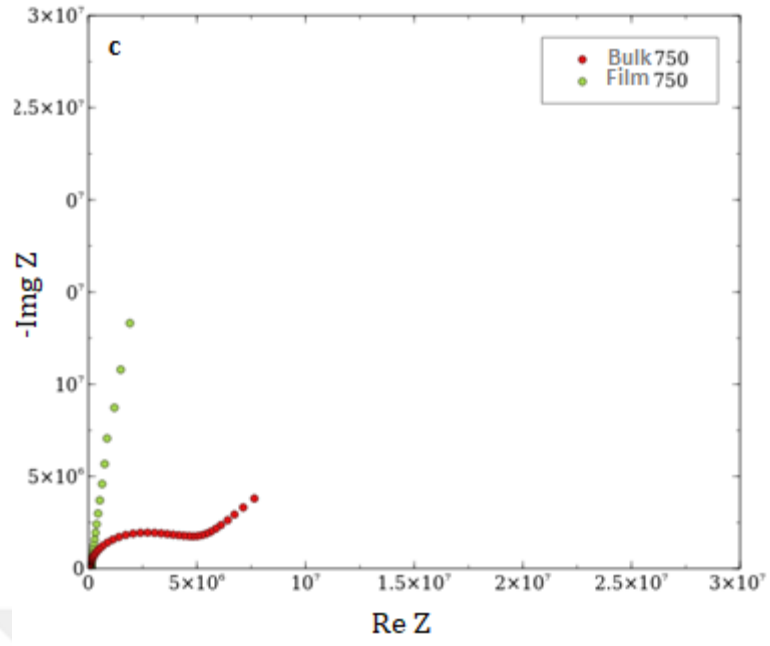
Şekil 5.22 cp- Titanyum ve titanyum oksitlerin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de farklı sürelerdeki Nyquist eğrisi

İnce film Ti ve cp- Ti yüzeyinde aynı koşullarda oluşan oksitlerin Nyquist eğrilerinin tamamiyle farklı çıkması, oksitlerin farklı yapıda/bileşimde olduğunu göstermektedir.

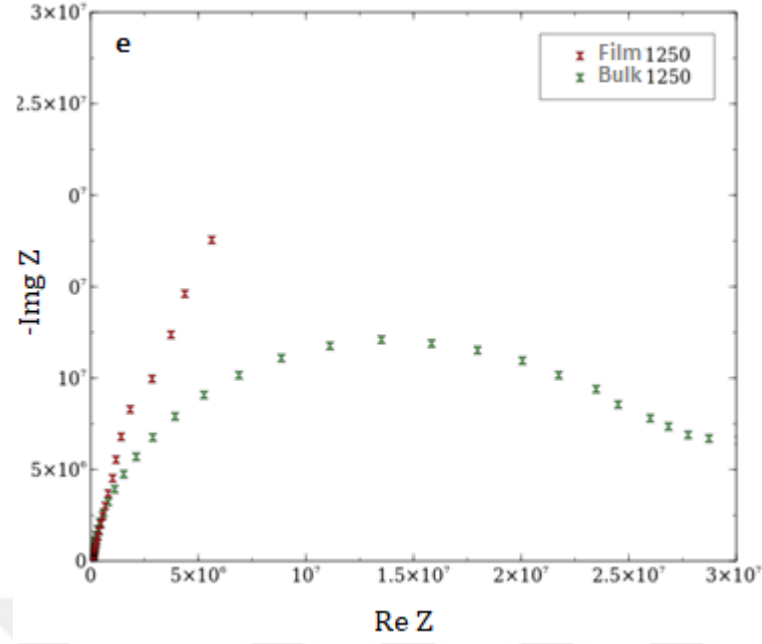
İnce film Ti ve cp- Ti yüzeylerinde oluşan oksitlerin karşılaştırmasını yapmak amacıyla Şekil 5.23' de 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de Nyquist eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.23 İnce film Ti ve cp- Ti oksitlerin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de a)250 sn, b)500 sn, c)750 sn, d)1000 sn ve e)1250 sn değerindeki Nyquist eğrileri

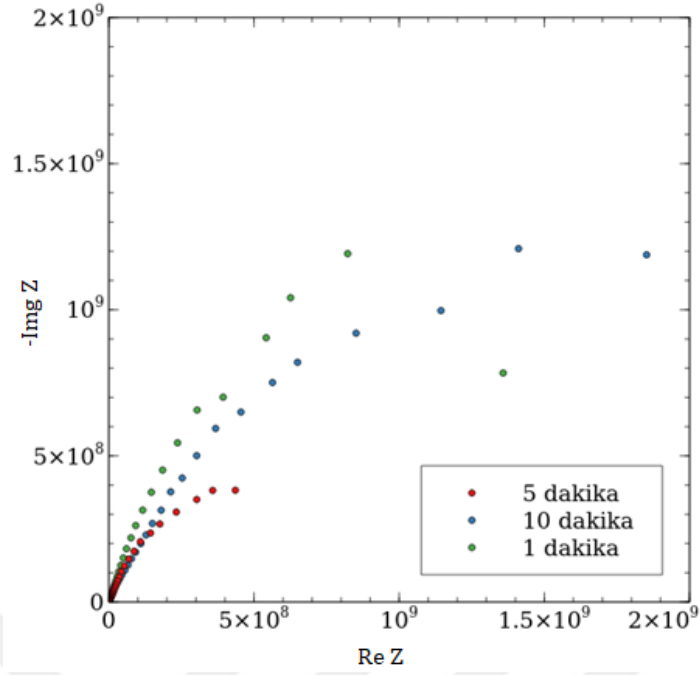


Şekil 5.24 İnce film Ti ve cp- Ti oksitlerin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de a)250 sn, b)500 sn, c)750 sn, d)1000 sn ve e)1250 sn değerindeki Nyquist eğrileri (devamı)



