

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y. LİSANS TEZİ

FARKLI YÜZEY PÜRÜZLÜLÜKLEİNE SAHİP TİTANYUMUN (GRADE-2)
TERMAL OKSİDASYON SONRASI KOROZYON VE AŞINMA DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ

Ebru Emine DEMİRCİ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2008

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Yaşar TOTİK'in danışmanlığında, Ebru Emine DEMİRCİ tarafından hazırlanan bu çalışma 25.08.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makina Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç.Dr. Yaşar TOTİK

İmza : 

Üye : Doç.Dr. Akgün ALSARAN

İmza : 

Üye : Yrd.Doç.Dr Ersin ARSLAN

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım


Prof.Dr.Mehmet ERTUĞRUL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

FARKLI YÜZEY PÜRÜZLÜLÜKLERİNE SAHİP TİTANYUMUN (GRADE-2) TERMAL OKSİDASYON SONRASI KOROZYON VE AŞINMA DİRENCİNİN İNCELENMESİ

Ebru Emine DEMİRCİ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yaşar Totik

Titanyum ve titanyum alaşımları düşük yoğunluk, yüksek mukavemet, yüksek korozyon direnci gibi özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle geniş bir çalışma alanına sahiptir. Titanyumun sunduğu bu başarılı mekanik ve korozyon özelliklerine rağmen kullanımları sahip oldukları zayıf sürtünme, aşınma ve agresif ortamlardaki zayıf korozyon özellikleri nedeniyle sınırlanmaktadır. Bu olumsuz etkileri azaltmak için Titanyum alaşımlarına farklı yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Bu amaçla farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip Titanyuma termal oksitleme işlemi uygulanmıştır.

Oksitleme işleminden önce farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip ($R_a=0,1 \mu m$, $R_a=0,3 \mu m$ ve $R_a=0,6 \mu m$) numuneler elde etmek için değişik mesh ölçülerine sahip SiC zımparalar kullanılmıştır. Farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip bu numuneler $550^\circ C$, $750^\circ C$ ve $850^\circ C$ de 8 saat fırın ortamında $3 m^3/h$ sabit debide oksijen verilerek oksitleme işlemine tabi tutulmuştur. Oksitlenen numunelerin mekanik, yapısal ve tribolojik özelliklerini karakterize etmek için; XRD, SEM, optik mikroskop, mikrosertlik ve pin-on-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda yüzeyde kararlı bir oksit tabakasının oluştuğu ve oksitleme işleminden önceki taban malzemesinin pürüzlülüğünün, oksitleme işleminden sonraki pürüzlülük değerleri üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca oksitlenme sıcaklığı arttıkça pürüzlülük değerlerinde arttığı tespit edilmiştir. Termal oksitleme sonucu oluşturulan oksit tabakasının sürtünme katsayısını azalttığı ve taban malzemelerin pürüzlülüğünde aşınma davranışı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca oksitleme işleminin numunelerin korozyon davranışları üzerinde etkili olduğu ve $850^\circ C$ de oksitlenen numunelerde en iyi korozyon davranışı elde edilmiştir. Numunelerin korozyon davranışları üzerinde yüzey pürüzlülüğünün de etkili olduğu ve en iyi korozyon davranışının en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde meydana geldiği gözlenmiştir.

2008, 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: Termal oksidasyon, titanyum, pin-on-disk aşınma testi, yüzey pürüzlülüğü etkisi.

ABSTRACT

MS Thesis

INVESTIGATION OF CORROSION AND WEAR RESISTANCE OF TITANIUM HAVING DIFFERENT SURFACE ROUGHNESSES AFTER THERMAL OXIDATION

Ebru Emine DEMİRCİ

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yaşar TOTİK

Titanium and its compounds possess widely studying area due to the special properties such as a low density, high strength and high corrosion. Although it has good mechanic and corrosion properties, their use is limited because of weak friction and wear, low corrosion in aggressive media. In order to lower these unwanted effects, Titanium alloys have been suffered to different surface processes. For this reason, thermal oxidation process was applied in Titanium having a different surface roughness.

Before the oxidation process, different mesh size SiC sand paperes were used in order to obtain samples having a different surface roughness ($R_a=0,1\ \mu\text{m}$, $R_a=0,3\ \mu\text{m}$ ve $R_a=0,6\ \mu\text{m}$). These samples were suffered to oxidation process 8 hours at $550\ ^\circ\text{C}$, $750\ ^\circ\text{C}$ ve $850\ ^\circ\text{C}$ in constant $3\ \text{m}^3/\text{h}$ flow rate of oxygen. In order to characterize the mechanic, structural and tribological properties, XRD, SEM, optic microscop, microstrength and pin-on-disk wear device systems were applied. It has been observed that the formation of stable oxide layer onto the surface and substrate roughness before oxidation is effective the surface roughness value of the samples after oxidized. Also increasing oxidation temperatures result in an increase of the roughness value. Also, it has been revealed that the oxide layer produce by the thermal oxidation process decreased the friction constant and the substrate roughness effect on the wear properties was observed. In addition the thermal oxidation process effects on the corrosion properties of the samples have been determined and the best corrosion properties were obtained in the samples oxidized at $850\ ^\circ\text{C}$. The surface roughness effect on the corrosion properties of the samples have been observed and the best corrosion behavior comes out the samples having the lowest surface roughness.

2008, 60 pages

Keywords: Termal oxidation, titanium, pin-on-disc wear test, effects of sourface roughness

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma boyunca her türlü yardım ve desteği ile beni sürekli gayretlendiren, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, danışmanım Sayın Doç. Dr. Yaşar TOTİK , Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin ARSLAN ve Sayın Doç. Dr. Akgün ALSARAN'a, teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım süresince her zaman yardımlarını ve desteklerini hissettiğim Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU, Sayın Arş. Gör. A. Fatih YETİM, Sayın Öğr. Gör. Özlem BARAN ve Sayın Çiğdem ALBAYRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Yine çalışmalarım boyunca verdikleri destek için Sayın Arş. Gör. Tuba ŞENGÜL, Sayın Arş. Gör. E. Feyza DİLEK, Sayın Arş. Gör. Nihal ALEMDAROĞLU, Sayın Arş. Gör. Gülşah ÖZTÜRK, Sayın Arş. Gör. Esra BAYRAM Sayın Nihan TİPİGİL, Sayın Salih AKPINAR, Sayın Tuba ACUN ALPARSLAN'a ve emeği geçen herkese çok teşekkür ederim.

Bu çalışmamın maddi desteğini veren TÜBİTAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatımın her döneminde ve her aşamasında yanımda olduklarını hissettiren ve bu destekle başarılarımı temellendiren sevgili aileme şükran duygularımı sunarım.

Ebru Emine DEMİRCİ

Temmuz 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Titanyum	6
2.2. Termal Oksidasyon	8
2.3. Aşınma	11
2.3.1. Aşınmanın Tanımı	11
2.3.2. Aşınmayı Etkileyen Faktörler	12
2.3.3. Aşınma Mekanizmaları	12
2.3.4. Aşınma Miktarının Yüzey Pürüzlülüğüne Bağlı Değişimi	13
2.4. Yüzey Pürüzlülüğü	13
2.5. Korozyon	14
2.5.1. Korozyonun Tanımı	14
2.5.2. Elektro Kimyasal Etkenler	15
2.5.3. Fiziksel Etkenler	16
2.5.4. Çevresel Etkenler	16
2.5.5. Korozyon Çeşitleri	17
2.5.6. Korozyonun Önlenmesi	17
2.5.6.1. Saf Metal Kullanımı	17
2.5.6.2. Alaşım Elementi Katma	18
2.5.6.3. Isıl İşlem	18
2.5.6.4. Uygun Tasarım	18
2.5.6.5. Katodik Koruma	19
2.5.6.6. Korozyon Önleyicisi (İnhibitör) Kullanımı	19

2.5.6.7. Yüzey Kaplama	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM	21
3.1. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Numunelerin Hazırlanması.....	21
3.2. Termal Oksitleme İşlemi	22
3.3. Mikro Sertlik Ölçümleri	23
3.4. XRD Analizleri	24
3.5. SEM-Topoğrafya Analizleri	25
3.6. Aşınma Deneyleri	26
3.7. Scratch (Çizme) Testi	27
3.8. Korozyon Deneyleri	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	30
4.1. Yüzey Pürüzlülüğünün İncelenmesi.....	30
4.2. XRD (X-ışını Difraktometre) Analizleri	33
4.3. Aşınma Test Sonuçları.....	40
4.4. Korozyon Test Sonuçları	44
4.5. Scratch (Çizme) Test Sonuçları.....	49
4.6. Sertlik Test Sonuçları	50
4.7. Kesit Alanı İncelemeleri.....	51
5. SONUÇLAR.....	54
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	60

SİMGELER DİZİNİ

A	Alan (m^2)
A°	Angstrom
Rq	Aritmetik ortalama sapmaların karekökü (μm)
Rz	Beş tane en yüksek beş tane en alçak noktanın ortalaması (μm)
λ	Dalga Boyu (A°)
C	İntegrasyon sabiti
θ	Kırınım Açısı
d	Mesafe (m)
t	Oksidasyon Süresi (sn)
X	Oksidasyon Yüzeyinden Ölçülen Miktar
Rt	Ölçüm uzunluğu için max. yükseklik ile max. derinliğin toplamı (μm)
Ra	Yüzey Pürüzlülük Değeri (μm)

Kısaltmalar

ODZ	Oksidasyon Difüzyon Alanı (m^2)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum Dioksit
TiO	Titanyum Oksit
XRD	X ışını Kırınım Ölçer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Titanyum ve Alaşımlarının Kullanım Alanları	6
Şekil 2.2. Anataz ve Rutil Tetragonal Kristal Kafes Yapıları.....	8
Şekil 2.3. Logaritmik Oksidasyona göre Oksit Kalınlığının Süreyle Değişimi.....	10
Şekil 2.4. Lineer ve Parabolik Oksidasyona göre Oksit Kalınlığının Süreyle Değişimi	10
Şekil 2.5. Korozyon Hücresinin Şematik Gösterimi.....	15
Şekil 3.1. Termal Oksidasyon İşlemi Esnasında Sıcaklık-Zaman Değişimi.....	22
Şekil 3.2. Termal Oksitleme İşleminin Gerçekleştiği Fırının Şematik Gösterimi.	23
Şekil 3.3. Mikrosertlik cihazı	23
Şekil 3.4. Vickers Microsertlik Ölçümünün Şematik Gösterimi	24
Şekil 3.5. X Işını Difraktometre	25
Şekil 3.6. Taramalı Elektron Mikroskop.....	25
Şekil 3.7. Pin-On-Disk Aşınma Cihazı	26
Şekil 3.8. Scratch İşleminin Şematik Gösterimi	27
Şekil 3.9. Korozyon Deney Düzeneklerinin Şematik Gösterimi	28
Şekil 4.1. Termal Oksitleme Öncesi ve Sonrası Yüzey Pürüzlülük Değerlerindeki Değişim.....	31
Şekil 4.2. Termal Oksitleme İşlemi Öncesi Elde Edilen Örnek Yüzey Profilleri.....	31
Şekil 4.3. Termal Oksitleme İşlemi Sonrası Elde Edilen Örnek Yüzey Profilleri.....	32
Şekil 4.4. Termal Oksitleme Sıcaklığı ile Oksitleme Sonrası Pürüzlülük Değerleri Arasındaki Değişim.....	32
Şekil 4.5. Oksitleme Sonrası Yüzey Topografik SEM Görüntüleri.....	33
Şekil 4.6. 550°C de Termal Oksitleme İşleminde Sonra Elde Edilmiş Numunelerin XRD Sonuçları.....	36
Şekil 4.7. 750°C de Termal Oksitleme İşleminde Sonra Elde Edilmiş Numunelerin XRD Sonuçları.....	37
Şekil 4.8. 850°C de Termal Oksitleme İşleminde Sonra Elde Edilmiş Numunelerin XRD Sonuçları	38
Şekil 4.9. 550°C de Termal Oksitleme İşleminde Sonra XRD Multi-Plot	

Sonuçları.....	39
Şekil 4.10. 750°C de Termal Oksitleme İşleminden Sonra XRD Multi-Plot	
Sonuçları.....	39
Şekil 4.11. 850°C de Termal Oksitleme İşleminden Sonra XRD Multi-Plot	
Sonuçları.....	39
Şekil 4.12. Farklı Yüzey Pürüzlülüklerindeki Titanyumun Termal Oksitlenme	
Öncesi SEM Resimleri.....	40
Şekil 4.13. Farklı Yüzey Pürüzlülüklerindeki Titanyumun 550°C’de Termal	
Oksitlenme Sonrası SEM Resimleri.....	41
Şekil 4.14. Farklı Yüzey Pürüzlülüklerindeki Titanyumun 750°C’de Termal	
Oksitlenme Sonrası SEM Resimleri ...	43
Şekil 4.15. Farklı Yüzey Pürüzlülüklerindeki Titanyumun 850°C’de Termal	
Oksitlenme Sonrası SEM Resimleri	44
Şekil 4.16. Termal Oksitleme İşlemi Uygulanmamış Numunelerin Polarizasyon	
Eğrileri	45
Şekil 4.17. 550°C’de 8 Saat Süreyle Termal Oksitleme İşlemine Tabi Tutulmuş	
Numunelerin Polarizasyon Eğrileri.....	46
Şekil 4.18. 750°C’de 8 Saat Süreyle Termal Oksitleme İşlemine Tabi Tutulmuş	
Numunelerin Polarizasyon Eğrileri.....	47
Şekil 4.19. 850°C’de 8 Saat Süreyle Termal Oksitleme İşlemine Tabi Tutulmuş	
Numunelerin Polarizasyon Eğrileri	47
Şekil 4.20. 550°C’de 8 Saat Oksitlenmiş Titanyumun Scratch Grafikleri.....	50
Şekil 4.21. Ra=0.1 µm Yüzey Pürüzlülüğüne Sahip 550°C de 8 Saat Oksitlenmiş	
Titanyumun Sertach Testi Sonrası SEM Görüntüleri	50
Şekil 4.22. Ra=0.1 µm Yüzey Pürüzlülüğüne Sahip Titanyumun Oksitlenme	
Öncesi ve Sonrası Sertlik Değerleri	51
Şekil 4.23. Farklı Sıcaklıklarda Oksitlenen Titanyumun İçyapıları.....	52
Şekil 4.24. Termal Oksitleme İşleminden Sonra Titanyumun Kesit Görüntüleri.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Titanyumun Kimyasal Kompozisyonu (%)	21
Çizelge 3.2. Titanyumun Termal Oksitleme Öncesi Mekanik Özellikleri.....	21
Çizelge 3.3. Zımparalanan Numunelerin Ra Pürüzlülük Değerleri	21
Çizelge 3.4. Aşınma Deney Şartları.....	27
Çizelge 4.1. Korozyon Deneyleri Sonrası Numunelerin Korozyon Potansiyelleri ve Akım Değerleri.....	48

1. GİRİŞ

Titanyum ve alaşımları 1952 yılında ticari amaçla ilk defa üretilmeye başlamasıyla birlikte geniş kullanım alanları bulmuştur. Titanyum ve titanyum alaşımları, yüksek dayanımın ağırlığa oranına, yaklaşık 550°C'ye kadar yüksek sıcaklık özelliklerine, düşük yoğunluğa, hafifliğe, bio uyumluluğa, yüksek mukavemete, yüksek korozyon direncine sahip olmaları kullanım alanlarını daha cazip hale getirmiştir (Simith 2001). Örneğin titanyum alaşımlarının yüksek dayanımlarının ağırlığa oranı ve yüksek sıcaklık özellikleri uçak endüstrisinde çok büyük bir öneme sahiptir. Diğer taraftan titanyum ve alaşımlarının mükemmel korozyon dirençlerinden dolayı kimya ve yiyecek endüstrileri için uygun bir metal olarak kabul edilmiştir. Bu metallerin yeni kullanım alanları ile ilgili araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmekte ve genişlemektedir (Yan and Wang, 2004).

Bununla birlikte titanyum ve alaşımlarının işlenmesi ekonomik açıdan oldukça masraflıdır. Bugün üretimi süresiz biçimde yapılabilen Titanyum ve alaşımları için, diğer yapısal metal için var olan sürekli imalat yöntemlerine benzer bir uygulama geliştirilememiştir (Krishna et al. 2004 and Simith 2001). Yukarıda bahsedilen mükemmel özelliklerinin yanı sıra, düşük sürtünme ve aşınma direncine sahip olması kullanım alanlarını sınırlamayı da beraberinde getirmektedir (Simith 2001). Oksijenle olan yüksek afinitesi titanyum ve alaşımlarının normal koşullarda dahi yüzeyinde bulunan ve korozyona karşı direnç sağlayan oksit tabakasının oluşmasına neden olmaktadır (Krishna et al. 2004 and Akdaş Y.F. 2006). Bu tabaka malzemeyi dış etkenlerden kısmen korumuş olsa da, hareketli temasın olduğu durumlarda aşınarak malzemenin bozulmasına neden olmaktadır. Bu dezavantajlarından dolayı günümüzde Ti alaşımlarına birçok yüzey işlemi uygulanarak yüzey özellikleri iyileştirilmektedir. Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey işlemleri genel olarak ; ısıtım işlem, kaplama ve termokimyasal işlemler şeklinde sınıflandırılabilir.

Isıtım işlem; metallerin sertlik, mukavemet gibi mekanik özelliklerini geliştirmek amaçlı uygulanan işlemlerin genel adıdır.

Kaplama işlemi; metallerin temizlenmesi, sertleştirilmesi, yumuşatılması, düzgün veya pürüzlü bir yüzeydeki başka metallerin kimyasal değişim yoluyla, elektronik yolla, organik materyallerle ve oksitlenme yolu ile elektrolize edilmesidir.

Termokimyasal işlemler; yabancı element atomlarının malzeme üzerine difüzyonuyla malzemenin yüzey özelliklerini değiştirmektir.

Ti ve alaşımlarının zayıf yüzey özelliklerinin üstesinden gelmek için birkaç metod kullanılmakta ve geliştirilmektedir. PVD, CVD, plazma nitrüleme, plazma sprey, plazma oksitleme bunlardan bir kaçıdır (Boyer et al. 1994). Son zamanlarda 600 ila 900°C de 1 ila 4 saat lik termal oksidasyon sonrası elde edilen oksijen difüzyon tabakası titanyum için alternatif bir yüzey modifikasyon tekniği olarak ortaya çıkmıştır. Doğal oksit tabakalarının çok yavaş oluşması, metalin korozyona olan direncini artırmasına rağmen (Dong and Bell 2000 and Krishna et al. 2005) yüzeyinde kalın ve sert oksit film oluşturulan bir metalin; metal korozyonuna ve aşınmaya karşı direnci çok daha yüksektir (Dong and Bell 2000, Krishna et al. 2005). Titanyum ve alaşımları için oksijen difüzyonu en güvenilir termokimyasal işlem olup, termal oksidasyon olarak isimlendirilir. Ancak oksijenin bağlanması için çok yüksek sıcaklıklarla ihtiyaç vardır ve uygulama süresi uzundur (Dong and Bell 2000, Krishna et al. 2005). Buna karşın kısa zamanda oluşturulan oksit tabakası tribolojik uygulamalar için uygun kalınlığa ulaşamamaktadır. İşlem sıcaklığı ne kadar yüksek olursa ve işlem süresi ne kadar uzun olursa oksijen konsantrasyonu o kadar yüksek olduğu bilinmektedir (Dong and Bell 2000, Krishna et al. 2005).

Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde aşağıdaki gibi sonuçlar elde edilmiştir.

Krishna et al. (2007), Ti üzerinde yavaş soğuma neticesinde oluşturulan oksit tabakasında faz oluşumunu, oksit tabakasının adezyonunu, sertlik ve tribolojik özelliklerini araştırmışlardır. X-ray, SEM, mikrosertlik ve tribolojik testler içeren analitik teknikler termal oksitlenmiş yüzeyleri karakterize etmek için kullanmışlardır.

Termal oksitleme işlemi sonucunda yüzeyde rutile TiO_2 ve oksijenin difüze olduğu bir bölgeye sahip bir yüzey elde etmişlerdir. Bu elde edilen oksit tabakasının pin-on-disk testleri sonucunda düşük sürtünme ve süper bir aşınma davranışı sergilediğini, bunun da tribolojik uygulamalar için son derece uygun olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Güçlü et al. (2006), ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti) termal oksidasyon davranışı ve yeniden kristalleşme üzerinde soğuk deformasyonun etkisini incelenmişler, yeniden kristalleşme testleri %23, %35 ve %50 soğuk olarak deforme edilen numunelerde 500°C ve 700 °C arasındaki sıcaklıklarda uygulamışlar, yeniden kristalleşme işlemi sırasında yüzeyde oksit tabakası ve bu tabakanın altında oksijenin difüze olduğu bir bölgenin meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir. Soğuk olarak deforme edilen CP-Ti termal oksitlenmeye tabi tutulursa yüzey sertliği ve aşınma direncinde iyileşmelerin olduğunu ancak yeniden kristalleşmeden dolayı bulk sertliğinin azaldığını ileri sürmüşlerdir.