Şekil 5.25 İnce film Ti ve cp- Ti oksitlerin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki +0.700 V' de a)250 sn, b)500 sn, c)750 sn, d)1000 sn ve e)1250 sn değerindeki Nyquist eğrileri (devamı)

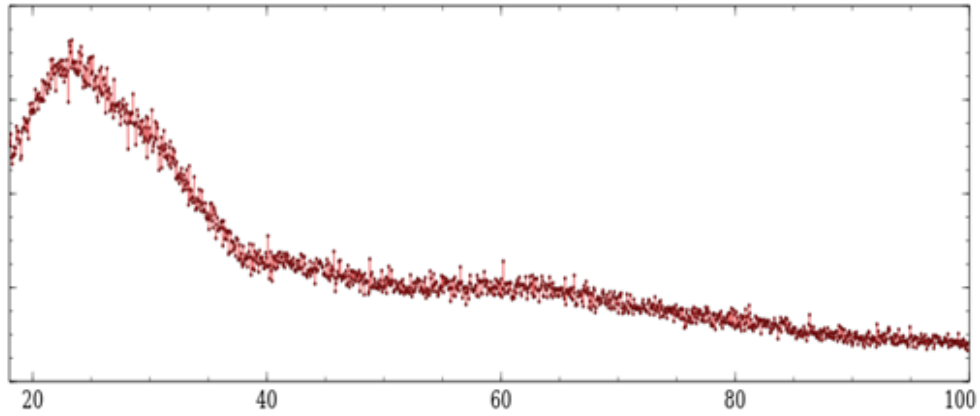
Ti6Al4V alaşımının anodik oksidasyon işlemi, kondüsyonlama sonrası, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde 20 V gerilim değerinde 1, 5 ve 10 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Oksit büyütme sonrası EIS ölçümleri alınmıştır. Şekil 5.24' te Ti6Al4V alaşımının 20 V' de farklı sürelerle ait oksit büyütme sonrası Nyquist eğrileri görülmektedir.



Şekil 5.26 Titanyum oksitlerin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki 20 V gerilim değerinde farklı sürelerdeki Nyquist eğrisi

XRD Sonuçları

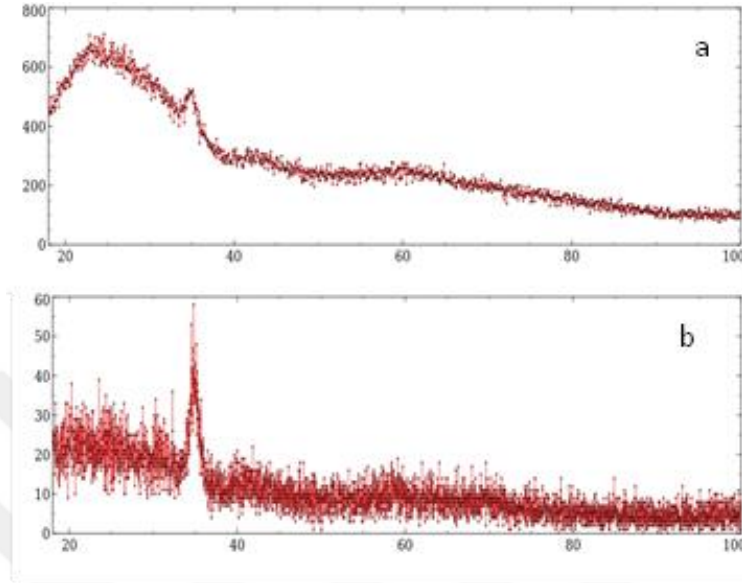
İnce film Ti' nin işlem öncesi XRD analizi yapılmış ve Şekil 5.25' de verilmiştir. 500 nm kalınlığındaki ince film Ti' ye ait XRD analizinde amorf yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 5.27 Cam üzerine biriktirilen titanyum ince filme ait XRD verileri