Dong ve Bell (2000), işlem görmemiş ve termal olarak oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının aşınma davranışını sınır yağlama şartları altında yuvarlanma ve kayma hareketleri veren tribometre kullanarak incelemişlerdir. Termal oksitleme işlemi sonunda Ti6Al4V alaşımının aşınma davranışının önemli ölçüde iyileştiğini belirlemişlerdir. Deneysel sonuçların sistematik olarak analizini yaparak, termal oksitlenme işleminin aşınma davranışını iyileştirmesini araştırmışlardır. Oksitlenme işlemi ile adhesif aşınmanın azaldığını ve aşınma özelliklerinin iyileşmesine katkıda bulunan yağlamanın etkisini artıran ıslatma kabiliyetinin arttığını belirlemişlerdir.

Yan, Wang (2004), titanyumun 700°C-900°C de 1-4 saat için termal oksidasyon sonrası elde edilen oksijen difüzyon tabakalarının, titanyum için alternatif bir yüzey modifikasyon tekniği olduğu ve oksijen difüzyon sertleşme prosesini keşfetmek amacıyla sistemli bir şekilde araştırmışlardır. Sonuç olarak; oksitlenme sıcaklığı veya zamanın artmasıyla birlikte oksit tabakasının ve oksijen içeren difüzyon tabakasının kalınlığının arttığı bundan dolayı sertlik değerlerinin arttığını belirlemişlerdir.

Dearnley et al.(2004), CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının korozyon davranışının araştırmak için bu alaşımlara 625°C de 36 saat termal oksitleme işlemi uygulamışlar ve bu işlemler sonucunda yüzeyde elde edilen sertlik değerinin yaklaşık 1000HV olarak elde etmişlerdir. Korozyon aşınma testleri Al₂O₃ bilye kullanılarak recipracation kayma şartlarında % 0,89 NaCl içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Oksitleme işlemi görmüş CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımının korozyon-aşınma davranışı oksitlenmemiş numunelere göre iyileştiğini belirlemişlerdir. Ayrıca TiO₂ tabakasının altında oluşan oksijen difüzyon bölgesinin korozyon-aşınma davranışı üzerinde etkili olduklarını ifade etmişlerdir.

Alansa et al.(2003), 500°C ve 700°C de 1 saat termal oksitleme işlemine uygulanan Ti6Al4V alaşımının invitro korozyon davranışını incelemişlerdir. Uygulanan bu işlemler sonunda yüzeyde oluşan seramik rutile tabakası yüzeyin aşınma performansını geliştirdiğini idda etmişlerdir. Korozyon davranışları insan vücudundaki akışkana benzer bir ortamda anodik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans testleri kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Termal oksitleme işleminin Ti6Al4V alaşımının invitro korozyon direncini azaltmadığını ve malzemenin biouyumluluğunu zayıflatmadığını ifade etmişlerdir.

Shi et al. (2000), Farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip Ti6Al4V disklere termal oksitleme işlemi uygulayarak tribolojik davranışını araştırmışlardır. Tribolojik deneylerde karşı eleman olarak ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) pin kullanmışlardır. Burada iki tür aşınma mekanizmasının olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bunlar; pürüzlü yzeeye sahip karşı elemanın aşınmasında abrasif aşınma, düzgün yzeeye sahip karşı elemanın aşınması sırasında ise micro yorulma mekanizmasının ortaya çıktığını belirtmişlerdir.

Blayce et al. (1998), titanyum alaşımlarına plazma nitrürleme (PN), termal oksidasyon (TO), pladyum-treated termal oksidasyon (PTO) işlemlerini uygulayarak korozyon ve aşınma davranışlarını incelemişlerdir. Termal oksitlenmiş (TO) ve PTO uygulanmış numuneler, plazma nitrürleme işlemine tabi tutulmuş numunelere göre HCl zelti

içinde çok yüksek korozyon davranışı sergilediklerini belirlemişlerdir. Termal oksitlenmiş numunelerin, %20 HCl çözelti içinde plazma nitrülenmiş numunelere göre yaklaşık olarak 13 kat kadar daha koruyucu olduklarını ileri sürmüşlerdir. Öte yandan PTO işlemi görmüş numunelerin sıvı yağlama şartlarında termal oksitlenmiş numunelere göre daha iyi anti-scuffing (çizilme) etkisi gösterdiğini belirlemişlerdir.

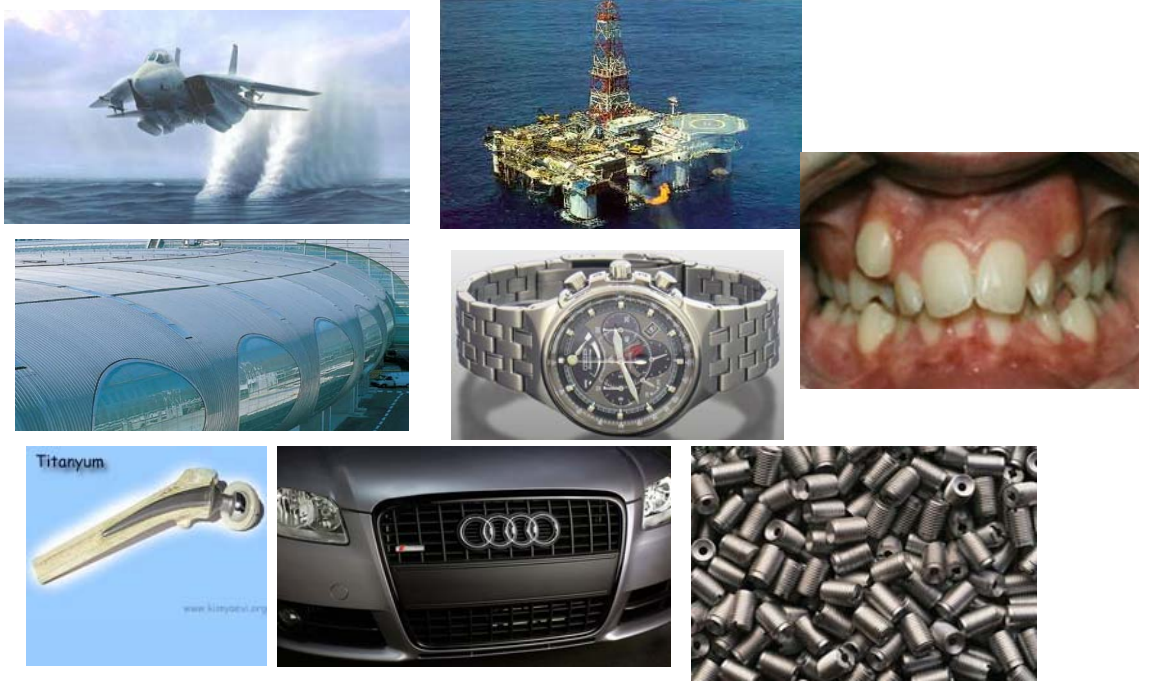
Takadum ve Bennani (1997), çalışmalarında çelik taban malzeme üzerinde reaktif iyon kaplama yöntemiyle kaplanan TiN'nin tribolojik davranışı ve adezyon üzerinde taban malzeme pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığının etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada; kaplama kalınlığı 1,5 μm , 3 μm ve 5 μm olan ve taban malzeme yüzey pürüzlülüğü $R_a = 0,02 \mu\text{m}$, $R_a = 0,15 \mu\text{m}$, ve $R_a = 0,35 \mu\text{m}$ olan numuneler incelemişlerdir. Scrach testleri sonucunda, pürüzlü yüzeye sahip taban malzemenin kaplamalarının pürüzsüz yüzeyli olanlardan daha kötü adezyon gösterdiğini ifade etmişlerdir. Kayma sürtünme testlerini pin-on-disk tribometre ve karşı eleman olarak 100C6 çelik ve alüminyum oksit pin kullanarak gerçekleştirmişlerdir. TiN kaplamasının kalınlığının ve taban malzeme yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla çeliğin aşınma davranışının arttığını ileri sürmüşlerdir. Diğer yandan kaplamanın aşınma davranışı üzerinde, kaplama kalınlığının etkisinin pürüzlülük gibi oldukça önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Yukarıda özetlenen çalışmalar dikkatle incelendiğinde; düşük yoğunluk, yüksek mukavemet, yüksek korozyon direnci gibi özellikleri bir arada bulunduran titanyum ve titanyum alaşımlarının kullanımı sınırlandıran zayıf sürtünme ve düşük aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinde durulduğu görülmektedir. Ayrıca titanyum yüzeyinde oluşan doğal ince oksit tabakasının agresif ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda korozyondan önemli derecede etkilenmektedir. Bu nedenle bu tabakanın kalınlığının artırılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada; titanyum taban malzemesine farklı sıcaklıklarda termal oksitleme uygulayarak termal oksidasyon sonrası aşınma ve korozyon davranışları üzerinde taban malzemesi yüzey pürüzlülüğünün etkisi incelenmiştir. Yapısal, mekanik ve tribolojik özellikler XRD, SEM, optik mikroskop, mikrosertlik ve aşınma cihazı ile tespit edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Titanyum

Titanyum ve titanyum alaşımları yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci gibi özellikleri bir arada bulundurduğu için Şekil 2.1’de de gösterildiği gibi çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Titanyum ve alaşımlarının kullanım alanları

Titanyum alaşımlarının özellikleri genel olarak, α ve β fazlarının yapıdaki hacimsel oranına ve dağılımlarına bağlılık göstermektedir. β HMK ile kıyaslandığında, α HSP daha yoğun paketlenmiştir ve anizotropik bir yapıya sahiptir. α fazının, β ile kıyaslanmasıyla; plastik deformasyona daha yüksek dayanım gösterdiği, sünekliliğinin daha düşük olduğu, fiziksel ve mekanik özelliklerinin anizotropik olduğu, difüzyon hızının yaklaşık β difüzyon hızının iki katı olduğu ve daha yüksek sürtünme dayanımı

sergilediği söylenebilir. α alaşımları genelde orta derecede mukavemete sahiptir. $\alpha+\beta$ alaşımları yüksek mukavemete ve yarı kararlı β alaşımları ise çok daha yüksek mukavemete sahip olabilirler. Kaba ve lamelli tane yapısına sahip alaşımlar, ince ve eşeksenli tanelere sahip olanlardan daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir (Akdaş F.Y., 2006 and Guleryüz 2003).

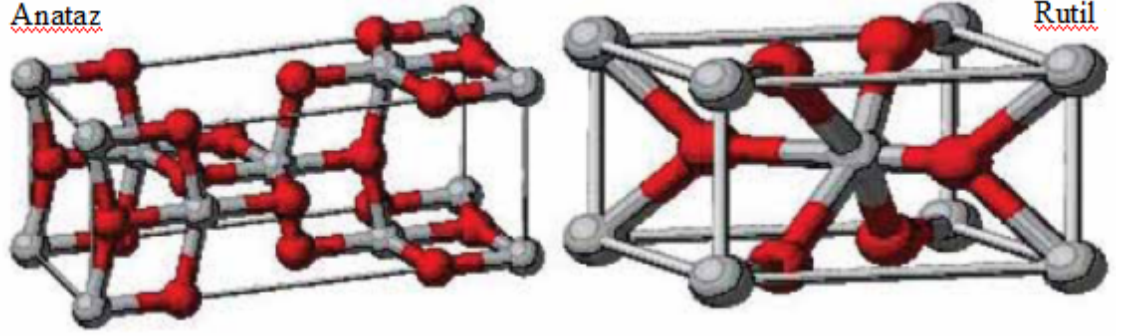
Titanyumun oksijene olan afinitisinin yüksek olması, oda sıcaklığında dahi yüzeyinde çok ince bir oksit tabakasının oluşmasına sebep olmaktadır. Titanyum esaslı malzemelerin yüksek korozyon dayanımlarının sebebi, yüzeyde oluşan bu oksit tabakasıdır. α alaşımlarının korozyon dayanımları, β alaşımlarından daha yüksektir (Akdaş F.Y., 2006 and Guleryüz 2003).

Titanyum alaşımlarının yüksek sıcaklıklarda karşılaştıkları problem, genellikle mukavemetlerinden değil yüksek oksidasyon eğilimlerinden kaynaklanmaktadır (Guleryüz 2003, Bailar et al.1973 and Pratsinis et al. 1996).

TiO₂ en yaygın olarak stabil rutil ve metastabil anataz fazları halinde bulunur. Rutil ve anataz, titanyum içerikli bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda sentezlenerek oksidasyona uğraması ile genellikle bir arada var olan formlardır. TiO₂ fazının oluşumunun yapay kontrolü, TiO₂'in yeni fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi (foto-kataliz etki gibi) ve günümüz malzemelerinin sentezleme çalışmalarına konu olması açısından oldukça önemlidir (Kofstad, P., 1988, Gobel et al. 2001 and Guleryüz 2003).

Anataz TiO₂ 'nin üç kristologrofik formundan birisidir. Rutil ve brokit diğer iki türüdür. Rutil yapı en yüksek kırınım indisini sunar, çok sert bir yapıdır ve termodinamik olarak en kararlı yapıya sahiptir. Anataz'da rutil gibi tetragonal kristal yapıya, brokit fazı ise ortorombik yapıya sahiptir (Mergel et al., 2000 and Abalı 2007). Fakat Şekil 2.2 de de gösterildiği gibi; her iki yapının da kristalde simetri açıları aynı olmasına karşın arayüzey açıları arasında bir ilişki yoktur. Anataz yapı endüstriyel uygulamalar için genellikle 350 °C civarındaki düşük sıcaklıklarda elde edilir. 400 °C ve 800 °C arasındaki sıcaklıklarda, rutil faz oluşmaya başlar ve daha yüksek sıcaklıklarda sadece

rutil faz bulunur. Diğer bir faz olan brokit fazı ise bazı çalışmalarda belirtildiği gibi çok daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda elde edilir (Abalı S. 2007).



Şekil 2.2. Anataz ve Rutil tetragonal kristal kafes yapıları (Abalı S. 2007)

Titanyum ve alaşımlarının önemli mekanik özelliklerin yanında sahip oldukları düşük sürtünme ve aşınma özelliklerinden dolayı kullanımları sınırlanmaktadır. Normal koşullarda dahi yüzeyinde bulunan ince oksit film tabakası hareketli temasın olduğu durumlarda çok çabuk aşınır ve iş göremez hale gelir. Dolayısıyla aşınma titanyum ve alaşımları yüzeyinde çok ciddi hasara sebep olur. Bu zayıf özellikleri çeşitli yüzey işlemleriyle iyileştirilmeye çalışılmıştır. Ancak literatürde titanyumun yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi için anotlama (Lund et al. 1990, Fray et al. 1993), oksijen difüzyonu (Bootcher, 2000), iyon implantasyon (Dong, 2000) ve poladyum termal oksitleme (Bloyce, 1998) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Yüzeyde koruyucu ve aşınma özelliklerini iyileştirici bir film oluşturmak için genellikle termal oksidasyon yöntemi kullanılmaktadır.

2.2. Termal Oksidasyon

Termal oksidasyon; titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oksijence zengin katı eriyik bölgesi ve kalın oksit tabakası oluşturan yüksek sıcaklık oksitleme işlemi olarak ortaya çıkmıştır. Oksidasyon konsantrasyonuna bağlı olarak, sertlik yüzeyden metalin daha iç

bölgelerine kadar kademeli olarak azalır (Kofstad, P., 1988, Gobel et al. 2001, Guleryüz 2003 and Akdaş 2006). Bu yöntemin kolaylığı nedeniyle titanyumun yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyumun oksijenle afinitesinin yüksek olması nedeniyle, normal atmosferik şartlarda oda sıcaklığında bile yüzeyde ince bir oksit tabaka oluşur. Genellikle çok düşük kalınlıklara sahip olan bu oksit tabakası yüzeyde gelişebilecek reaksiyonlara karşı titanyum metalini korur (Kofstad, P., 1988, Gobel et al. 2001, Guleryüz 2003 and Akdaş Y.F. 2006).

Titanyumun farklı bileşiklerde oksitleri mevcuttur. Bunlar; TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O , Ti Ti_3O_5 şeklinde olabilirler. Fakat bu oksitler içinde en kararlı olanı TiO_2 bileşiğidir ve 3 farklı formu (rutile, anataz ve brokit) bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça yüzeydeki oksit tabakasının kalınlığı giderek büyüyerek ciddi değerlere ulaşır ve oksit tabakası amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda, yüzeyde oluşan kalın oksit tabakasına ara yüzey bölgesinde oksijenin çözünmesi eşlik eder ve oksijen difüzyon bölgesi olarak adlandırılır (Kofstad, P., 1988, Gobel et al. 2001 and Guleryüz 2003).

Titanyum alaşımlarının oksidasyon mekanizması Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 de gösterildiği gibi hem zaman hemde sıcaklığa bağlı olarak, oksidasyon kinetiği farklı denklemlerle izlenir:

1. Logaritmik Oksidasyon: $400^{\circ}C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda oksidasyon başlangıçta hızla gelişirken zamanla önemsiz bir seviyeye düşer.

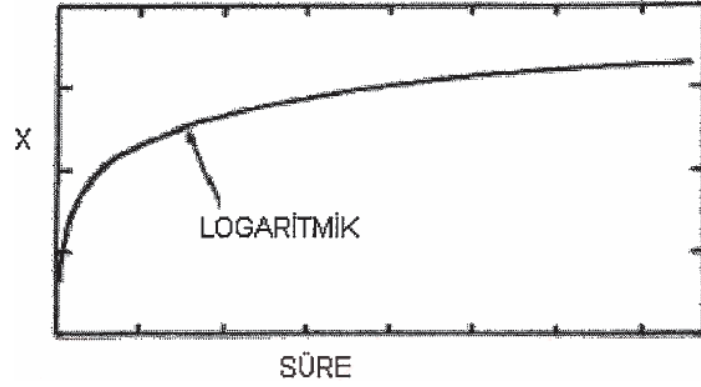
$$X^2 = k \cdot \log(t + t_0) + C \quad (2.1)$$

2. Parabolik Oksidasyon: $600-700^{\circ}C$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda zamanla oksidasyon hızla azalır.

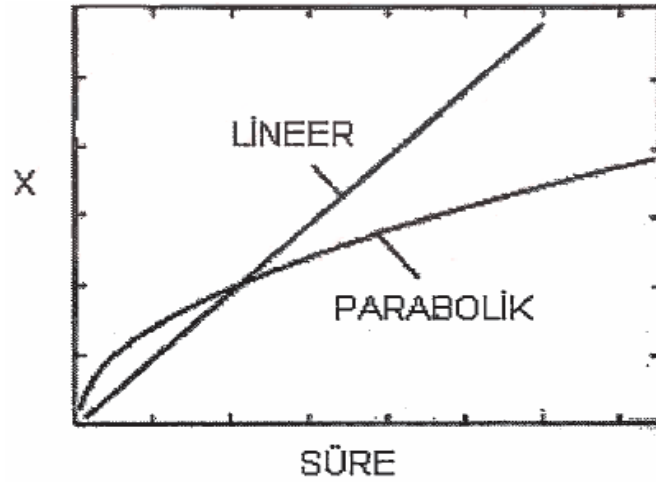
$$X^2 = k \cdot t + C \quad (2.2)$$

3. Lineer Oksidasyon: 900–1000°C'nin üstündeki sıcaklıklarda zamanla oksidasyon hızı zamana göre sabit olacak şekilde gelişir.

$$X = k \cdot t + C \quad (2.3)$$



Şekil 2.3. Logaritmik oksidasyona göre oksit kalınlığının süreyle değişimi (Kofstad, P., 1988, Gobel et al. 2001 and Guleryüz 2003).



Şekil 2.4 Lineer ve Parabolik Oksidasyona göre oksit kalınlığının süreyle değişimi (Kofstad, P., 1988, Gobel et al. 2001 and Guleryüz 2003).