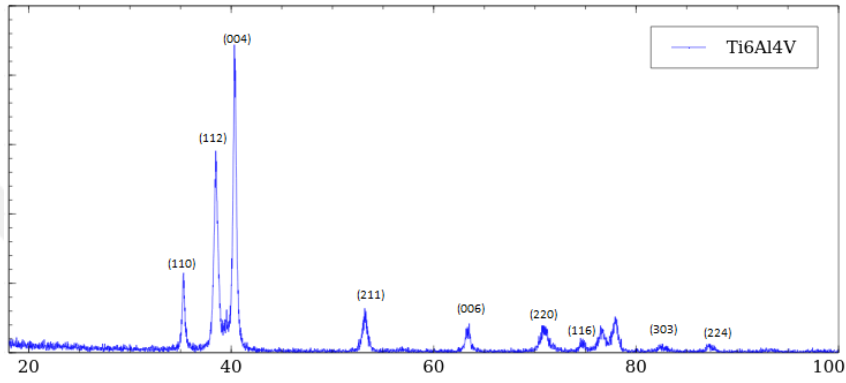
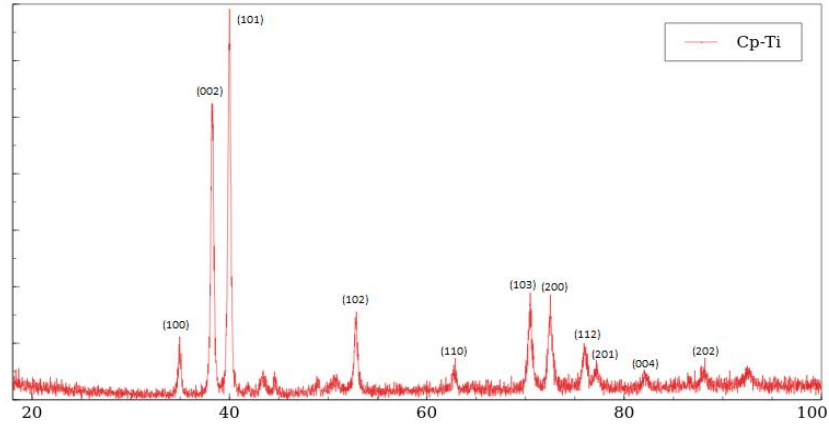
İnce film Ti yüzeyinde +0.700 V' de 750 ve 1250 sn süre ile büyütülen oksitlerin yapısı, Şekil 5.26' da verilen XRD analizleri yardımıyla değerlendirilmiştir. İnce film titanyuma ait XRD analizi referans alınarak, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde, +0.700 V

gerilim değerinde 1250 sn süreyle elde edilen anodik filmde amorf yapı üzerinde kristalin yapının oluşmaya başladığı görülmektedir. 750 sn süreyle oluşturulan anodik filmde ise oksitlerin Ti_2O_3 (Rombohedral) fazında olduğu belirlenmiş ve tane boyutunun 6.45 nm olduğu hesap edilmiştir.



Şekil 5.28 İnce film Ti yüzeyinde +0.700 V' de a) 750 ve b) 1250 sn süre ile oluşturulan oksitlere ait XRD verileri

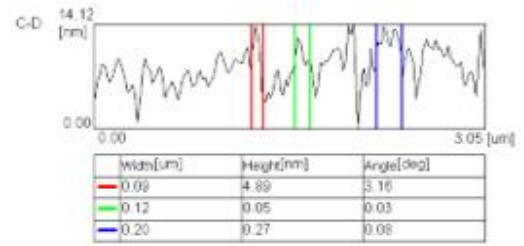
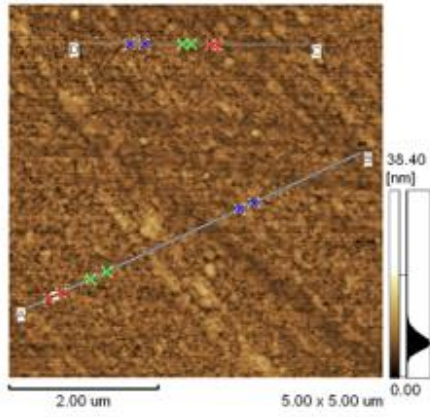
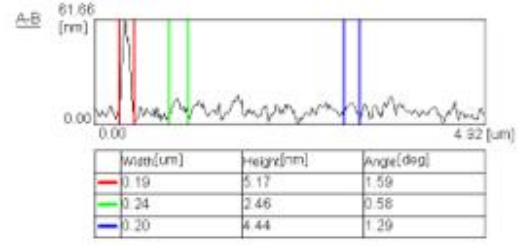
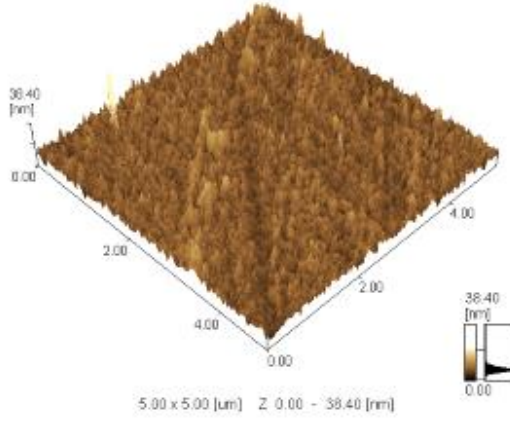
Şekil 5.27' de cp- Ti ve Ti6Al4V' ye ait XRD verileri görülmektedir.



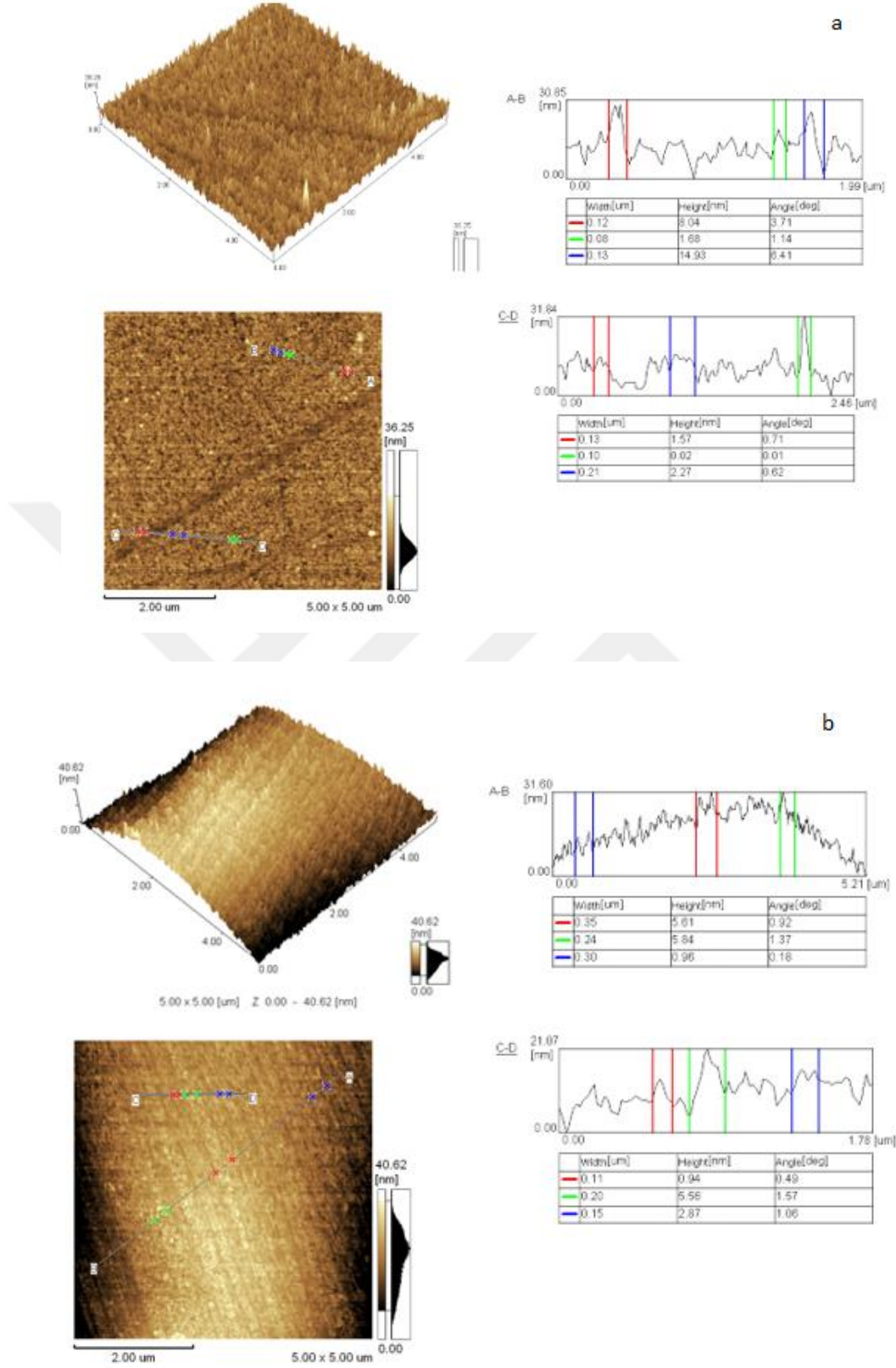
Şekil 5.29 cp- Ti ve Ti6Al4V' nin XRD verileri

AFM Sonuçları

İnce film Ti' nin anodizasyon işlemi öncesi AFM analizi Şekil 5.28' de verilmiştir. 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde, oksit büyüttükten sonra yüzey topografisinde meydana gelen değişimi belirlemek amacıyla 0.700 V' de 250 ve 1250 sn süreyle büyütülen filmlere ait AFM verileri Şekil 5.29' da gösterilmiştir. Anodizasyon öncesi ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü 2.625 nm bulunmuştur. 250 sn anodizasyon sonrası 3.075 nm, 1250 sn anodizasyon sonrası 7.819 nm olduğu tespit edilmiştir. Anodizasyon süresindeki artışla pürüzlülük değerlerinin artması, H₂SO₄ çözeltisinin oksidi çözebileceği sonucuna götürmüştür.