Burada X , oksidasyon yüzeyinden ölçülen kalınlık, k oksidasyon sabiti, C integrasyon sabiti ve t ise oksidasyon süresidir. Titanyum parabolik oksidasyonu sırasında oksijen, yoğun oksit içinden geçerek içeriye doğru yayılır ve oksijen, metal oksit ara yüzeyinde çözünme ve oksidin büyümesi ile tüketilir. Oksijen, oksit-metal ara yüzeyinden metal içine doğru yayılır. Bu nüfuz etme titanyum içinde oksijenin yüksek çözünürlüğünün ve ara yer difüzyonun kolay olmasının sonucudur. Azot ve karbon atomları gibi oksijenin difüzyonu da, çözünen atomların bir ara yer boşluğundan diğer ara yer boşluğuna başarılı bir şekilde geçmesiyle oluşur (Kofstad, P., 1988, Gobel et al. 2001, Guleryüz 2003 and Akdaş Y.F. 2006).

2.3. Aşınma

2.3.1. Aşınmanın Tanımı

Aşınma; bir yüzeyden diğer yüzeye malzeme transferi veya temas parçalarının aşınması neticesinde ortaya çıkan malzeme kaybıdır. Aşınma sürtünerek çalışan (noktasal, çizgisel, düzlemsel, kayma, yuvarlanma, v.b.) bütün sistemlerde görünür. Sistemin özelliğine göre çeşitli mekanizmalar ile ortaya çıkar. Genelde bu mekanizmalar sistemin aşınma davranışını tesbit etmede temel çıkış noktası olmasına rağmen aynı anda oluşabilen aşınma mekanizmalarının birbirini etkilemeleri sonucu konu oldukça karışık bir durum arz eder (Pektemir,1995).

Bir aşınma sisteminde;

- a) Ana malzeme
 - b) Karşı malzeme
 - c) Ara malzeme
 - d) Yük
 - e) Hareket
- aşınmanın temel unsurlarıdır.

Bütün bu unsurların oluşturduğu sistem, teknikte “tribolojik sistem” adını alır. Bir aşınma sistemindeki önemli etkenlerden biride çevre şartlarıdır. Sistem elemanlarının nem veya korozyon etkilerine maruz kalması aşınmayı hızlandırır (Pektemir,1995).

2.3.2. Aşınmayı Etkileyen Faktörler

a- Ana malzemeye bağlı faktörler;

- Malzemenin kristal yapısı
- Malzemenin sertliği
- Elastisite modülü
- Deformasyon davranışı
- Yüzey pürüzlülüğü

b- Karşı malzemeye bağlı faktörler ve aşındırıcının etkisi

c- Ortamın etkisi

- Sıcaklık
- Nem
- Atmosfer

d- Servis koşulları

- Basınç
- Hız
- Kayma yolu

2.3.3. Aşınma mekanizmaları

Genel olarak aşınma dış etkiler altında temas yüzeylerinde oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerin sonucudur. Dış etkilerin fiziksel ve kimyasal değişikliklerinin çokluğu nedeniyle pratikte bir aşınma hali değil bir çok aşınma hali vardır (Pektemir,1995).

Aşınma, tribolojik sistemin elemanları arasında karşılıklı zorlanmalar neticesinde meydana gelir. Aşınmanın tanımı çok geniş olup, çeşitli aşınma tipleri ve farklı sınıflandırılmaları yapılmaktadır. Burada aşınma mekanizmaları aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır.

- 1-Adhesiv aşınma
- 2- Abrasiv aşınma
- 3- Triboksidasyon aşınması
- 4- Yorulma aşınma

2.3.4. Aşınma Miktarının Yüzey Pürüzlülüğüne Bağlı Değişimi

Yüzey pürüzlülüğü arttıkça yükü taşıyacak olan gerçek temas alanı azaldığı için aşınma miktarı artacaktır. Bunun aksine pürüzsüz sayılabilecek bir yüzeyde aşınma artıklarının kalabilmesi ve sürtünen iki yüzeyin arasındaki çekim kuvvetinin fazla olması da adhezyon ve abrazyon aşınmalarını artıracaktır(Pektemir,1995).

2.4. Yüzey Pürüzlülüğü

1930 yıllarında metal yüzeylerinin pürüzlülük değerlendirilmesi, o yüzeye bakılarak veya dokunarak yapıldı. Yüzeyde yüksek yansıma varsa yüzey pürüzsüz olarak düşünülürdü. Bu tip değerlendirmelerin ömrü pek uzun sürmedi. Metal yüzeyinin değerlendirilmesi şahısların dikkatlerinden bağımsız olarak düşünölmeye başladı. Pürüz yüksekliğı için ortalama yükseklik, yüzey yapısında en önemli yerdedir. Fakat yüzey pürüzlölüğünü kontrol etmeye yetmez. Yüzey karakteristiklerinin ölçümü için önce “yüzey yapısı” ve “yüzey pürüzlölüğü” terimlerinin ne anlama geldiklerinin anlaşılması gerekir.Yüzey yapısı; şu terimlerle daha iyi tanımlanır.

Pürüzlülük; İşleyici bir takımın, yüzeyin bir ucundan diğer bir ucuna gitmesiyle oluşan pek çok çizikli, düzensiz kısa dalga boyu uzunluklarıdır. Yüzeydeki çizik izlerini normal yönde ölçme ile çapraz yönde ölçme arasında fark vardır.

Dalgalanma; Yüzey pürüzlülüğü düzensiz dalga boyu uzunlukları olarak dağılmışsa, yüzey aşırı yüklenmiş demektir. Bu tür bir oluşum dalgalanma olarak adlandırılır. Dalgalanma, yüzeyin taşlanması esnasında, taşlama taşının eksik kısımlarından, işlemeyi yapan takımın bağlantı karterinin titreşiminden ve ısı işlemlerden meydana gelebilir (Pektemir,1995).

Yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazları yüzeyin profilini grafik olarak çizerler. Yüzeyin uzun dalga boylarında olması, yüzey pürüzlülüğü ölçme parametre değerlerini etkiler. Bu nedenle çok uzun dalga boylarının etkisi önlenmelidir. Yüzey pürüzlülüğü ölçülürken bazı terimler kullanılır bunlardan bazıları;

Ra: Aritmetik ortalama sapma

Rz (JIS): 5 tane en yüksek 5 tane en alçak noktanın ortalaması

Rt: Tüm ölçüm uzunluğu için maksimum yükseklik ile maksimum derinliğin toplamı

Rq: Aritmetik ortalama sapmaların karekökü anlamında bir parametredir.

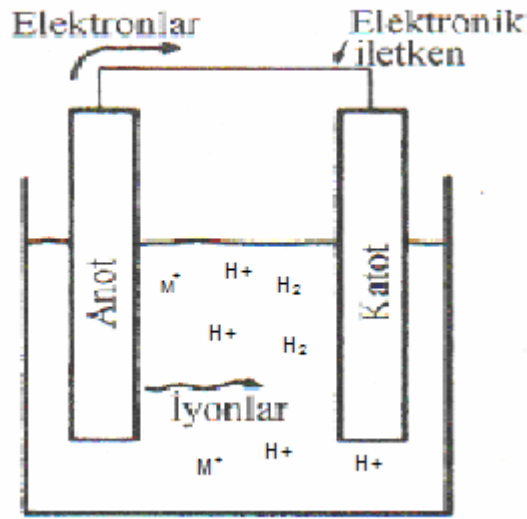
2.5. Korozyon

2.5.1. Korozyonun Tanımı

Metal veya alaşımların içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektro-kimyasal reaksiyona girerek tamamen yok olmalarına veya fiziksel özelliklerinde kötü yönde bir değişiklik olmasına Korozyon denir. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp, normal şartlar altında bile korozyona uğrayabilirler. Korozyon olayı dinamik bir döngü sürecidir. Yani her an, her ortamda metal olan yada olmayan

malzemeler korozif bir etkiye maruz kalabilirler. Korozif etkenler; elektro-kimyasal, fiziksel ve çevresel olarak üç ana grup altında toplanabilir(www.enerjiplatformu.org).

2.5.2. Elektro-Kimyasal Etkenler



Şekil 2.5. Korozyon hücresinin şematik gösterimi

Elektro-kimyasal korozyonun olabilmesi için bazı şartların sağlanması gereklidir. Öncelikle metallerle temas eden nemin olması, metallerin elektro potansiyelleri arasında fark olması, oluşan akımın devreyi tamamlaması gerekir. Kısaca bir elektro korozyon hücresinde dört eleman bulunur. Bu elemanlar; anot, katot, metal yolu ve elektrolittir. Bu elemanların biri olmaz ise, korozyon oluşmaz. Korozyon hücresinde korozyonun başlaması ve devam etmesi için aynı elemanlar gereklidir. İki metal, elektrolite daldırıldığında, çözeltide çözünme kabiliyetini yönlendiren elektrik potansiyeline sahip olurlar. Metaller çözeltide çözündüğünde, metal atomları yüzeyde bir veya daha fazla elektron bırakarak pozitif yüklü iyon şeklinde metalden ayrılırlar. Yüzeyde bırakılan elektronlar, metal yoluyla (iletken vasıtasıyla) katoda erişir. Korozyon anotta olur, anodik metal elektrolitte çözünür. Anoda göre daha az aktif olan ve korozyona uğramayan elektron katottur. Elektronların anottan katoda taşındığı yola Metal Yolu

denir. Korozyon hücresini oluşturan elektrolit, nemi içeren iyonize çözeltilidir. Korozyon hücresinde elektrolit bulunmaz ise metal çözünemediğinden iyon anodik metali terk etmez ve korozyon oluşmaz (www.enerjiplatformu.org).

2.5.3. Fiziksel Etkenler

Yüksek basınç ve sıcaklık, maddelerin korozyona uğraması için daha elverişli bir ortam sağlar. Örneğin, yüksek basınç ve sıcaklık gaz türbinli motorlarda türbin bölümünde doruğa çıkar. Bir başka fiziksel etken olan sürtünme ile malzemelerin koruyucu yüzeyleri tahrip olarak korozyona maruz kalabilirler. Örneğin, gün içinde aşırı derecede sıcaklık farklarının olduğu bir ortam korozyon için adres çıkarmaktadır.

2.5.4. Çevresel Etkenler

Korozyona neden olma açısından coğrafik konuma göre iklim şartları da önemli rol oynar. Sıcaklık-nem etkisi, özellikle tropikal deniz ikliminin görüldüğü bölgeler koroziif etkiyi hat safhada arttırmaktadır. Korozyona neden olma açısından coğrafik yerleşime göre iklimler dörde ayrılır. Yüksek sıcaklık ve nemin birlikte etki ettiği en koroziif ortam tropikal denizel ortamdır. Bu ortamda korozyon, sıcaklıkla birlikte hızla artar. Sıcaklığın -25°C ile 37°C arasında, nemin ise %10–100 arasında değiştiği ılıman iklimli ve endüstriyel kirlenme, duman ve sis gibi kalıntıları taşıyan ortam endüstriyel ortamdır. Endüstriyel kuruluşlardan yükselen gazlar havanın nemi ile birleşerek asit şeklinde yoğunlaşır ve korozyonu hızlandırır. Sıcaklığın çok düşük olduğu ve düşük elektrokimyasal reaksiyonun olduğu ortam kutupsal ortamdır. Bu ortamda elektrokimyasal ortamın çok düşük olmasına karşın çok soğuk durumdaki metal ısındığında nem toplanır. Bu da metalde korozyon yaratır. Nemin çok düşük olduğu ve korozyon olmadığı tek ortam çöl ortamıdır. Bu ortamda nem olmadığından sıcaklığın etkisi olmaz (www.enerjiplatformu.org).

2.5.5. Korozyon Çeşitleri

Metal ve alaşımlarda değişik korozyon türlerine rastlanır. Bu malzemelerde görülen belli başlı korozyon türleri:

- Homojen dağılımlı korozyon,
- Galvanik korozyon,
- Çukurcuk korozyonu,
- Aralık korozyonu,
- Tanelerarası korozyon,
- Gerilmeli korozyon

2.5.6. Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu önlemek veya korozyondan korunmak için bir çok yöntem geliştirilmiştir.

Bu yöntemlerden bazıları;

- a) Saf metal kullanımı,
- b) Alaşım elementi katma,
- c) Isıl işlem,
- d) Uygun tasarım,
- e) Katodik koruma,
- f) Korozyon önleyicisi (inhibitör) kullanımı
- g) Yüzey kaplama

Söz konusu yöntemler kısaca açıklanmaktadır.

2.5.6.1. Saf Metal Kullanımı

Çoğu uygulamalarda saf metal kullanılarak, homojen olmayan kısımlar en aza indirilir ve böylece çukurcuk (pitting) korozyonu büyük ölçüde engellenir. Dolayısıyla parçanın veya elemanın korozyona karşı direnci artırılır.

2.5.6.2. Alaşım Elementi Katma

Bazı alaşım elementleri malzeme yüzeyinde gözeneksiz oksit filmleri oluşturmak veya oluşmalarına yardım etmek suretiyle malzemenin korozyon direncini arttırlar. Örneğın bakır alaşımlarına katılan mangan ve alüminyum, paslanmaz çeliğē katılan molibden ve alüminyuma katılan magnezyum bu malzemelerin korozyon dirençlerini artırır.

2.5.6.3. Isıl İşlem

Döküm parçalarının çoğunda segregasyon meydana gelir. Bu parçalara homojenleştirme, çözündürme veya stabilizasyon gibi ısıl işlemler uygulayıp, iç yapıları homojen hale getirmek suretiyle korozyon dirençleri artırılabilir. Soğuk deforme edilen metal ve alaşımların korozyon dirençlerini artırmak için de gerilme giderme işlemleri yaygın olarak uygulanır.

2.5.6.4. Uygun Tasarım

Parçanın korozyon ortamıyla temasını en aza indirmek için uygun tasarım yapılmalıdır. Benzer olmayan metallerin birleşmesi durumunda oluşan iki galvanik korozyon olayı görülür. Örneğın alüminyum, çeliğē göre daha anot olduğundan çelik levhaları birleştirmek için kullanılan alüminyum perçinlerin korozyona uğramaları beklenebilir. Eğer alüminyum levhaları birleştirmek için çelik perçinler kullanılırsa, alüminyum levhada oluşan galvanik korozyon perçinlerin gevşemesine veya işlevini yapamaz hale gelmesine neden olabilir. Metal levhalarla perçin ve cıvatanın temasta olduğü bölgeyi, yumuşak ve yalıtkan bir malzeme ile ayırarak teması önlemek veya temas eden yüzeylere önce çinko kromat daha sonra alüminyum boya sürmek suretiyle bu tür korozyon önlenir.

2.5.6.5. Katodik Koruma

Katodik koruma, normal olarak elektriksel temas durumunda korozyona uğrayan metalin galvanik seride kendisinden daha yukarıda yani aktif tarafta yer alan metal ile birleştirilmesi sonucunda sağlanır. Katodik korumada, korozyondan korunması istenilen metal katot yapılarak galvanik bir pil oluşturur. Bu tür koruma sağlamak için, genelde çinko ve magnezyum kullanılır. Bazı durumlarda bir gerilim kaynağı aracılığı ile koruyucu akım elde edilir.

2.5.6.6. Korozyon Önleyicisi (İnhibitör) Kullanımı

Korozyon önleyiciler, korozyon etkiyi azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. Bu maddeler çoğu durumlarda metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyonu önlerler. Örneğin; korozyon ortamına oksit yapıcı maddeler katılarak alüminyum, krom ve mangan gibi metallerin yüzeylerinde oksit filmleri oluşturulur ve böylece bu metallerin korozyondan korunması sağlanır (www.forumto.com).

2.5.6.7. Yüzey Kaplama

Yüzey kaplamaları; metal kaplamalar ve metal olmayan kaplamalar olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

a) Metal Kaplamalar

Metal kaplamalar sıcak daldırma, elektrokaplama, difüzyon ve mekanik kaplama gibi yöntemlerle yapılır. Pratikte korozyona karşı en çok çinko ya da alüminyum kaplama kullanılır. Sıvı metale daldırma yöntemi, esas olarak çeliğin çinko, kalay, kadmiyum, alüminyum veya kurşun ile kaplanması için uygulanır ve bu yöntemin çok geniş uygulama alanı vardır. Galvanizasyon olarak bilinen çinko kaplama, daha çok çelik malzemelere uygulanır. Atmosfere açık ortamda kullanılan çatı malzemeleri, levhalar, tel ve tel ürünleri, çelik sacdan üretilen malzemeler, borular, buhar kazanları ve yapı çelikleri genelde çinko kaplanır. Çeliğin ısıya ve korozyona karşı dayanımını artırmak

için de alüminyum kaplama kullanılır. Çinko kaplama yerine bazen kadmiyum kaplama kullanılır, ancak bu kaplama atmosfere açık ortamlarda çinko kaplama kadar iyi sonuç vermez. Bazı makine parçalarının veya çeşitli aletlerin korozyon ve aşınma dirençlerini artırmak ve görünümünü iyileştirmek için de krom kaplama yapılır. Krom kaplama daha çok otomobil parçalarına, su tesisatlarına, metal eşyalara ve çeşitli aletlere uygulanır. Nikel kaplamalar esas olarak krom, gümüş, altın ve rodyum kaplamaların altında bir tabaka olarak kullanılır. Nikel korozyona karşı dayanıklıdır, ancak atmosferden etkilenererek matlaşır. Bakır kaplama, özellikle çinko esaslı dökümlerde, nikel ve krom kaplamaların altında kullanılır.

b) Metal Olmayan Kaplamalar

Boya ve organik maddeler içeren metal olmayan diğerkaplamalar, esas olarak parça yüzeylerinin korunması ve görünümlerinin iyileştirilmesi için kullanılır. Boya, malzeme yüzeyinde koruyucu bir film oluşturur ve bu film atlamadığı veya soyulmadığı sürece metal malzemeyi korozyondan korur. Metal malzemelerin içerisinde bulundukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucunda da yüzeylerinde toz veya oksit filmi oluşur. Bu tür filmler de koruyucu kaplama görevi yaparlar.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada, farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip Titanyumun (Grade-2) termal oksidasyon sonrası korozyon ve aşınma davranışlarının incelenmesi için boyutları 25x25x2 mm olan numunler kullanılmıştır. Bu numunelerin kimyasal bileşimi (%) ve mekanik özellikleri Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Titanyumun kimyasal kompozisyonu (%)

Ti	C	Fe	H	N	O	Ti
BAL	0.1	0.3	0.015	0,03	0.25	99.20

Çizelge 3.2. Titanyumun termal oksitleme öncesi mekanik özellikleri

Mekanik Özellikler	σ_a (MPa)	σ_{ϵ} (MPa)	% ϵ (Uzama)	Sertlik (HV _{0,1})
Ti	275-410	344	20	145

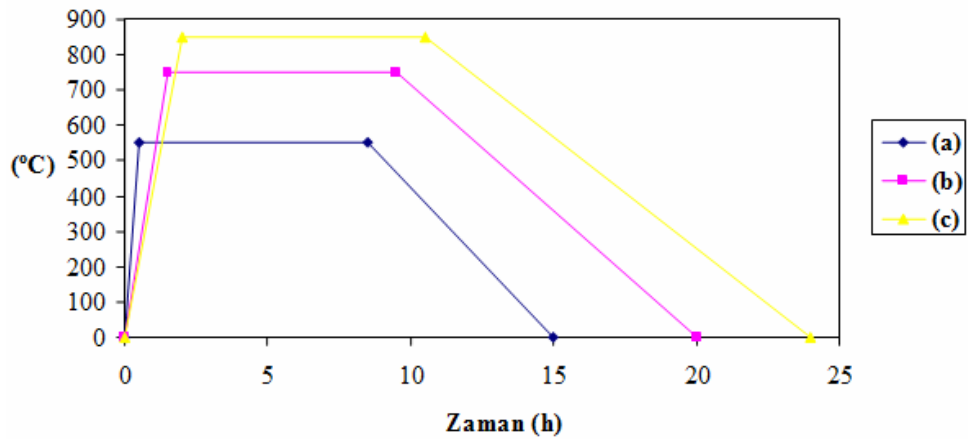
Termal oksitlenme işleminden önce her bir numune ayrı ayrı 80, 400, 1200 mesh SiC zımparalar ile kaba parlatılmaya tabi tutularak farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip numuneler elde edilmiştir. Zımparalanan numuneler alkolle temizlenip sıcak hava üflenmek suretiyle kurutulmuştur. Yapılan bu mekanik yüzey hazırlama işleminden sonra numunelerin Mitutoyo yüzey profilometresi ile pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Ra pürüzlülük değerleri Çizelge 3.3. de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Zımparalanan numunelerin Ra pürüzlülük değerleri

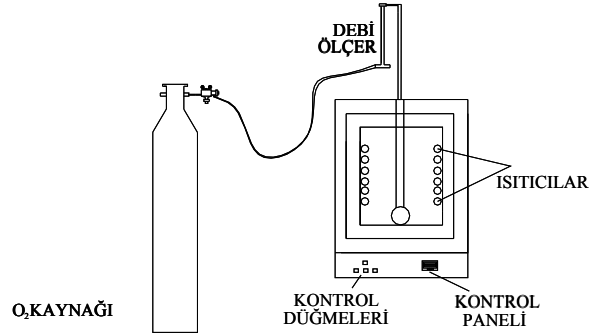
Zımpara mesh	80	400	1200
Ra (μ m)	0,60	0,30	0,10

3.2. Termal Oksitleme İşlemi

Farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip numuneler termal oksitleme işleminden önce alkol ile 20 dakikalık ultrasonik temizleme işlemine tabi tutuldu. Temizleme işleminden sonra numunelere Şekil 3.2. de şematik olarak gösterilen protherm PLF 120/15 model fırında termal oksitleme işlemi uygulanmıştır. Termal oksitleme sırasında elde edilen oksit tabakasının daha homojen ve daha uniform olabilmesi için fırın içerisine 5 cm çapında ve 16 cm uzunluğunda seramik bir tüp yerleştirilmiştir. Oksitleme işleminden önce fırının içerisindeki seramik tüpün fırın sıcaklığıyla eşit hale gelebilmesi için belirlenen oksitleme sıcaklığına fırın ulaştıktan sonra bu sıcaklıkta yaklaşık 15 dakika bekletildi. Daha sonra fırın içerisindeki seramik tüpe numuneler yerleştirildi. Oksitleme işlemi boyunca fırın içerisinde bulunan seramik tüpün bir ucundan 3 m³/h sabit debide oksijen verildi. Termal oksitleme işlemleri Şekil 3.1. de gösterildiği gibi 550°C, 750°C ve 850°C sıcaklıklarında 8 saat süre için gerçekleştirildi. Bu sıcaklıklarda oksitlenen numuneler fırın içerisinde soğutularak oksitleme işlemi gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Termal oksidasyon işlemi esnasında Sıcaklık-Zaman değişimi a) 550°C, b) 750°C ve c) 850°C'de termal oksitleme



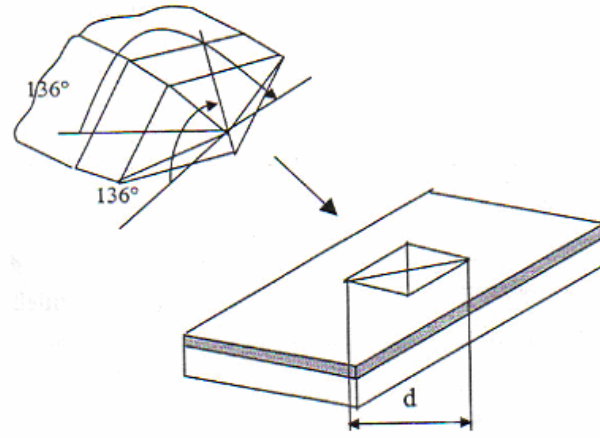
Şekil 3.2. Termal Oksitleme İşleminin Gerçekleştiği Fırının Şematik Gösterimi

3.3. Mikrosertlik Ölçümleri

Termal oksitleme öncesi Titanyum taban malzemesinin ve bu malzemenin üzerinde büyütülen oksit tabakasının mikrosertlik ölçümleri; Şekil 3.3 de gösterilen Buehler Micromet 2001 mikrosertlik cihazı kullanıldı. Şekil 3.4 de şematik olarak gösterilen 136° Vickers elmas kare piramit uç, 10gf' lık bir yükte 15 s süreyle numune yüzeyine bastırılarak yüzeyde deformasyon izleri oluşturulmuştur.



Şekil 3.3. Microsertlik Cihazı



Şekil 3.4. Vickers Microsertlik Ölçümünün Şematik Gösterimi

3.4. XRD Analizi

Termal oksidasyon öncesi ve sonrası yapı içerisinde bulunan fazların tespit edilmesi ve bu fazlarda nasıl bir değişimin meydana geldiğini araştırmak için X-Ray difraktometresi kullanılmıştır. Titanyum taban malzemeleri üzerinde oluşturulmuş oksit tabakasının XRD ölçümleri Şekil 3.5 de gösterilen, $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$ dalga boyunda Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200D/Max difraktometre cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm değerleri, 20-90° tarama aralığında, 2,5 derece/dak tarama hızında ve 0,1 derece tarama adımında gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri sırasında filamente 30 kV ve 10 mA'lık bir enerji uygulanmıştır. Tabakalardan elde edilen kırınım lar neticesinde ortaya çıkan grafikler, XRD cihazını kontrol eden bilgisayarda mevcut standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.5. X Işını difraktometre

3.5. SEM- Topograf Analizleri

Oksitleme işlemi sonrası Titanyum taban malzemeleri üzerinde oluşturulmuş oksit tabakasının yüzey topoğrafyası ve aşınma izleri Şekil 3.6.' de gösterilen SEM-Jeol 6400 taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Ayrıca oksitleme işlemi sonunda oluşan TiO_2 tabakasının, oksijen difüzyon bölgesinin kalınlıklarının belirlenmesi yine SEM ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Taramalı Elektron Mikroskop

3.6. Aşınma Deneyleri

Termal olarak oksitlenmiş veya oksitlenmemiş Titanyumun tribolojik özelliklerini incelemek için Şekil 3.7. de gösterilen Teer-POD2 pin-on-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Çizelge 3.4. de gösterilen deney şartlarında aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Pin-on-disk cihazı kaplamaların aşınma özelliklerini kantitatif olarak belirlemek için, aşınma izleri oluşturmada kullanılan bilgisayar kontrollü pi-on-disk mekanizmasından oluşmaktadır. Bu deney cihazında aşınma izlerini farklı yükler ve hızlarda oluşturmak ve numune üzerinde çok sayıda deney yapılmasına izin verecek farklı aşınma iz çaplarını ayarlamak mümkündür. Bu izlerin oluşturulmasında 6 mm çapındaki WC-Co bilyalar kullanıldı. Aşınma deneyleri sırasında BF2 yük algılayıcı (load transducer) yardımıyla algılanan sürtünme kuvvetleri, bilgisayar ortamına atılarak sürtünme kuvveti-zaman ve sürtünme katsayısı-zaman grafikleri şeklinde elde edildi. Bu işlemler, aşınma cihazına bağlı özel elektronik kartlar ve bilgisayara yüklenmiş özel paket program vasıtası ile otomatik olarak gerçekleştirildi. Cihaz maksimum sürtünme kuvvetine yada belirlenen aşınma süresine ulaştığında deney otomatik olarak durdurma imkanına sahiptir.



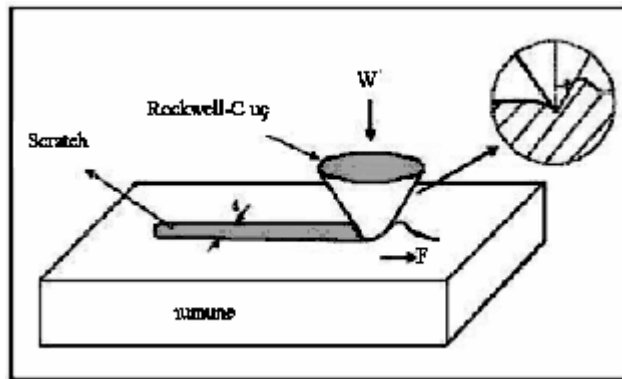
Şekil 3.7. Pin-On-Disk Aşınma Cihazı

Çizelge 3.4. Aşınma Deney Şartları

PARAMETRELER	DENEY ŞARTLARI
Uygulanan yük, (N)	2
Hız, (mms^{-1})	150
İz çapı, (mm)	5
Ortam	Hava
Sıcaklık, °C	22
İzafi nem, (%RH)	45-55
Süre, (sn)	1200
Küre çapı, (mm)	6

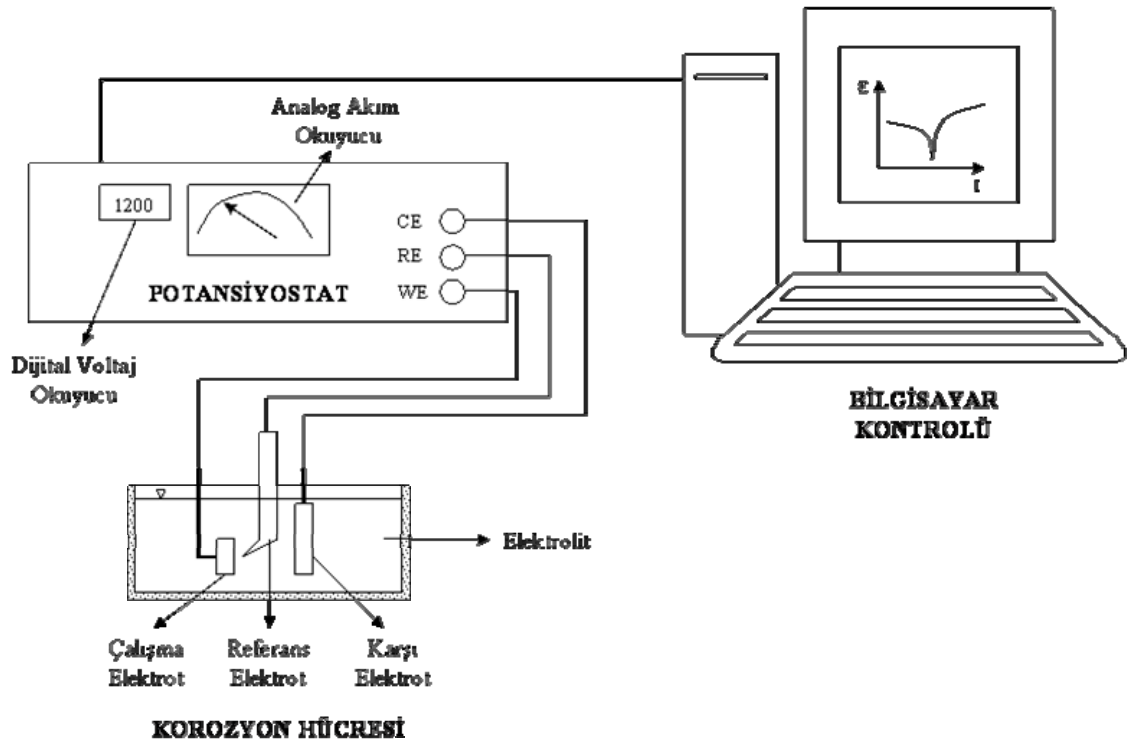
3.7. Scratch (Çizme) Testi

Titanyumun termal oksitleme işlemi sonucu yüzeyde oluşan oksit tabakasının adezyon davranışını belirlemek için scratch test kullanıldı. Oksitleme işlemi uygulanmış numunelerin scratch test için şematik olarak Şekil 3.8 de gösterilen Revetester CSM marka test cihazı kullanılmıştır. Oksitlerin adezyon mukavemeti, 100 N/dk yükleme oranında ve 10 mm/dk lık hızda 0,2 mm radüse sahip Rockwell-C uç kullanılarak belirlendi. Deneyden sonra meydana gelen scratch izleri SEM kullanılarak incelendi.

**Şekil 3.8.** Scratch İşleminin Şematik Gösterimi

3.8. Korozyon Deneyleri

Titanyumun termal oksitleme işlemi öncesi ve sonrası korozyon deneyleri %3,5 NaCl çözeltisi içinde gerçekleştirildi. Korozyon deneylerinde kullanılan numuneler 25x25x2 mm boyutlarında ve üst yüzeylerine elektron geçişini sağlayacak iletkenlik kat sayısı yüksek bakır teller monte edildikten sonra uygun kalıplar içinde bakalite alınmışlardır. Korozyon deneyleri hazırlanan çözelti içerisinde norma atmosfer şartlarında ve şematik olarak Şekil 3.9 da gösterilen Wenking-PGS9S polarizasyon test cihazında gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon ölçümleri Ag/AgCl referans elektrot (RE), karşı elektrot (CE) olarak platin tel ve çalışma elektrotu (WE) deney numunesi kullanılarak üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Numune açık devre potansiyeline erişinceye kadar yaklaşık 30 dakika bekletildi. Daha sonra numuneler -1000/950 mV potansiyel aralığı içinde 1mV/sn'lik tarama hızında potansiyodinamik olarak polarize edildi.



Şekil 3.9. Korozyon Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi

Korozyon deney düzeneğinin şematik gösteriminde; referans elektrot (RE); polarize olmayan potansiyeli sürekli olarak aynı kalabilen elektrotları, karşıt elektrot (CE); yardımcı elektrotta denilen bu elektrot polarizasyonda üzerinde çalışma yapılan elektrotta dıştan bir akım uygulayabilmek için kullanılan elektrottu, çalışma elektrotu (WE), korozyona uğrayacak olan deney numunesini göstermektedir. Açık devre potansiyeli (OCP) ise; bir elektro kimyasal hücreden hiç akım geçmezken ölçülen potansiyeli göstermektedir.

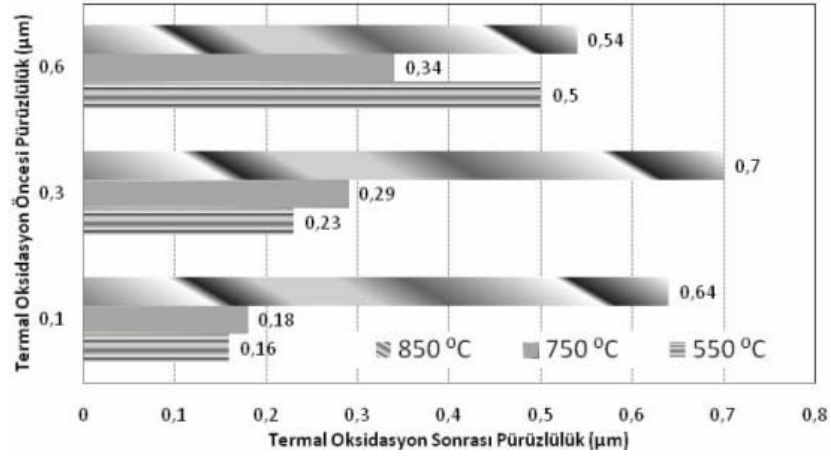
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, titanyumun termal oksidasyon öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüklerinin korozyon ve aşınma davranışları üzerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

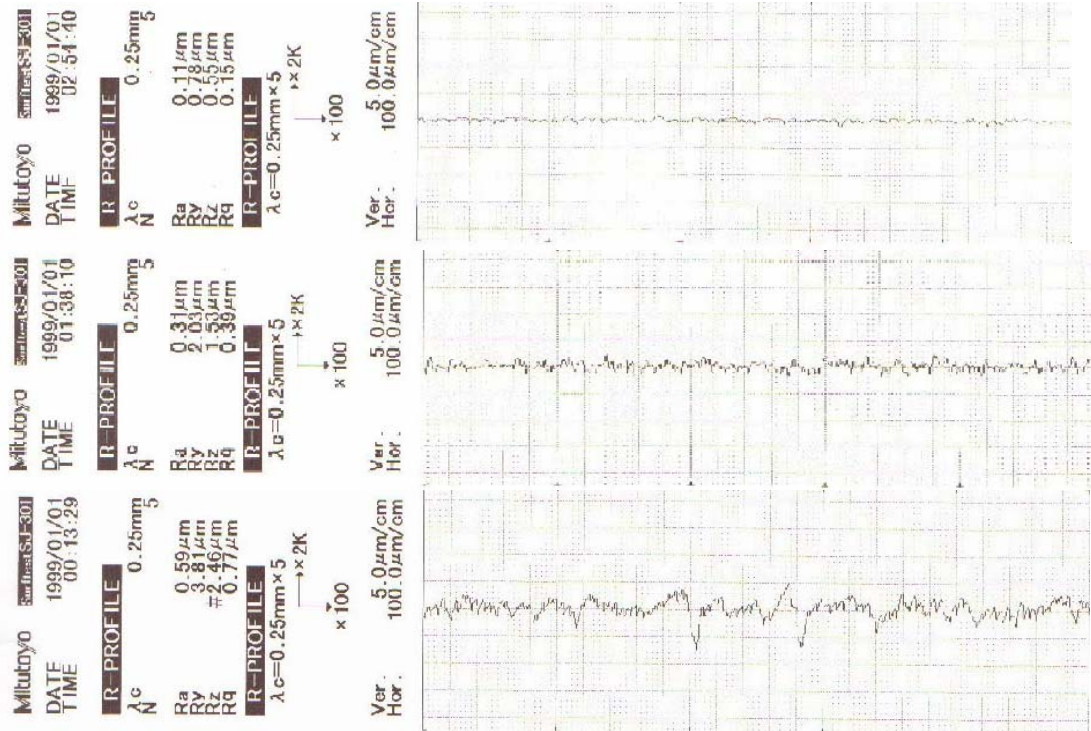
4.1. Yüzey Pürüzlülüğünün İncelenmesi

Termal oksitleme öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük değerlerindeki değişim Şekil 4.1. de ve oksidasyon sonrası elde edilen örnek yüzey profilleri ise Şekil 4.3 de verilmektedir. Titanyumun yüzeyleri oksitleme işlemi öncesi $R_a=0.1$, 0.3 ve $0.6 \mu m$ yüzey pürüzlülüğüne sahip iken oksidasyon sonrası bu değerlerin değiştiği gözlenmiştir. $R_a= 0.1 \mu m$ yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde 550 , 750 ve $850^\circ C$ deki termal oksitleme sonrası pürüzlülük değerlerinin arttığı, $R_a=0.6 \mu m$ yüzey pürüzlülüğündeki numunelerde ise bu sıcaklıklarda pürüzlülüğün düştüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte $R_a= 0.3 \mu m$ yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde sıcaklığa bağlı olarak farklı değişimler gözlenmiştir. Bu pürüzlülükteki numunelerin 550 ve $750^\circ C$ deki termal oksitleme ile pürüzlülük değerinin düştüğü $850^\circ C$ de ise arttığı tespit edilmiştir. Termal oksitleme sıcaklığı ile pürüzlülük değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik değişim Şekil 4.4’de verilmiştir. $R_a=0.6 \mu m$ pürüzlülüğündeki numunelerin termal oksitleme ile pürüzlülüğünün azalması yüzey alanı ile ilişkilendirilmiştir. Artan yüzey alanı ile oksidasyon hızının artması pürüz boşluklarının dolmasına sebep olduğu ve pürüzlülüğü azalttığı düşünülmektedir. Pürüzlülüğü düşük numunelerde ise bu durumun tersi gözlenmiştir. Azalan yüzey alanı ile birlikte oksit oluşumu pürüzlülüğü artırmıştır. Ayrıca oksitleme sıcaklığı açısından her bir pürüzlülük değeri ayrı ayrı değerlendirildiğinde sıcaklığın artışı ile pürüzlülüğün arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.1). Bu durum literatürle paralellik göstermektedir (Carrera 2008, Diebold 2003). Şekil 4.5’de gösterilen yüzey topografya görüntüleri, yukarıda bahsedilen durumları desteklemektedir. Topografya görüntüleri incelendiği zaman oksitleme sıcaklığının artması ile yüzeyin pürüzlülüğü artmakta ve en pürüzlü yüzeyler ise $850^\circ C$ de yapılan

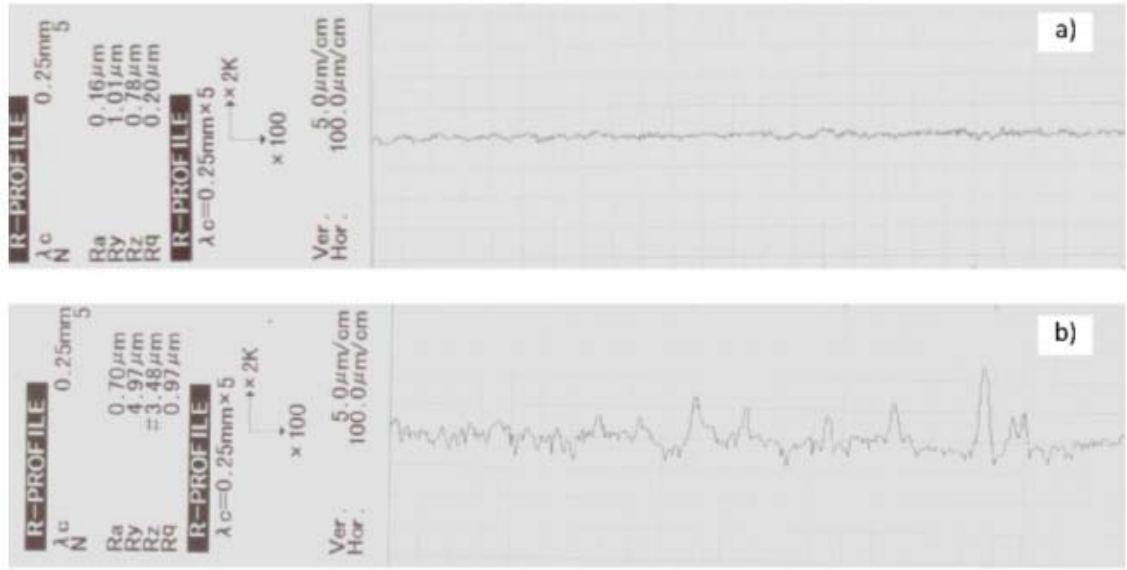
oksitleme işleminden sonra meydana geldiği Şekil 4.5'den açık bir şekilde görülmektedir.