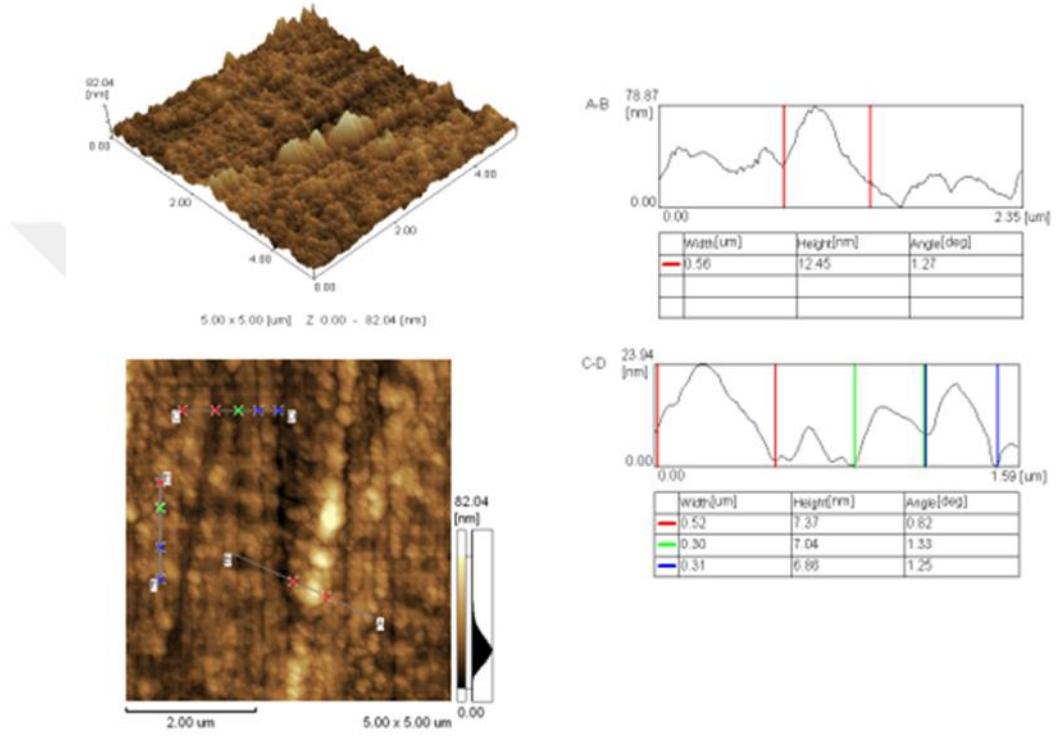


Şekil 5.30 Cam üzerine biriktirilen titanyum ince filme ait AFM verileri

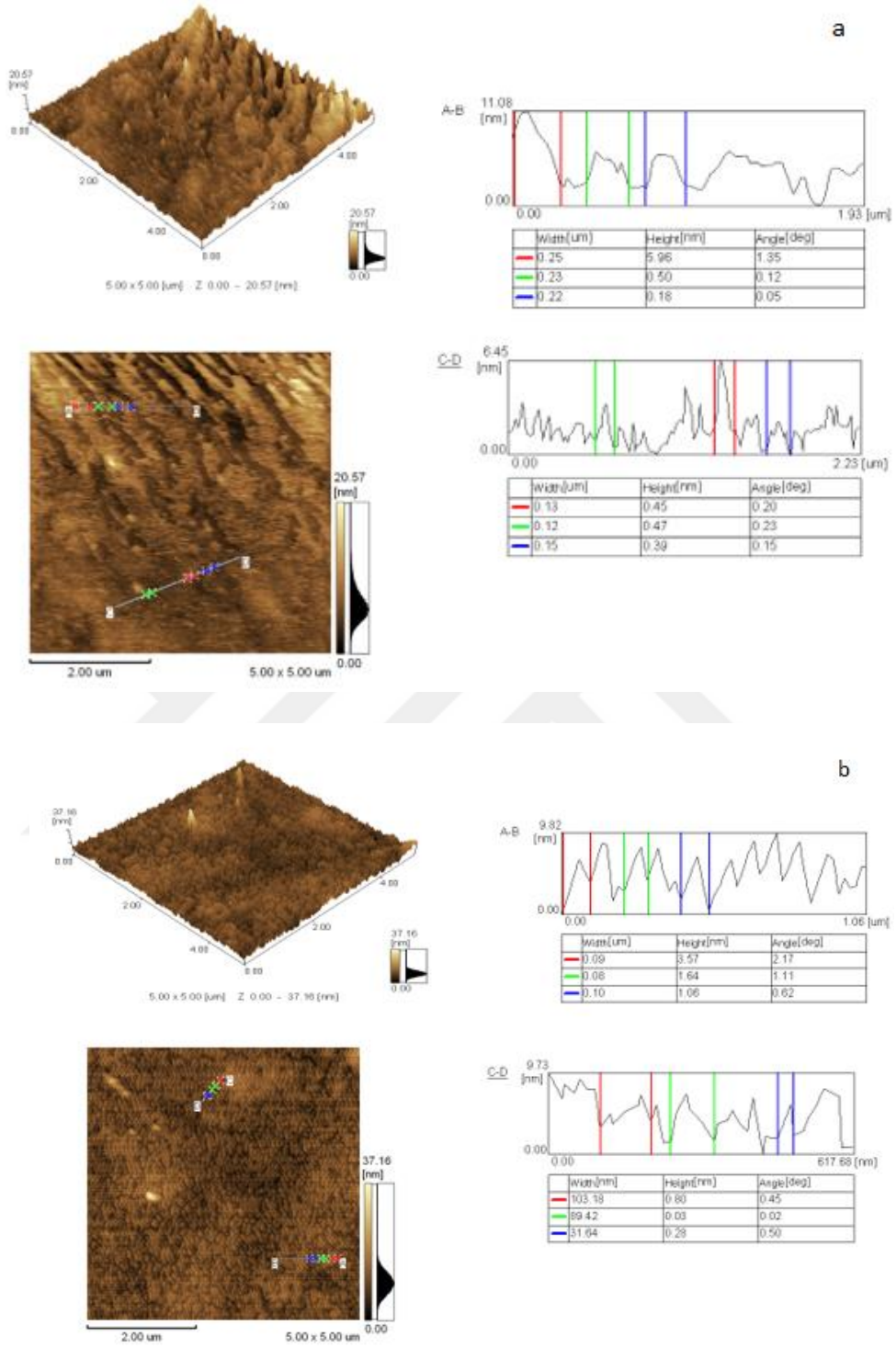


Şekil 5.31 İnce film Ti yüzeyinde 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde +0.700 V' de a) 250 sn ve b) 1250 sn süre ile oluşturulan oksitlere ait AFM verileri