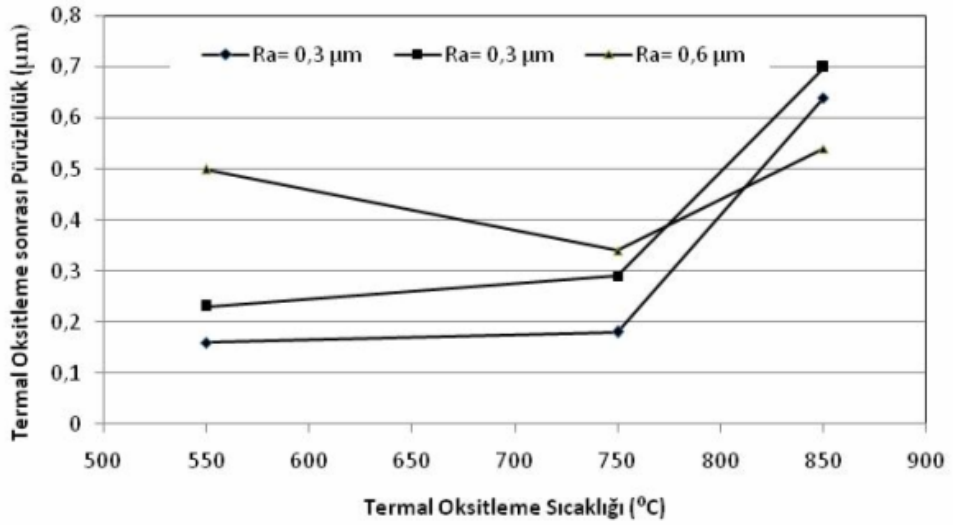
Şekil 4.1. Termal oksitleme öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük değerlerindeki değişim.



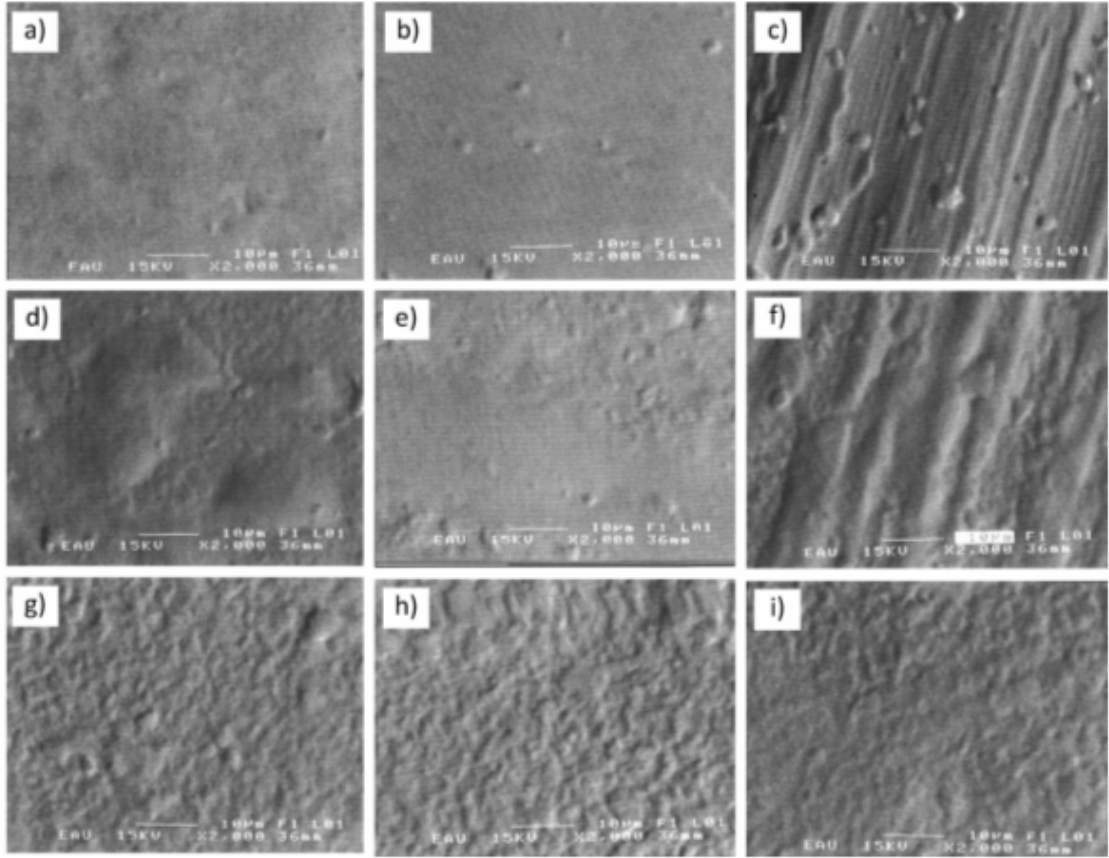
Şekil 4.2 Termal oksitleme işlemi öncesi elde edilen örnek yüzey profilleri



Şekil 4.3 Termal oksitleme işlemi sonrası elde edilen örnek yüzey profilleri a) 550 °C, b) 850 °C ‘deki oksitleme sonrası.



Şekil 4.4 Termal oksitleme sıcaklığı ile oksitleme sonrası pürüzlülük değerleri arasındaki değişim.



Şekil 4.5 Oksitleme sonrası yüzey topografik SEM görüntüleri. a) 550 °C–Ra=0,10 µm, b) 550 °C–Ra=0,30 µm, c) 550 °C–Ra=0,60 µm, d) 750 °C–Ra=0,10 µm, e) 750 °C–Ra=0,30 µm, f) 750 °C–Ra=0,60 µm, g) 850 °C–Ra=0,10 µm, h) 850 °C–Ra=0,30 µm, i) 850 °C–Ra=0,60 µm.

4.2. XRD (X- Işını Difraktometre) Analizleri

TiO₂'nin farklı kristal yapılarda büyüdüğü literatürde detaylı bir şekilde verilmektedir. Anatase, rutile ve brookite kristal yapısında büyüyen TiO₂'nin termodinamik olarak en kararlı yapısı kristal yapıdaki rutile' dir(Maugis et al. 1978, Bloyce et al. 1998).

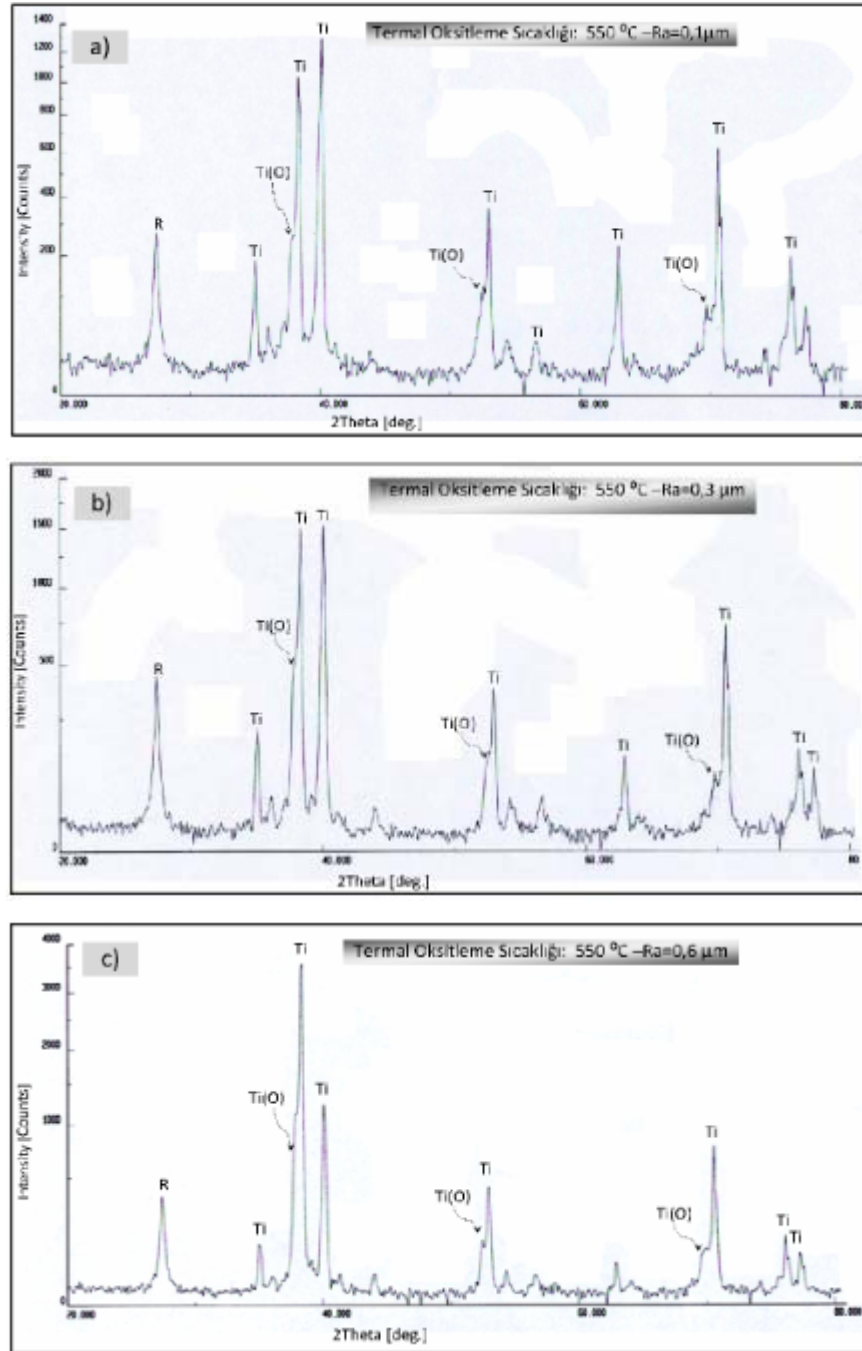
Bu çalışmada Titanyumun oksitleme işleminden önce ve sonra XRD analizleri gerçekleştirilerek sonuçlar aşağıdaki gibi sunulmuştur. Oksitleme işleminden önce

alaşımı karakterize eden Ti piklerinin farklı açılarda yansıdığı gözlemlendi. Farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip Titanyum 8 saat, 550°C, 750°C ve 850°C deki termal oksidasyon sonrası elde edilen XRD desenleri Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’ de verildi. Ayrıca pürüzlülüğün etkisini karşılaştırmak amacıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’ da XRD sonuçları multi-plot formda verildi.

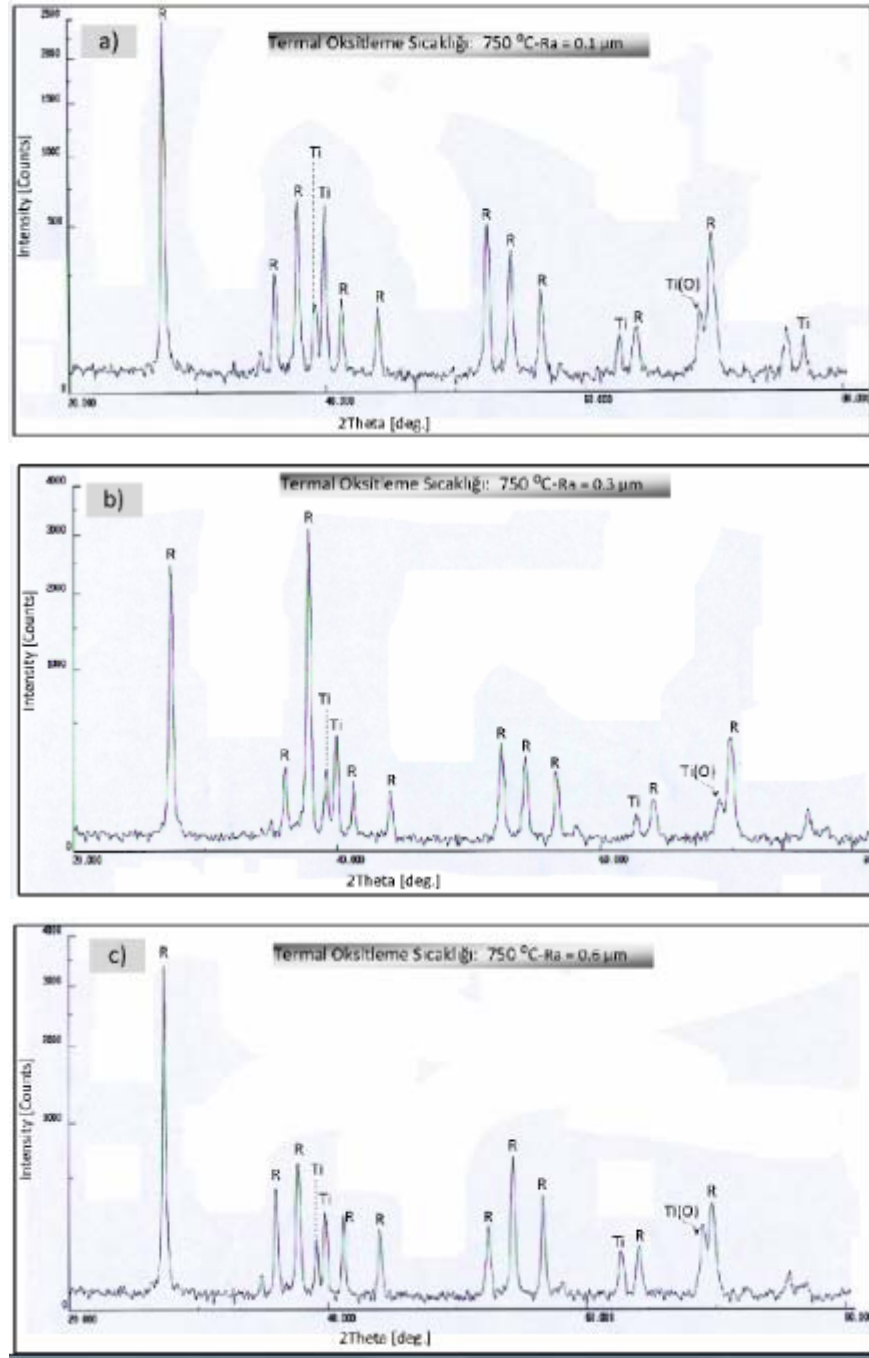
XRD sonuçlarına göre tüm oksidasyon sıcaklıklarında ve tüm pürüzlülük değerlerinde farklı açılarda yansıyan TiO_2 nin sadece rutile yapısına rastlandı. TiO_2 ’nin anatase ve brookite yapıları gözlenmedi. $R_a = 0.10 \mu\text{m}$, $0.30 \mu\text{m}$, ve $0.60 \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğüne sahip Titanyum 550 °C de 8 saatlik termal oksitleme sonrası XRD sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.6 ve Şekil 4.9), $2\Theta = 27.4^\circ$ de tek bir rutile fazı gözlemlendi. Daha yüksek yansıma açılarında ise taban malzemesinden gelen birçok Ti pikine rastlandı. Taban malzemesini karakterize eden pikler X ışınının yüzeyde oluşan oksit tabakasından taban malzemeye doğru penetre olduğunu gösterdi. Diğer taraftan oluşan rutil piki yüzey pürüzlülükleri açısından değerlendirildiğinde bu pikin relatif yoğunluğunun değiştiği fark edildi. Pürüzlülük değerinin artışı ile rutil pikinin yoğunluğunun arttığı gözlemlendi. Bu durum pürüzlülük değerlerinin oksit tabakasının büyümesi üzerinde etkili olduğunu gösterdi. Ayrıca $2\Theta = 53^\circ$ deki Ti pikine bitişik ikincil bir faz gözlemlendi. Bu faz oksijenin Ti içersinde çözünmesi ile oluşan Ti(O) fazı olarak değerlendirildi. Ayrıca Ti pikinin düşük açılara doğru kaydığı gözlemlendi. Bunun sebebi ise oksijenin Titanyum içersinde çözünmesi ve artık gerilme ile ilişkilendirildi.

750 °C de ki termal oksitleme işleminden sonra elde edilen XRD desenlerinde ise oldukça yoğun ve farklı yansıma açılarında çok sayıda rutile ve Ti piklerine rastlandı (Şekil 4.7 ve Şekil 4.10). Ti piklerinin düşük açılara doğru kaydığı bu sıcaklıkta da gözlemlendi. Diğer taraftan, 550 °C de oksitlenen numunelere göre taban malzemesinden gelen piklerin yoğunluğunun ve sayısının azaldığı fark edildi. $2\Theta = 27.4^\circ$ ki en baskın olan rutile pikinin yoğunluğu pürüzlülük değerleri ile ilişkilendirildi ve 550 °C de oksitlenen numunelerle benzer sonuçlar gösterdi. Rutil pikinin yoğunluğunun artan pürüzlülükle arttığı tespit edildi.

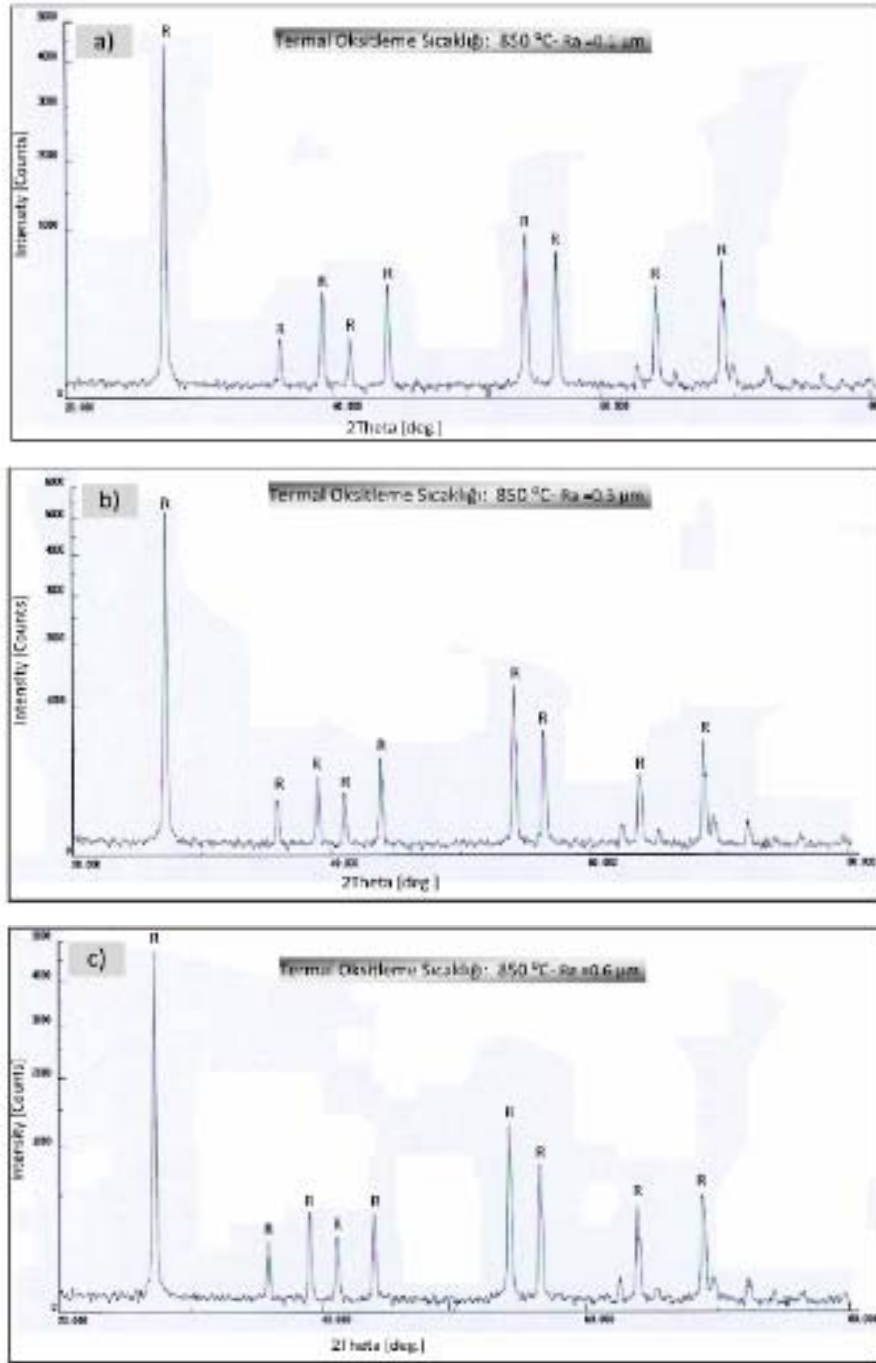
850 °C de ki termal oksitleme işleminden sonra elde edilen XRD desenlerinde taban malzemeye ait herhangi bir Ti piklerine rastlanmadı (Şekil 4.8 ve 4.11). Bu durum kalın oksit tabaksından dolayı yansımaların oksit tabasından alındığını, taban malzemeye x-ışınının ulaşmadığını gösterdi. Diğer termal oksitleme sıcaklıklarında referans alınan $2\theta=27.4^\circ$ ki rutil pikinin yoğunluğunun oldukça yüksek olduğu gözlemlendi. Krishna ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarla karşılaştırıldığında 850 °C deki yoğun rutile piklerinin bu çalışma ile paralellik arz ettiği belirlenmiştir (Krishne et al. 2007). Bununla birlikte bu pikin yoğunluğundaki değişim miktarı pürüzlülük değerleri ile bu sıcaklık için çok değişmediği tespit edilmiştir.



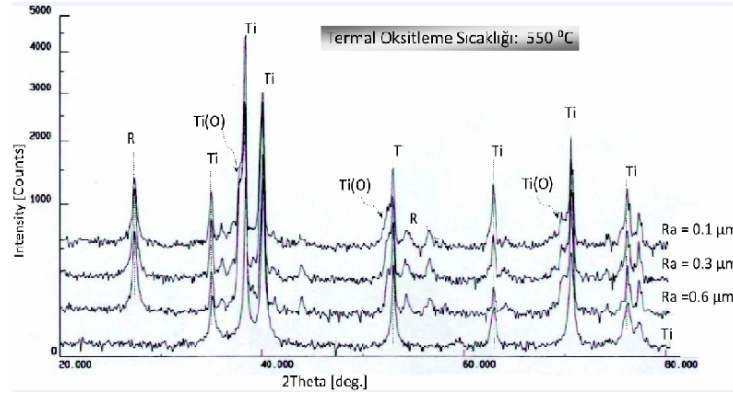
Şekil 4.6. 550 °C de termal oksitleme işleminden sonra elde edilmiş numunelerin XRD sonuçları, a) $R_a=0.10 \mu\text{m}$, b) $R_a=0.30 \mu\text{m}$ ve c) $R_a=0.60 \mu\text{m}$.



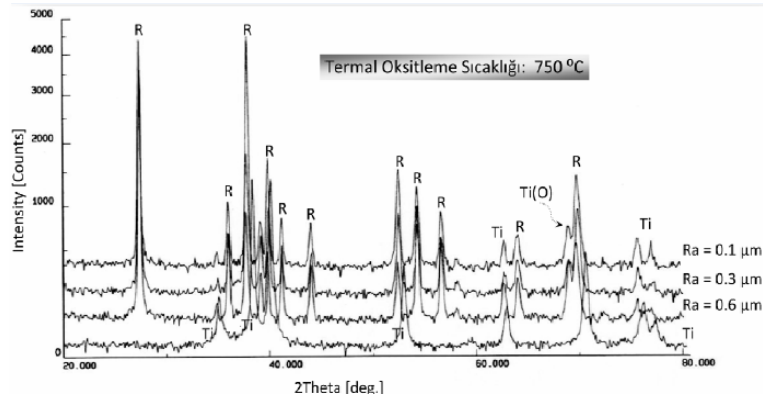
Şekil 4.7. 750 °C de termal oksitleme işleminden sonra elde edilmiş numunelerin XRD sonuçları, a) Ra=0.10 μm , b) Ra=0.30 μm ve c) Ra=0.60 μm .



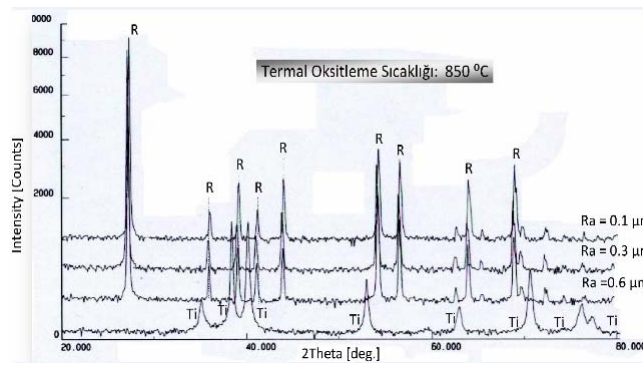
Şekil 4.8. 850 °C de termal oksitleme işleminden sonra elde edilmiş numunelerin XRD sonuçları, a) $R_a = 0.10 \mu\text{m}$, b) $R_a = 0.30 \mu\text{m}$ ve c) $R_a = 0.60 \mu\text{m}$.



Şekil 4.9. 550 °C de termal oksitleme işleminden sonra XRD multi-plot sonuçları.



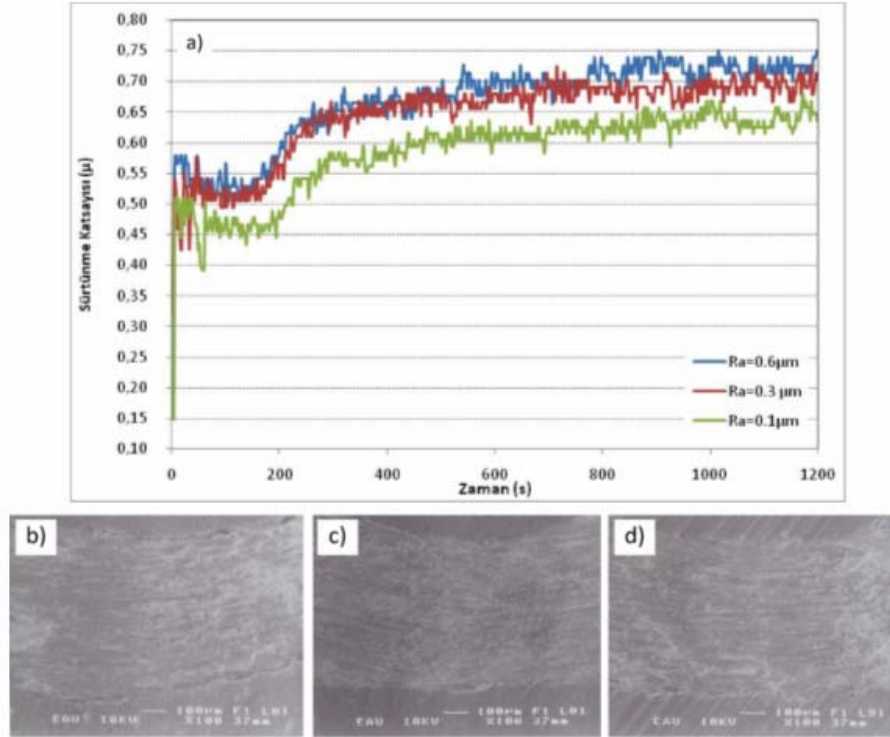
Şekil 4.10. 750 °C de termal oksitleme işleminden sonra XRD multi-plot sonuçları



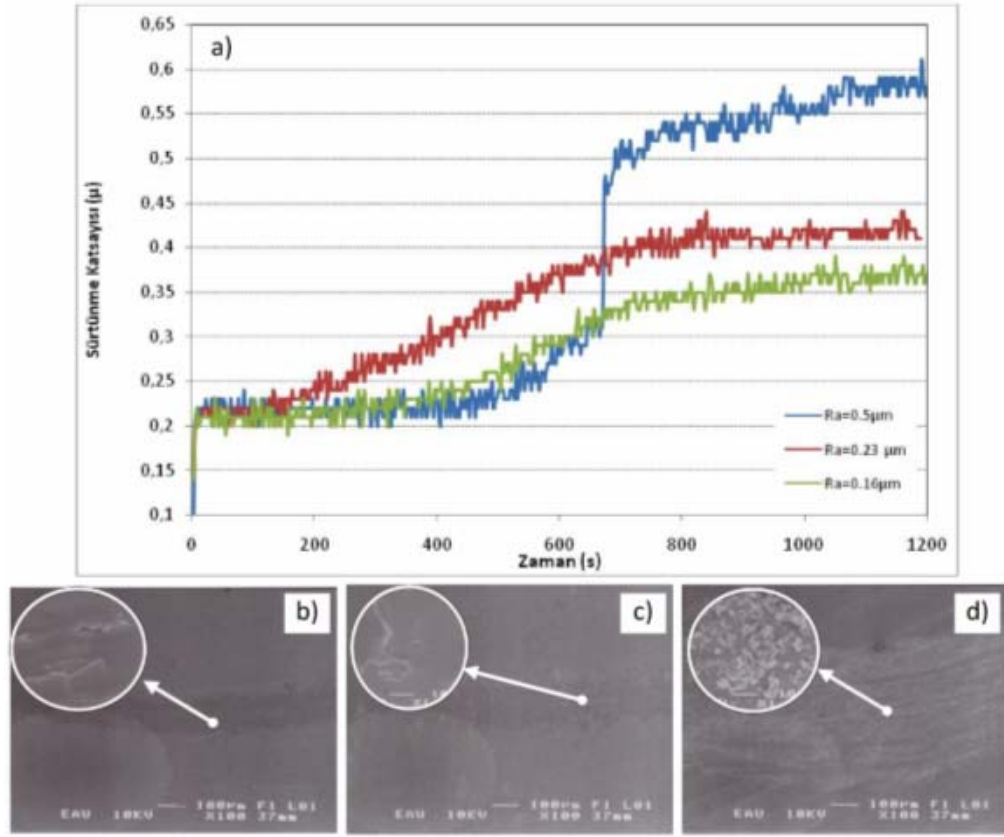
Şekil 4.11. 850 °C de termal oksitleme işleminden sonra XRD multi-plot sonuçları.

4.3. Aşınma Test Sonuçları

Şekil 4.12 de farklı yüzey pürüzlülüklerindeki Titanyumun termal oksitleme öncesi sürtünme katsayısı-zaman ilişkisini ve aşınma izlerinin SEM resimlerini göstermektedir. Pürüzlülük değerlerinin sürtünme katsayısı üzerinde etkili olduğu grafikten açıkça görülmektedir. Tüm oksitsiz numunelerde sürtünme katsayısı yaklaşık 200 saniyeye kadar düşme eğilimi gösterdikten sonra 300 saniyeye kadar hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu süreden sonra kararlı olmayan bir sürtünme katsayılarına ilerlemiştir. SEM görüntülerinden pürüzlü yüzeylerin karşı yüzey ile temas neticesinde meydana gelen plastik deformasyon sonucunda adeziv bir aşınma meydana geldiği görülmektedir. Oluşan aşınma ürünlerinin aşınma izi içerisinde gömüldüğü gözlenmiştir. Kararlı olmayan sürtünme katsayılarına sürtünme çiftleri arasındaki abrasif partiküller neden olmuştur. En düşük sürtünme katsayısı $Ra=0.1 \mu\text{m}$ ’ lik pürüzlülük değerindeki numunelerde gözlenmiştir. Artan pürüzlülük değerleri ile birlikte sürtünme katsayısında artış izlenmiştir.



Şekil 4.12. Farklı yüzey pürüzlülüklerindeki Titanyumun termal oksitlenme öncesi SEM resimleri a) Sürtünme katsayısı-zaman ilişkisini ve aşınma izlerinin SEM resimleri b) $Ra= 0.10 \mu\text{m}$, c) $Ra= 0.30 \mu\text{m}$ ve d) $Ra= 0.60 \mu\text{m}$.



Şekil 4.13. Farklı yüzey pürüzlülüklerindeki Titanyumun 550 °C’de termal oksitlenme sonrası a) Sürtünme katsayısı-zaman ilişkisini ve aşınma izlerinin SEM resimleri b) Ra= 0.10 µm, c) Ra= 0.30 µm ve d) Ra= 0.60 µm.

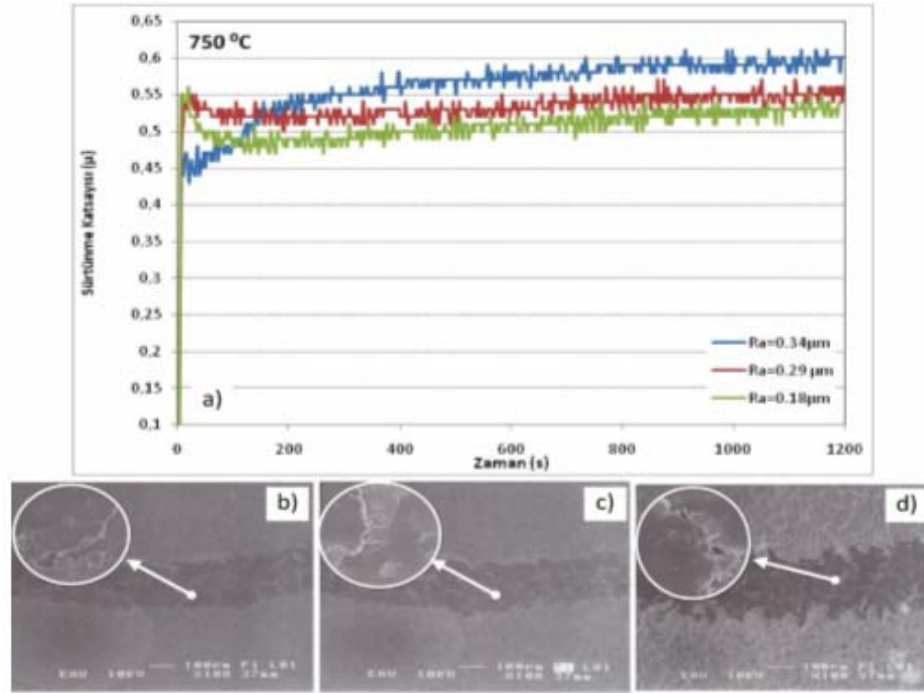
Şekil 4.13 de 550 °C de farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerin termal oksitleme sonrası zamana bağlı olarak sürtünme katsayısı değerlerindeki değişimi ve aşınma izi SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.12 incelendiğinde termal olarak oksitlenmemiş numunelere göre sürtünme katsayılarındaki düşüş açık bir şekilde görülmektedir. Oksitleme sonrası pürüzlülük değerlerine bağlı olarak sürtünme katsayıları 200 saniyeye kadar bütün numunelerde yaklaşık $\mu=0.2-0.24$ değerleri arasında değişim göstermiştir. Bu süreden sonra Ra=0.23µm pürüzlülükteki numunede sürtünme katsayısı yaklaşık 600 saniyeye kadar doğrusal bir artış göstermiş, daha sonra testin sonuna kadar yaklaşık 0,4 lük kararlı bir sürtünme katsayısı ile devam etmiştir. Ra=0.16 ve 0.34 µm pürüzlülüğ sahip numunelerde sürtünme katsayısı 600 saniyeye

kadar artış gösterirken, en yüksek pürüzlülük değerindeki numunenin sürtünme katsayısında ani bir artış gözlenmiştir. Bu numunenin SEM görüntülerinin üst köşesindeki aşınma izinin iç bölgesini gösteren resimde abrasive partiküllerin oldukça yoğun olması sürtünme katsayısının artışına neden olmuştur. En düşük sürtünme katsayısı, en düşük pürüzlülük değerine sahip olan numunede olup, $\mu=0.2$ lik bir değer ile başlayıp, 600 saniye sonra 0.36 lık kararlı bir sürtünme ile testin sonuna kadar devam etmiştir. Bu numunelerin aşınma izi görüntülerinden oluşan oksit filmin yaprak şeklinde kırılarak taban malzemedan ayrıldığı görülmektedir.

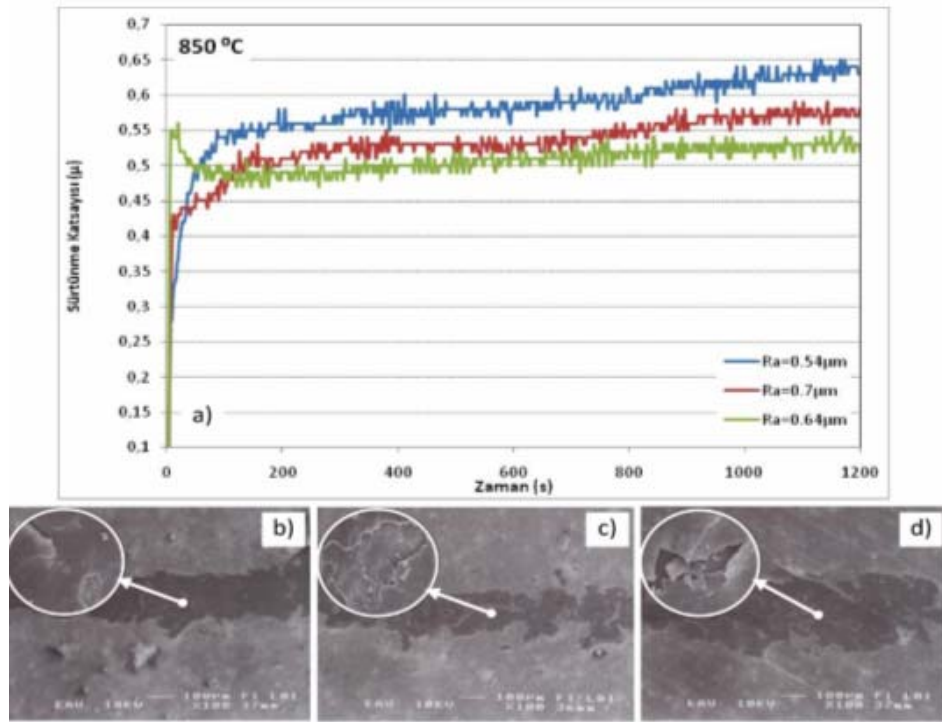
Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 de ise 750 °C ve 850°C de gerçekleştirilmiş termal oksitleme sonrası elde edilen sürtünme grafikleri ve aşınma izi SEM görüntüleri verilmiştir. Sürtünme katsayı değerleri işlemsiz numunelere göre düşük olmasına rağmen, 550 °C de oksitlenen numunelere göre $Ra=0.34 \mu m$ pürüzlülüğündeki numune dışında diğer iki numuneden yüksek olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte her iki sıcaklıkta yapılan oksitleme sonrası elde edilen sürtünme kat sayılarının 550 °C' ye göre daha kararlı olduğu belirlendi. SEM görüntüleri incelendiği zaman her iki sıcaklıkta yapılan oksitleme sonrası aşınma deneylerinde oksit tabakasının gevrek olarak kırıldığı ve taban malzemedan yer yer ayrıldığı gözlemlendi. Ayrıca 850 °C' deki oksit tabakasının yüzeyde spotlar şeklinde büyümesi ve bu spotların sürtünme katsayılarında artışa neden olduğu düşünülmektedir. Aşınma izi görüntülerinden oluşan oksit filmin yaprak şeklinde kırılarak taban malzemedan ayrıldığı görülmektedir.

Sonuç olarak Titanyumun yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının sürtünme katsayısının düşürdüğü belirlenmiştir. Bu durum iki mekanizma ile açıklanabilir. Birincisi, iki yüzey temas halinde olduğu zaman yüzey pürüzlülükleri elastik ve plastik deformasyona maruz kalır. Genellikle temas eden yüzeyler arasındaki plastik deformasyon sürtünme ve aşınma olayını artırdığı kabul edilir. Bununla birlikte eğer temas eden yüzeyler arasındaki deformasyon elastik ise sürtünme ve aşınma olayı azalmaktadır. Böylece termal oksidasyon işlemi aşınma ve sürtünmeyi etkileyen plastik deformasyonu sınırladığı bilinmektedir. Yüzeyler arasındaki elastik temas eden yüzeyler arasında düşük adhezyona sebep olur ve böylece sürtünme kat sayısını düşürür.

İkinci olarak rutile yapıdaki oksijen eksikliği düşük kayma mukavemetine neden olur. Bu çalışmada yapılan oksitleme işleminden sonra yüzeyde oluşan oksit tabakası temas eden yüzeyleri arasında plastik deformasyonu azaltıp elastik deformasyonu artırdığı için sürtünme katsayılarında önemli düşüşler elde edilmiştir. Ayrıca 850 °C deki oksit tabakasının yüzeyde spotlar şeklinde büyümesi ve bu spotların sürtünme katsayılarında artışa neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.14. Farklı yüzey pürüzlülüklerindeki Titanyumun 750 °C’ de termal oksitlenme sonrası a) Sürtünme katsayısı-zaman ilişkisini ve aşınma izlerinin SEM resimleri b) Ra= 0.10 µm, c) Ra= 0.30 µm ve d) Ra= 0.60 µm.