Cp- Ti' nin anodizasyon işlemi öncesi AFM analizi Şekil 5.30' da verilmiştir. 0.700 V' de 250 ve 1250 sn süreyle büyütülen filmlere ait AFM verileri de Şekil 5.31' de gösterilmiştir. AFM analizleri sonucunda ortalama yüzey pürüzlülüklerinin parlatılmış yüzey için 7.641 nm, 250 sn anodizasyon sonrası 2.022 nm, 1250 sn anodizasyon sonrası 2.353 nm olduğu tespit edilmiştir. Oksit olmayan yüzeyde pürüzlülük değerinin yüksek çıkmasının nedeni, yüzey hazırlığının hatalı olmasıdır.



Şekil 5.32 cp- Titanyuma ait AFM verileri



Şekil 5.33 cp- Ti yüzeyinde 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde +0.700 V' de a) 250 sn ve b) 1250 sn süre ile oluşturulan oksitlere ait AFM verileri

5.5 Sonuçların Değerlendirilmesi

Titanyum ve alaşımlarının tuzlu suya dayanıklı olduğu birçok çalışmada [51, 52] belirtilmesine rağmen yaptığımız deneysel çalışmalarda literatürden sapan sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen verilere göre, % 3.5 NaCl çözeltisine dayanıklı metal Ti6Al4V alaşımı çıkmış, geniş bir potansiyel aralığında pasif kalmıştır. İnce film Ti, dar bir bölgede pasifleşme gösterirken, Cp- Ti yüksek pasifleşme akım yoğunluğu göstermiştir. Bu durum, her bir gruptaki numune yüzeyinde oluşan oksidin farklı yapı ve karakterde olduğunu vurgulamaktadır. EIS verileri de bunları doğrulamaktadır.

0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde yapılan karakterizasyon çalışmalarında ise, hem ince film ve Cp- Ti, hem de Ti6Al4V alaşımı pasifleşmiş, yüzeyinde oksit filmler oluşmuştur. İnce film Ti, dar bir pasif bölgeye sahipken, Ti6Al4V alaşımı ve Cp- Ti, geniş bir pasif bölgeye sahip olmuştur.

İnce film Ti' nin gerek % 3.5 NaCl ve gerekse 0.5 M H₂SO₄ içindeki davranışında pasifleşme özelliğinin kristalin yapıdaki Cp- Ti' ye uymaması, amorf yapıdaki Ti yüzeyinde oluşmasından kaynaklanabilir.

Anodik oksidasyon ile ince film Ti yüzeyinde +0.700 V değerinde farklı sürelerde büyütülen oksitlerin kalınlığı, zaman arttıkça artmıştır. EIS sonuçlarına göre, en kalın oksit, 1250 sn' de elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, saf Ti ve Ti6Al4V alaşımının % 3.5 NaCl ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltileri içindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiş, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde potansiyostatik yöntem kullanılarak anodik oksit filmler üretilerek, karakterize edilmiştir.

İnce Film Titanyum, cp- Titanyum ve Ti6Al4V Alaşımının Elektrokimyasal Davranışları:

- % 3.5 NaCl çözeltisinde Ti6Al4V alaşımı geniş bir potansiyel aralığında, ince film Ti dar bir bölgede pasifleşme göstermiştir. cp- Ti ise yüksek pasifleşme akım yoğunluğuna sahiptir.
- 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde ise ince film Ti' nin dar bir pasif bölgeye sahip olduğu görülürken Ti6Al4V alaşımı ve cp- Ti, geniş bir pasif bölgeye sahip olmuştur.
- En yüksek korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) değeri, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde cp- Ti' de elde edilmiş olup, 6.08 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur.

Anodik Oksidasyon ile Büyütülen Oksit Özellikleri:

- İnce film Ti üzerinde, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde +0.700 V gerilim değerinde farklı sürelerde elde edilen akım- zaman eğrilerinin benzer yapıda olduğu görülmektedir.
- İnce film Ti üzerinde, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde +0.700 V gerilim değerinde farklı sürelerde büyütülen oksitlerin kalınlığının, artan anodizasyon süresi ile birlikte arttığı görülmektedir. EIS verilerine göre 1250 sn' de elde edilen oksidin en kalın olduğu görülmektedir.
- 500 sn süreyle farklı gerilim değerlerinde ince film Ti üzerinde büyütülen oksit filmlerden, 2 V' de elde edilen oksidin koruyucu özelliğinin fazla olduğu belirlenmiştir.

XRD Verileri:

XRD verileri, cam üzerine biriktirilen titanyum ince filmin amorf yapıda olduğunu, anodik oksidasyon ile oluşan oksitte ise kristallenme oluştuğunu göstermektedir. 750 sn süreyle oluşturulan anodik filmde ise oksitlerin Ti_2O_3 (Rombohedral) fazında, (110) düzlemine ait olduğu ve tane boyutunun 6.45 nm olduğu tespit edilmiştir.