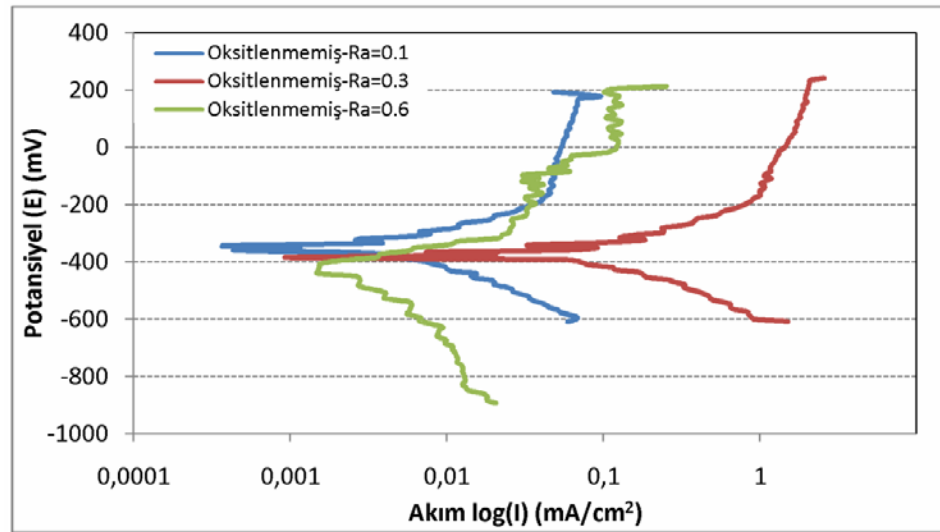
Şekil 4.15. Farklı yüzey pürüzlülüklerindeki Titanyumun 850 °C’ de termal oksitlenme sonrası a) Sürtünme katsayısı-zaman ilişkisini ve aşınma izlerinin SEM resimleri b) Ra= 0.10 μm, c) Ra= 0.30 μm ve d) Ra= 0.60 μm.

4.4 Korozyon Test Sonuçları

Titanyum ve alaşımları mükemmel korozyon direnci ve biyouyumluluklarından dolayı bir çok endüstri dalında kullanıldıkları bilinmektedir. Ancak bu alaşımların bazı saldırgan çevrelerde düşük korozyon özelliklerini sergilemelerinden dolayı kullanımları sınırlanmaktadır (Blayce et al. 1998). Bu nedenle bu alaşımların bütün çalışma ortamlarında korozyon özelliklerini geliştirmek için farklı işlemler uygulanmaktadır.

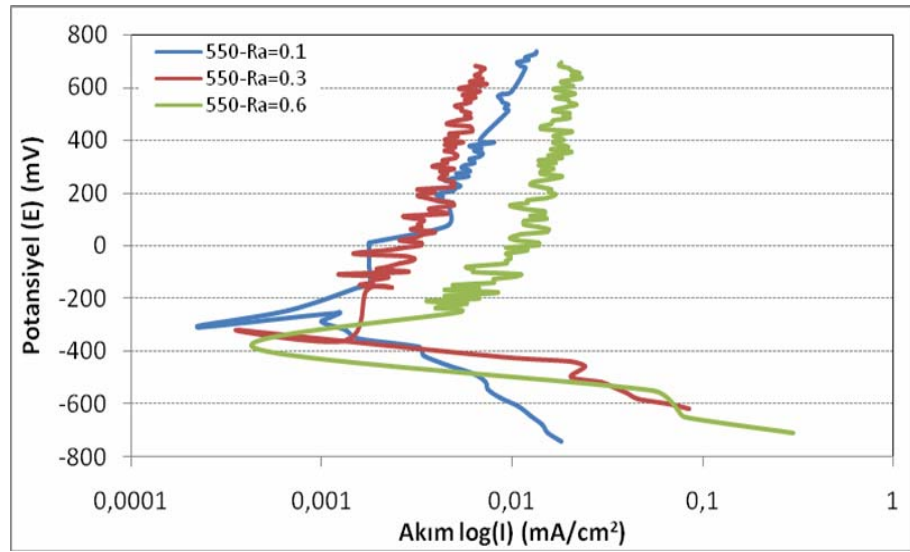
Genellikle normal şartlar altında titanyumun korozyon direncinin yüzeyde oluşan kararlı adezif oksit filimleri sayesinde son derece mükemmel davranışlar sergilemektedir. Ancak yüzeye uygulanan farklı işlemler oluşan bu oksit filminin korozyon direncini tüm ortamlarda geliştireceği düşünülmektedir. Titanyum alaşımlarına korozyon

davranışlarını geliştirebilmek için uygulanan işlemlerden biriside termal oksitleme işlemidir. Bu amaçla Titanyumun termal oksidasyon öncesi ve sonrası davranışları incelenmiştir. Farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip Titanyumun termal oksidasyon öncesi ve sonrası korozyon deneyleri %3,5 NaCl ortamında normal atmosfer şartlarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar polarizasyon eğrilerinde gösterilmiştir. Şekil 4.16'de Termal oksitleme işlemi uygulanmamış numunelerin polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Şekilde de gösterildiği gibi taban malzemesinin pürüzlülüğü Titanyumun korozyon davranışı üzerinde etkilidir. Taban malzemesinin pürüzlülüğünün azalmasıyla numunelerin korozyon potansiyelleri daha soy değerlere, korozyon akımının ise daha düşük değerlere ilerlediği görülmektedir. Polarizasyon eğrileri incelendiğinde oksitlenmemiş numunelerin tümü pasifleşme eğilimi göstermektedir. Ancak pürüzlülük değeri $R_a=0,6 \mu\text{m}$ olan numunelerde yaklaşık -200 mV civarında başlayan pasifleşme eğilimi çok kısa bir süre sonra kırılarak korozyona uğramış ancak daha sonra oluşan pasif tabaka pasifleşme eğilimini devam ettirmiştir.



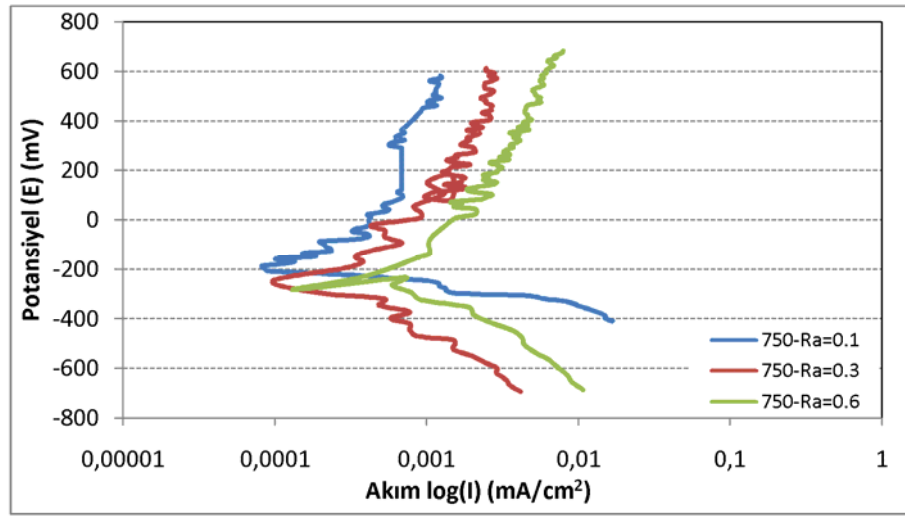
Şekil 4.16. Termal oksitleme işlemi uygulanmamış numunelerin polarizasyon eğrilerini

550°C’de 8 saat süreyle termal oksitleme işlemine tabi tutulmuş numunelerin polarizasyon eğrileri işe Şekil 4.17’de gösterilmektedir. Burada görüldüğü gibi taban malzemesi pürüzlülüğünün korozyon davranışı üzerinde etkili olduğunu, en soy korozyon potansiyeli ve en düşük akıma sahip numuneler, pürüzlülük değeri az olan numunelerde elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta oksitlenmiş numunelerin korozyon davranışı oksitlenmemiş numunelerin korozyon davranışına göre daha üstün bir davranış sergilediği görülmektedir. Bu durumun sebebi, oksitleme işlemi sonunda yüzeyde oluşan kararlı ve kristal yapıya sahip olan oksit tabakasıdır. $R_a=0,1 \mu\text{m}$ pürüzlülük değerine sahip olan oksitlenmemiş numunenin korozyon potansiyeli yaklaşık olarak -358 MV iken, bu numunenin 550°C’de 8 saat oksitleme işleminden sonra korozyon potansiyeli yaklaşık -306 MV da değiştiği gözlenmiştir. Bunun sebebinin oksitleme işlemi sonunda yüzeyde oluşan oksit tabakasının daha kalın ve kararlı olmasından ileri geldiği söylenebilir.

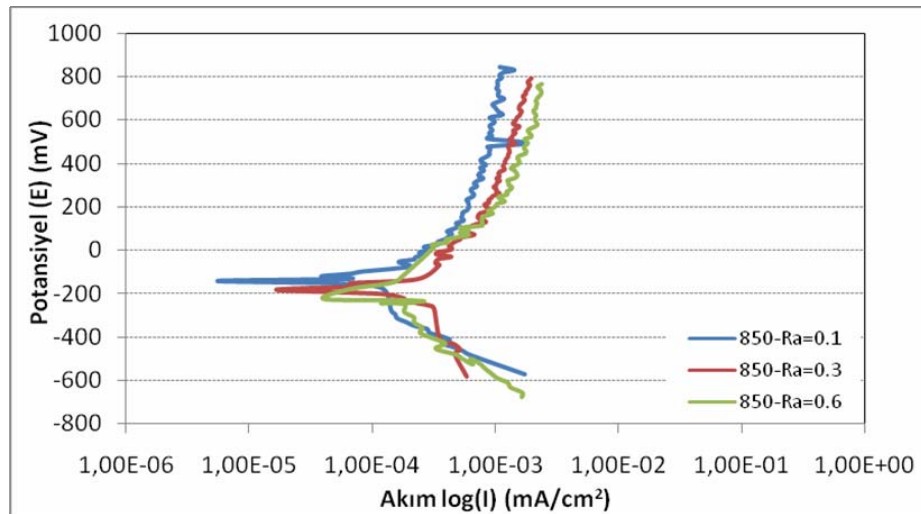


Şekil 4.17. 550°C’de 8 saat süreyle termal oksitleme işlemine tabi tutulmuş numunelerin polarizasyon eğrileri

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 ise 750°C ve 850°C de oksitleme işlemi uygulanmış numunelerin polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Oksitleme sıcaklığının artması ile numunelerin korozyon potansiyelleri daha soy değerlere yükseldiği ve korozyon akımlarının ise daha düşük değerlere doğru ilerlediği gösterilmektedir. Benzer olarak pürüzlülüğün korozyon potansiyeli ve akımı üzerinde etkili olduğu ve en iyi korozyon davranışı düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde elde edilmiştir.



Şekil 4.18. 750°C de oksitleme işlemi uygulanmış numunelerin polarizasyon eğrileri



Şekil 4.19. 850°C de oksitleme işlemi uygulanmış numunelerin polarizasyon eğrileri

En büyük korozyon potansiyeli (en soy davranış) 850°C de oksitlenmiş $R_a=0,1 \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde elde edilmiştir. Oksitleme sıcaklığının artması ile yüzey üzerinde oluşan oksit tabakasının kalınlığının artması ve oluşan tüm oksit tabakasının XRD sonuçlarındanda görüldüğü gibi Rutile fazında oluşması korozyon davranışlarını iyileştirdiği söylenebilir. Tüm polarizasyon eğrilerinde belirli bir pasifleşme davranışı gözlenmesine rağmen en kararlı davranış 850°C de oksitlenmiş numunelerde gözlenmiştir. 550°C ve 750°C de oksitlenen numunelerin anodik polarizasyon sırasında yüzeyde oluşan oksit filmleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 den görüldüğü gibi polarizasyon sırasında sık olarak oksit tabakasının kırılıp korozyona uğradığı ve ardından hızlı bir şekilde oksitlenerek tekrar pasif bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Diğer yandan pürüzlülük değeri yüksek olan taban malzemeler üzerinde daha pürüzlü yüzeyler oluşmuş ve oksitlenme sıcaklığının artması ile bu pürüzlülük değerinin artışı yüzey profilometresi ile tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünde korozyon davranışı üzerinde etkili olmasına rağmen, termal oksidasyon sonrası oluşan oksit tabakasının kalınlığının korozyon davranışı üzerinde daha etkili olduğu söylenebilir. Korozyon deneylerinden elde edilen korozyon potansiyelleri ve korozyon akım değerleri Çizelge 4.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Korozyon deneyleri sonrası numunelerin korozyon potansiyelleri ve akım değerleri

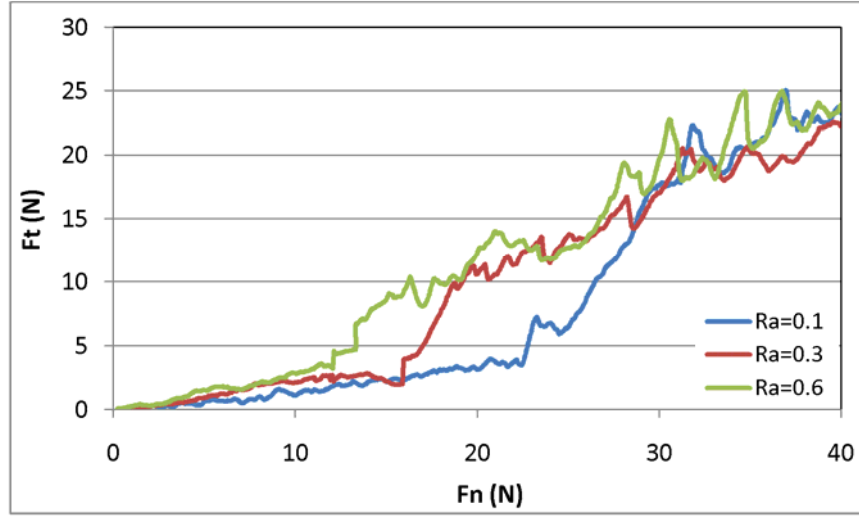
Titanyum Numune	Korozyon Potansiyeli (E_{kor}) (mV)			Korozyon Akımı (I_{kor}) (mA)		
	$R_a=0.1 \mu\text{m}$	$R_a=0.3 \mu\text{m}$	$R_a=0.6 \mu\text{m}$	$R_a=0.1 \mu\text{m}$	$R_a=0.3 \mu\text{m}$	$R_a=0.6 \mu\text{m}$
Oksitlenmemiş	-358	-384	-439	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$9.2 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
550 °C	-306	-314	-389	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$
750 °C	-208	-247	-284	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$9.7 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
850 °C	-140	-180	-225	$5.4 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$

4.5 Sctratch (Çizme) Test Sonuçları

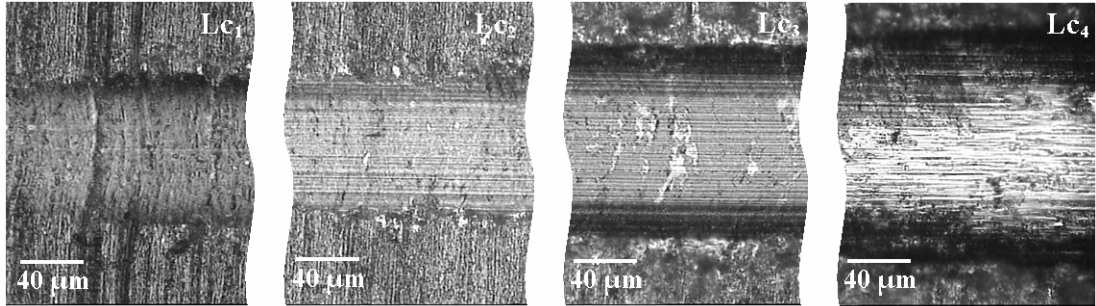
Oksit tabakası taban malzeme arasındaki adhezyonu artan yük şartları altında değerlendirmek için sctratch testinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.20’de gösterilmektedir. Bilindiği gibi adhezyon özellikleri kritik yük (L_c) ile kontrol edilir. Scratch testleri sırasında meydana gelen bozunmalar genellikle L_{c1} , L_{c2} , L_{c3} ve L_{c4} olarak isimlendirilen kritik yükler ile ifade edilir. $R_a=0.1 \mu m$ pürüzlülüğüne sahip oksitlenmiş numunenin sctratch testinden sonra bu bölgelerin SEM görüntüleri Şekil 4.21’de gösterilmektedir. Bu çalışmada kritik yük olarak sürtünme kuvvetinin ani olarak yükseldiği adhezif bozunmanın meydana geldiği L_{c2} kritik yükü dikkate alınmıştır. Şekil 4.20’den görüldüğü gibi farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerin $550^\circ C$ de 8 saat oksitleme işleminden sonra elde edilen F_t (sürtünme kuvveti)- F_n (normal kuvvet) grafiğinden görüldüğü gibi, taban malzemesi pürüzlüğünün scratch davranışı üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir.

Taban malzemesi yüzey pürüzlülükleri $R_a=0.1$, 0.3 ve $0.6 \mu m$ olan numunelerin kritik yük (L_{c2}) değerleri sırasıyla 22, 17 ve 13 N olarak tespit edilmiştir. Pürüzlülük değerleri düşük olan numunelerin kritik yük değerlerinin daha yüksek, adezyonlarının yüksek olduğu ve adezif bozunmanın daha geç başladığını göstermektedir. Ancak pürüzlülük değeri yüksek olan numunelerde ise pürüz uç kısmında bulunan oksit tabakalarının kısa sürede kırılarak abrasif etki meydana getirmesi ve sonuçta da düşük kritik yük değerlerine sahip olmasına neden olmaktadır.

Diğer taraftan 750 ve $850^\circ C$ de oksitlenen numunelerin oksitleme sıcaklığının artışı yüzeylerin pürüzlülük değerlerinin artması scratch ucunun bu deneyi gerçekleştirmesini engellemiştir. Bu nedenle sadece $550^\circ C$ de oksitlenen numunelerin scratch deneyleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.20. 550 °C de 8 saat oksitlenmiş Titanyumun scratch grafikleri

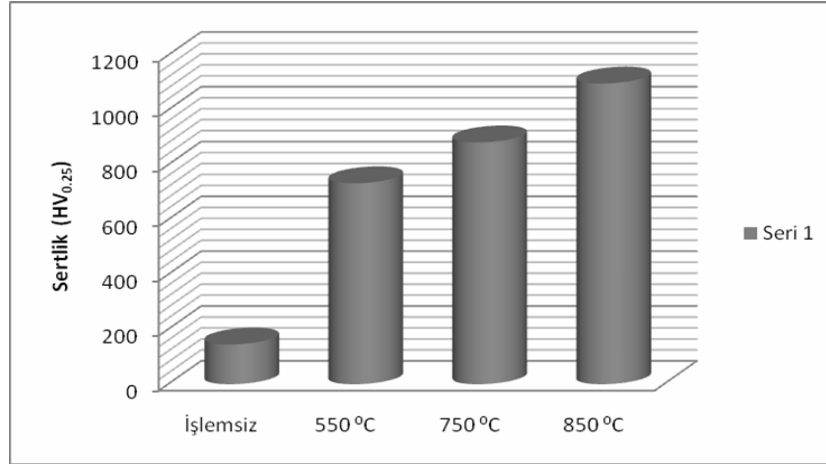


Şekil 4.21. Ra=0.1 µm pürüzlülüğüne sahip 550 0C de 8 saat oksitlenmiş Titanyumun srtach testi sonrası SEM görüntüleri.

4.6. Sertlik Sonuçları

Termal oksitleme işleminden önce ve sonra numunelerin sertlik değişimleri Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Termal oksitleme işleminin numunelerin sertlik değerlerini önemli derecede (Yaklaşık 6-8 kat) artırdığı gözlenmiştir. Oksitleme işlemi sonunda numunelerin sertliğinin artmasının en önemli nedeni yüzeyde oluşan TiO_2 tabakasıdır.

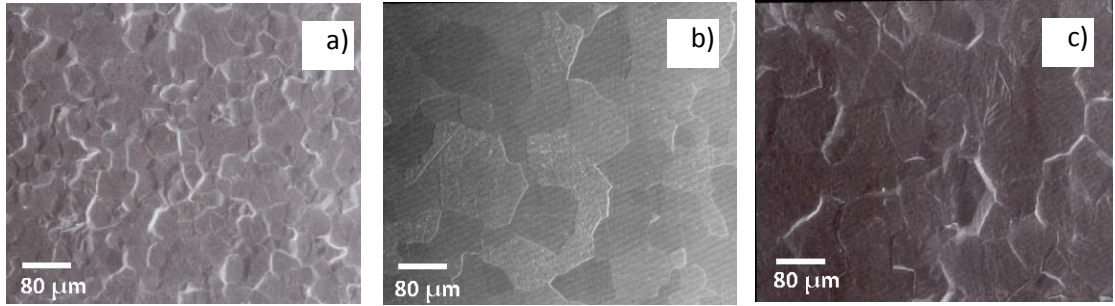
Oksitleme sıcaklığının artması ile sertlik değerlerinde önemli artış elde edilmiştir. Bu artışın sebebinin XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi termal oksitleme sıcaklığının artması ile yüzeyde oluşan en kararlı ve sert rutile fazının yoğunluğun ve kalınlığının artması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.22. Ra= 0.1 µm pürüzlüğüne sahip Titanyumun oksitleme öncesi ve sonrası sertlik değerleri

4.7. Kesit Alanı İncelemeleri

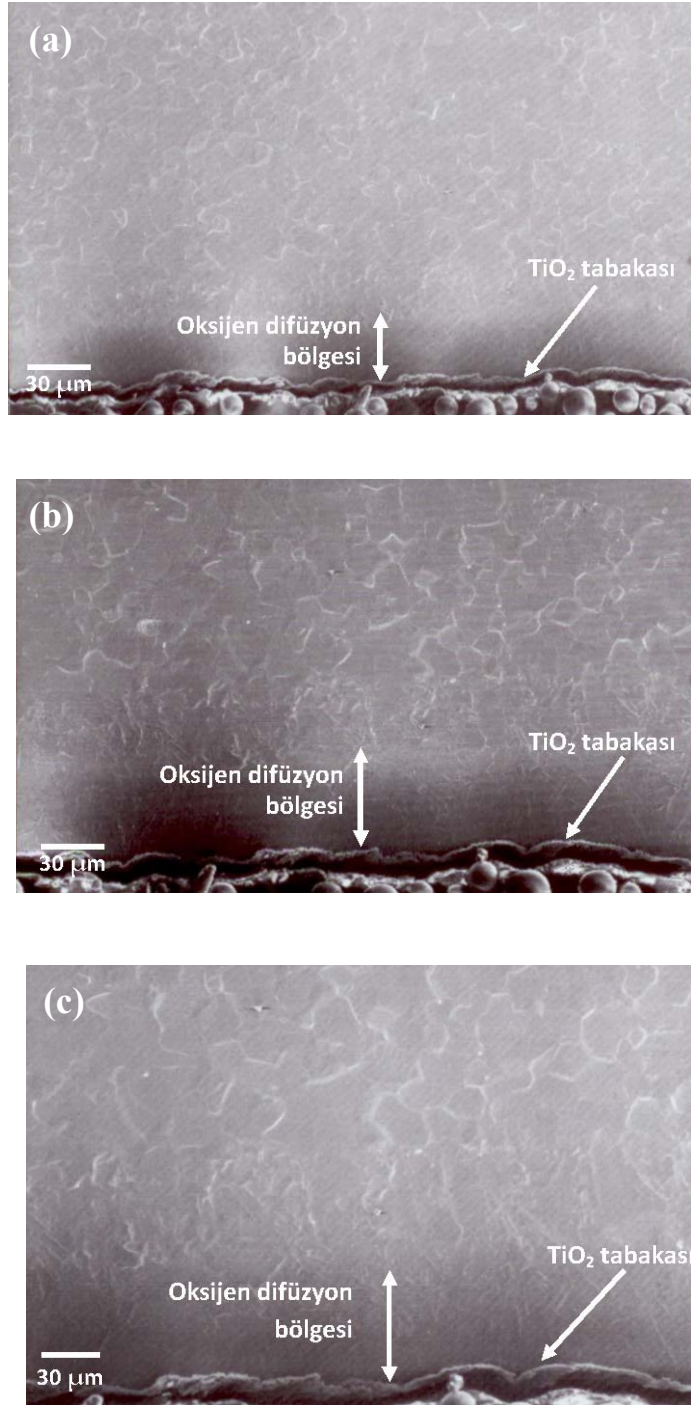
Şekil 4.23. 550, 750 ve 850°C de 8 saat termal oksitleme işlemine tabi tutulduktan sonra Titanyumun oluşan iç yapıların SEM resimlerini göstermektedir. Oksitleme işlemine tabi tutulmuş taban malzemesinin iç yapı analizi için HCl ve HNO₃ karışımından oluşan dağlama çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.23 den görüldüğü gibi Titanyumun bütün sıcaklıklarda uniform bir tane yapısından oluştuğu görülmektedir. Ancak oksitleme sıcaklığının artması ile birlikte oksit tabakasının altında bulunan malzemenin tane boyutunda belirgin artış gözlenmiş ve en kaba taneli yapı 850°C de oksitlenen numunelerde elde edilmiştir.



Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklarda oksitlenen Titanyumun içyapıları a) 550, b)750 ve c) 850°C

Farklı sıcaklıklarda 8 saat termal oksitleme işleminden sonra Titanyumun kesitinin mikroyapıları Şekil 4.24 de gösterilmektedir. Titanyumun termal oksitleme işleminden sonra yüzeyde bir TiO_2 tabakası ve bu tabakanın altında oksijenin difüze olduğu oksijen difüzyon bölgesinin meydana geldiği bilinmektedir (Gülyüz at all,2204, Dearnley at all,2004, Dong and Bell,2000, Güçlü at all,2006). Şekil 4.24 den görüldüğü gibi tüm oksitleme sıcaklıklarında yüzeyde TiO_2 tabakası ve hemen onun altında oksijen difüzyon bölgesinin oluştuğu gözlenmektedir. 550 °C’de oksitlenen numunelerde yüzeyde oluşan oksit tabakası yaklaşık 5-6 μm iken, oksitleme sıcaklığının artırılması ile bu kalınlığın arttığı gözlenmiştir. Bu kalınlık yaklaşık olarak 750 °C de 8 μm ve 850 °C de ise 10-11 μm olduğu tespit edildi.

Ayrıca oksit tabakasının altında bulunan oksijen difüzyon bölgesinin de özellikleri taban malzemesine göre farklılıklar göstermektedir. Bunun sebebi ise bu bölgede oksijenin çözünerek katı eriyik sertleşmesi meydana getirmesidir. Benzer olarak oksitleme sıcaklığının artması ile oksijen difüzyon bölgesinin kalınlığının da değiştiği ve bu bölge taban malzemesinin iç kısımlarına doğru ilerlediği gözlemlendi. Yine en geniş oksijen difüzyon bölgesine Şekil 4.24 c den görüldüğü gibi 850 °C de oksitlenen numunelerde gözlenmiştir.



Şekil 4.24. Termal oksitleme işleminden sonra Titanyumun kesit görüntüleri a) 550, b)750 ve c) 850°C

5. SONUÇ

Farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip Titanyumun termal oksidasyon sonrası korozyon ve aşınma direncini incelemeye yönelik deneysel bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- Termal oksitleme öncesi $R_a=0.10\ \mu\text{m}$, $R_a=0.30\ \mu\text{m}$ ve $R_a=0.60\ \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerin oksidasyon sonrası bu değerlerin değiştiği gözlenmiştir. $R_a=0.1\ \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde 550, 750 ve 850°C deki termal oksitleme sonrası pürüzlülük değerlerinin arttığı, $R_a=0.6\ \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğündeki numunelerde ise bu sıcaklıklarda pürüzlülüğün düştüğü tespit edilmiştir. $R_a=0.3\ \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde sıcaklığa bağlı olarak farklı değişimler gözlenmiş, numunelerin 550 ve 750°C deki termal oksitleme ile pürüzlülük değerinin düştüğü 850°C de ise arttığı tespit edilmiştir. $R_a=0.6\ \mu\text{m}$ pürüzlülüğündeki numunelerin termal oksitleme ile pürüzlülüğünün azalması yüzey alanı ile ilişkilendirilmiştir. Artan yüzey alanı ile oksidasyon hızının artması pürüz boşluklarının dolmasına sebep olduğu ve pürüzlülüğü azatlığı düşünülmektedir. Pürüzlülüğü düşük numunelerde ise bu durumun tersi gözlenmiştir. Oksitleme sıcaklığı açısından her bir pürüzlülük değeri ayrı ayrı değerlendirildiğinde sıcaklığın artışı ile pürüzlülüğün arttığı belirlenmiştir.

- XRD sonuçlarından tüm oksidasyon sıcaklıklarında ve tüm pürüzlülük değerlerinde farklı açılarda yansıyan TiO_2 nin sadece rutile yapısına rastlanmıştır. $R_a=0.60\ \mu\text{m}$, $0.30\ \mu\text{m}$, ve $0.10\ \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğüne sahip Titanyumun 550°C de 8 saatlik termal oksitleme sonrası XRD desenleri incelendiğinde $2\theta=27.4^\circ$ de tek bir rutile fazı gözlenmiştir. Daha yüksek yansıma açılarında ise taban malzemesinden gelen birçok Ti piklerine rastlanmıştır. Taban malzemesini karakterize eden pikler X ışınının yüzeyde oluşan oksit tabakasından taban malzemeye doğru penetre olduğunu göstermiştir. Pürüzlülük değerinin artışı ile rutil pikinin yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Bu durum

pürüzlülük değerlerinin oksit tabakasının büyümesi üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.

- 850°C de ki termal oksitleme işleminden sonra elde edilen XRD desenlerinde taban malzemeye ait herhangi bir Ti piklerine rastlanmamıştır. Bu durum kalın oksit tabakasından dolayı yansımaların oksit tabasından alındığını, taban malzemeye x-ışınının ulaşmadığını göstermiştir.
- Aşınma deneyleri sonucunda taban malzemesi pürüzlülüğünün titanyumun aşınma davranışı üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca termal oksitleme işlemi neticesinde oluşan oksit tabakasında oksitlenmemiş numunelere göre aşınma davranışlarını iyileştirdiği belirlenmiştir. Oksitlenmemiş ve oksitlenmiş tüm numunelerde en düşük sürtünme kat sayısı $R_a=0,1$ μm lik pürüzlülüğe sahip numunelerde gözlenmiştir. Tüm oksitlenme sıcaklıklarında en düşük sürtünme katsayısı 550 °C de en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde elde edilmiştir. 750 ve 850 °C de oksitlenen numunelerin sürtünme kat sayıları ise 550°C ye göre daha yüksek, oksitlenmemiş numunelere göre daha düşük değer elde edilmiştir. Bunun sebebi 750 ve 850 °C sıcaklıklarda yapılan oksitleme sonrası aşınma deneylerinde oksit tabakasının gevrek olarak kırılması ve abrazif aşınmaya sebep olmasıdır.
- Taban malzemesinin pürüzlülüğünün Titanyumun korozyon davranışı üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Taban malzemesinin pürüzlülüğünün azalmasıyla numunelerin korozyon potansiyelleri daha soy değerlere, korozyon akımının ise daha düşük değerlere ilerlediği görülmektedir. Termal oksitleme işlemini numunelerin korozyon davranışı üzerinde etkili olduğu ve tüm oksitlenme sıcaklıklarında korozyon özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir.
- Oksitleme sıcaklığının artması ile numunelerin korozyon potansiyelleri daha soy değerlere yükseldiği ve korozyon akımlarının ise daha düşük değerlere doğru ilerlediği tesbit edildi. Bunun sebebi ise oksitlenme sıcaklığının artması ile yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığının artmasından ileri geldiği söylenebilir.

- Tüm oksitleme sıcaklıklarında pürüzlülüğün korozyon potansiyeli ve akımı üzerinde etkili olduğu ve en iyi korozyon davranışı düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde elde edilmiştir.
- En büyük korozyon potansiyeli (en soy davranış) 850°C de oksitlenmiş $Ra=0,1 \mu m$ yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde elde edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün korozyon davranışı üzerinde etkili olmasına rağmen, termal oksidasyon sonrası oluşan oksit tabakasının kalınlığının korozyon davranışı üzerinde daha etkili olduğu gözlenmiştir.
- Oksitlenmiş numunenin scrtach testinden sonra taban malzemesi pürüzlülüğünün scratch davranışı üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Pürüzlülük değerleri düşük olan numunelerin kritik yük değerlerinin daha yüksek, adezyonlarının yüksek olduğu ve adezif bozunmanın daha geç başladığı tespit edilmiştir.
- Termal oksitleme işleminin numunelerin sertlik değerlerini önemli derecede (Yaklaşık 6-8 kat) artırdığı gözlenmiştir. Oksitleme sıcaklığının artması ile sertlik değerlerinde önemli artış elde edilmiş, bu artışın sebebinin termal oksitleme sıcaklığının artması ile yüzeyde oluşan en kararlı ve sert rutile fazının yoğunluğun ve kalınlığının artması ile ilişkilendirilmiştir.
- Oksitlenmiş numunelerin yüzeyinde TiO_2 tabakası ve hemen onun altında oksijen difüzyon bölgesinin olduğu gözlenmiştir. Oksitlenme sıcaklığının artması ile TiO_2 tabakası ve oksijen difüzyon bölgesinin kalınlıklarının arttığı gözlenmiştir. En kalın oksit tabakası ve en geniş oksijen difüzyon bölgesi 850°C de oksitlenen numunelerde elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Bailor J.C., Elemeleus H.J., Nyholm R., Trotman A.F. Dickenson, Comprehensive inorganic Chemistry 1973, p 357
- Bloyce A., P.-Y. Qi, H. Dong, T. Bell, Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance, Surface and Coatings Technology 107 (1998) 125–132
- Boyer, R., Welsch, G., Collings, E.W., Materials properties hand-book: titanium alloys. Materials Park, Oh. Asm International, 1994
- Abalı S., TiO₂ Ergiyiginden Rutil ve Anataz Fazlarının Çekirdeklenme Kinetigi Kasım-Aralık / November-December 2007/No.23
- Akdaş Y.F., Termal Oksidasyon Yöntemi ile CP-Ti ve Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Modifikasyonu, Şubat 2006, 85 sayfa
- A.Senhar, I. Gotman, S. Radin and P. Ducheyne, Ceram. Int. 26 (2000) 709.
- Boettcher C., Deepcase hardening of titanium alloys with oxygen, surface engineering, 2000(2), pp. 148-152
- Bülbül, Ferhat Prof.Dr. İhsan Efeoğlu, Darbeli DC güç kaynağı kullanılarak cfubmsip ile büyütülmüş MoS₂-Ti kompozit filmlerin yapısal, tribolojik ve mekanik özelliklerinin karakterizasyonu., Erzurum, 2002
- Carrera, R.1,2, Castillo, N.2, Arce, E.2, Vázquez, A. L.1, 2, Moran-Pineda, M.1, Montoya, J. A.1, Del Ángel, P.1, Castillo, S.1, 2, nanocrystals analysis of tio₂ by x-ray rietveld refinement and transmissiionelectron microscopy (tem), Acta Microscopica Vol. 17, No. 1, 2008, pp. 85–93.
- Chu-Chi Tinga, San-Yuan Chena,, Dean-Mo Liub, Preferential growth of thin rutile TiO films upon 2 thermal oxidation of sputtered Ti films, Thin Solid Films 402 (2002) 290–295
- Chuanlin Zheng, Zhong Xu, Xishan Xie, Zhuyong He and Jianxin Dong, J. Univ. Sci. Technol. Beijing 24 (2002) 44.
- C.Q. Yuan, Z. Peng, X.P. Yan, X.C. Zhou, Surface roughness evolutions in sliding wear process, Wear 265 (2008) 341–348
- D.Maugis, G.Desalos-nadrell, A.Heurtal, R.Courtal, ASLE, Trans.21 (1978), 1-19.
- Dong H., Bell T., Enhanced wear resistance of titanium surface by a new termal oxidation treament, wear, 2000 (238), pp 131-137
- D. Siva Rama Krishna, Y.L. Brama, Y. Sun, Thick rutile layer on titanium for tribological applications, Tribology International, Volume 40, Issue 2, February 2007, Pages 329-334.
- D. Siva Rama Krishna, Y. Sun, Thermally oxidised rutile-TiO₂ coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement, Applied Surface Science 252 (2005) 1107–1116
- Fery N, Buchillier T., Le VD., Steinemann SG., Properties of surface oxides on titanium and titanium alloys, Titanium 92 science and technology, 1993, PP 1999-20006
- F.M. Güçlü, H. Çimenoglu, E.S. Kayalı, The recrystallization and thermal oxidation behavior of CP-titanium, Materials Science and Engineering C 26 (2006) 1367 – 1372
- Güleryüz H. Surface Treatment of Ti6Al4V Alloy By thermal Oxidation, 2003

- Gobel, M., Haannappel, V.A.C. and Stroosnijder, M.F., 2001. On the determination of diffusion coefficient of oxygen in one-phase Ti (α -Ti) and two-phase (α -and β -Ti) by micro-hardness measurement, *Oxidation of Metals*. 55. 137-151
- Güleryüz Hasan, Hüseyin Çimenoglu, Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy, *Biomaterials*, Volume 25, Issue 16, July 2004, Pages 3325-3333.
- Güleryüz Hasan, Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Özelliklerinin Termal Oksidasyon ile Geliştirilmesi, mayıs 2003, 81 sayfa
- H. Dong , T. Bell, Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment, *Wear* 238_2000.131–137
- H. L'enfant, P. laurens, M. C. sainte catherine, T. Dubois and J . AMOUROUX, *Surf. Coat.Technol.* 96 (1997) 169.
- Imam, M.A., Fraker, A.C., Brown, S.A., Lemons J.E. 1996
- J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, Thermal oxidation of single crystalline aluminum nitride, *Materials Characterization* 58 (2007) 672–679
- Ji-Ho Park, Doug-Youn Lee and Kyoung-Nam Kim, characterization of the surface oxide on thermally oxidized Ti6Al4V alloy for improvement of bioactivity, Abs. 1, 205th Meeting, © 2004 The Electrochemical Society, Inc.
- K. Matsuura and M. Kudoh, *Acta Materialia* 50 (2002)
- Kofstad, P., 1988. *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science Essex.
- Loinaz A., Rinner M., Alonso F., Ofiante JI., Esinger W., Effects of plasma microstrue of Ti6Al4V, surface coatings and Technology, 1998, pp. 103-104
- Lund BM, Soransen G., Surface improvement of Ti by ion bombardment, international Conference on Titanium and aluminium, February, 1990, Paris
- M.C. Garcia-Alonso, L. Saldanab, G. Vallesb, J.L. Gonzalez-Carrasco, J. Gonzalez-Cabrero, M.E. Martinezd, E. Gil-Garaye, L. Munuerae, In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidized Ti6Al4V alloy, *Biomaterials* 24 (2003) 19–26
- M.N.Gardos, H.S.Hong, W.O.Winer, *Tribol.Trans.*, 22-12, 1991, 125-129.
- Mu-Rong Yang, S.K. Wu_, Oxidation resistance improvement of Ti-50Al intermetallics by pre-oxidizing and subsequent polishing Institute of Materials Science and Engineering, National Taiwan University, 106 Taipei, Taiwan, ROC Received 17 August 1999
- P. A. Dearnley, K. L. Dahm, H. Çimenoglu, The corrosion–wear behaviour of thermally oxidized CP-Ti and Ti–6Al–4V, *Wear*, Volume 256, Issue 5, March 2004, Pages 469-479.
- Patsinis S.E., Vemury S., *Particle Formation in Gases* 1996, p 88
- Petemir İmdat Zafer, Sürtünme ve Aşınmada Yüzey Etkileri Bitirme Ödevi, 1995
- R. W. HANZEL, *Metal Progress* 3 (1954) 89.
- Smith, F. William, *Smith structure and properties of engineering alloys*, 2001
- Ulrike Diebold, The surface science of Titanium Dioxide, *Surface Science Reports*, 48(2003), 53-229.
- W. Shi, H. Dong, T. Bell, Tribological behaviour and microscopic wear mechanisms of UHMWPE sliding against thermal oxidation-treated Ti6Al4V, *Materials Science and Engineering A291* (2000) 27–36

W. Yan, X. X. Wang, Materials Science and Engineering 2004, Surface hardening of titanium by thermal oxidation Zhejiang University, Hangzhou 310027, People's Republic of China
www.enerjiplatformu.org
www.forumto.com

ÖZGEÇMİŞ

Aslen Rize ilinin Çamlıhemşin ilçesi Çat Köyünden olup 1983 yılında Erzurum ilinde doğdu. İlk, Orta ve Lise Öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünde üniversite öğrenim hayatına başladı ve 2005 yılında Makine Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilimdalı, Kontrüksiyon ve İmalat Bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

Temmuz 2005 tarihi itibariyle serbest makine mühendisi olarak görev yapmaktadır.