AFM Verileri:

AFM verileri, 1250 sn süreyle yapılan anodizasyon işleminde, ince film yüzeyinde oluşturulan oksidin en pürüzlü olduğunu göstermektedir.

Öneriler:

- Sülfürik asit çözeltisinde, farklı potansiyel değerlerinde ve uzun süreyle oksitler büyütülerek özellikleri incelenebilir.
- Numune yüzeylerinde, farklı çözeltiler kullanarak nanotüp büyütülebilir.
- Anodik oksidasyon sonrası ısıtılarak oksidin tam kristal fazına dönüşmesi sağlanabilir.

- [1] V. N. Moiseyev, *Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications*. 2006.
- [2] G. Lutjering and J. C. Williams, *Titanium*, 1, pp 2, Ed. B. Derby, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [3] Y. H. Çelik and E. Kılıçkap, "Titanyum ve Alaşımlarının İşlenmesinde Karşılaşılan Zorlukların Araştırılması: Derleme," *Gazi Üniversitesi Fen Bilim. Derg. Part C Tasarım ve Teknol.*, 2018.
- [4] Y. F. Akdaş, "Termal Oksidasyon Yöntemi ile Cp-Ti ve Ti6Al4V Alaşımının Yüzeysel Modifikasyonu." İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [5] I. Inagaki, "2. Current Status of Titanium Applications for Air-craft 2.1 Titanium for airframes Starting with fabric," no. 106, 2014.
- [6] Z. Yang et al., "Electrochemical Behavior Analyses of Anodic Oxide Film Obtained on TA2 Pure Titanium in Sulfuric Acid Electrolyte," in *Chemical Engineering Transactions*, 2017, vol. 59.
- [7] W. Asumpinwong, K. Saengkiattiyut, and V. Srimaneepong, "Different Constant Voltages of Anodization on the Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloy," *CHIANG MAI J. Sci.*, vol. 42, no. 1, pp. 238-247, 2015.
- [8] N. I. Mukhurov, I. V Gasenkova, and I. M. Andruhovich, "Ordered Growth of Anodic Aluminum Oxide in Galvanostatic and Galvanostatic-Potentiostatic Mode," *J. Mater. Sci. Nanotechnol.*, vol. 1, pp. 1-6, 2014.
- [9] S. A. Fadl-Allah, R. M. El-Sherief, and W. A. Badawy, "Electrochemical formation and characterization of porous titania (TiO₂) films on Ti," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, no. 10, p. 1459, 2008.
- [10] F. Aubertin, J. Breme, D. Velten, V. Biehl, W. Possart, and B. Valeske, "Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization," *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002.
- [11] M. L. Vera, M. R. Rosenberger, C. E. Schvezov, and A. E. Ares, "Fabrication of TiO₂ crystalline coatings by combining Ti-6Al-4V anodic oxidation and heat treatments," *Int. J. Biomater.*, vol. 2015, 2015.
- [12] M. Vera, A. Ares, M. Rosenberger, D. Lamas, and C. Schvezov, "Fabrication and characterization of TiO₂ films on Ti-6Al-4V by anodic oxidation," vol. 2. 2010.

- [13] M. Vera, Á. Colaccio, M. Rosenberger, C. Schvezov, and A. Ares, Influence of the Electrolyte Concentration on the Smooth TiO₂ Anodic Coatings on Ti-6Al-4V, vol. 7. 2017.
- [14] A. P. Mouritz, *Introduction to aerospace materials*. Elsevier, 2012.
- [15] G. Welsch, R. Boyer, and E. W. Collings, *Materials properties handbook: titanium alloys*. ASM international, 1993.
- [16] D. Benjamin and C. W. Kirkpatrick, *Properties and selection: stainless steels, tool materials and special purpose metals*, vol. 9, no. 3. ASM International (OH), 1980.
- [17] R. Padmanabhan, M. C. Oliveira, and L. F. Menezes, "Lightweight metal alloy tailor welded blanks," in *Tailor Welded Blanks for Advanced Manufacturing*, Elsevier, 2011, pp. 97–117.
- [18] R. Singh, *Applied welding engineering: processes, codes, and standards*. Butterworth-Heinemann, 2015.
- [19] Y. Zheng, "Nucleation mechanisms of refined alpha microstructure in beta titanium alloys." The Ohio State University, 2013.
- [20] M. J. Donachie, "Titanium: A technical guide ASM International," New York Mater. Inf. Soc., 2000.
- [21] J. Forsgren, F. Svahn, T. Jarmar, and H. Engqvist, "Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates," *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 6, pp. 980–984, 2007.
- [22] İ. H. Uzun and F. Bayındır, "Dental uygulamalarda titanyum ve özellikleri," *Atatürk Üniversitesi Diş Hekim. Fakültesi Derg.*, vol. 2010, no. 3, pp. 213–220, 2010.
- [23] S. Akyol, "Ti6Al4V Titanyum Alaşımının İşlenebilirliğinin Isıl İşlem Yardımıyla Arttırılması." İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [24] Ö. Sıcağüz, "Titanyum ve titanyum alaşımlarının anodik oksidasyon davranışı ve karakterizasyonu," İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [25] I. Inagaki, T. Takechi, Y. Shirai, and N. Ariyasu, "Application and features of titanium for the aerospace industry," *Nippon steel sumitomo Met. Tech. Rep.*, vol. 106, pp. 22–27, 2014.
- [26] W. Wallace, D. W. Hoepfner, and P. V. Kandachar, *Aircraft Corrosion: Causes and Case Histories*, vol. 1, no. 278. 1985.
- [27] R. W. Schutz and D. E. Thomas, "Metals Handbook," in *Corrosion*, vol. 13, ASM International Ohio, 1987, p. 669.
- [28] R. YILMAZ Yrd Doç Zafer BARLAS, "Titanyum ve Titanyum Alaşımları."
- [29] R. W. Schutz, "Metallurgy and Technology of Practical Titanium Alloys," in *TMS*, vol. 11, Warrendale, USA, 1994, p. 295

- [30] V. Zwillig, M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretti, "Anodic Oxidation of Titanium and TA6V Alloy in Chromic Media," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 6, pp. 921–929, 1999.
- [31] N. Sarıca, "Titanyum malzemelerin anodizasyon yöntemiyle titanyum oksit kaplanması ve karakterizasyonu," Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- [32] A. I. Sá, "Anodic Oxides On Al-Nb Alloys And Niobium," Doctor of Philosophy, The University of Manchester School of Materials Corrosion and Protection Centre, Manchester, 2007.
- [33] T. Şişmanoğlu, "Anodik Oksidasyon Yöntemiyle 2024, 6082 Ve 7075 Kalite Alüminyum Alaşımlarının Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi," İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [34] V. F. Henley, *Anodic Oxidation of Aluminium and Its Alloys: The Pergamon Materials Engineering Practice Series*. Elsevier, 2013.
- [35] H. Karakafa, "Titanyum Alaşımlarının Anodik Oksidasyon ile Kaplanması," İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [36] S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, and W. Zhang, "Anodization fabrication of highly ordered TiO₂ nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 29, pp. 12759–12765, 2009.
- [37] R. Chiesa, E. Sandrini, M. Santin, G. Rondelli, and A. Cigada, "Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark deposition and other electrochemical techniques: a review," *J. Appl. Biomater. Biomech.*, vol. 1, no. 2, pp. 91–107, 2003.
- [38] J.-F. Vanhumbecq and J. Proost, "Current understanding of Ti anodisation: functional, morphological, chemical and mechanical aspects," *Corros. Rev.*, vol. 27, no. 3, pp. 117–204, 2009.
- [39] M. V. Diamanti, B. Del Curto, and M. Pedferri, "Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications," *J. Appl. Biomater. Biomech.*, vol. 9, no. 1, pp. 55–69, 2011.
- [40] T. B. Van, S. D. Brown, and G. P. Wirtz, "Mechanism of anodic spark deposition," *Am. Ceram. Soc. Bull.;*(United States), vol. 56, no. 6, 1977.
- [41] S. Rani et al., "Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 12, pp. 2780–2800, 2010.
- [42] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: synthesis and applications," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011.
- [43] A. Mazzarolo, M. Curioni, A. Vincenzo, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution," *Electrochim. Acta*, 2012.

- [44] L. M. Muresan, "Corrosion protective coatings for Ti and Ti alloys used for biomedical implants," in *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Elsevier, 2015, pp. 585–602.
- [45] D. Prando et al., "Corrosion of titanium: Part 2: Effects of surface treatments," *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 3–13, 2018.
- [46] İ.G. Balkar, "Saf Titanyum Ve Tin Kaplamaların Alkali Çözeltilerde Anodizasyonu Ve Karakterizasyonu," İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [47] M. V. Diamanti and M. P. Pedferri, "Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation," *Corros. Sci.*, 2007.
- [48] I. E. Campos-Silva and G. A. Rodriguez-Castro, "Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels," in *Thermochemical surface engineering of steels*, Elsevier, 2015, pp. 651–702.
- [49] L. Dias, S. G. Meirinho, A. Veloso, L. Rodrigues, and A. Peres, "Chapter 13 - Electronic tongues and aptasensors," 2017, pp. 371–402.
- [50] G. Yang, D. Ma, L. Liu, J. Rong, and X. Yu, "Electrochemical Behavior Analyses of Anodic Oxide Film Obtained on TA2 Pure Titanium in Sulfuric Acid Electrolyte", *AIDIC*, 59, 2017.
- [51] Z. Liu, X. Liu, U. Donatus, G. E. Thompson, and P. Skeldon, "Corrosion behaviour of the anodic oxide film on commercially pure titanium in NaCl environment," *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014.
- [52] Z. Yao and M. Marck, "NaCl-induced hot corrosion of a titanium aluminide alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 192, pp. 994–1000, 1995.

İletişim Bilgisi: sedatepe@windowlive.com

Konferans Bildirileri

1. Tepe, S.A., Türü, İ.C., Danışman, M., & Cansever, N. (2018). "Anodic Oxidation Behavior of Nanocrystalline Titanium Thin Films", EUROCORR 2018 The Annual Event of the European Federation of Corrosion, Applied Science with Constant Awareness, 9-13 Eylül 2018, ICE Krakov, Polonya.

