Demirdışı Metaller
TİTANYUM

Titanyumun Tarihçesi

- İlk kez 1825'de düşük saflıkta titanyum üretildi ancak 1910 yılına kadar kayda değer saflıkta metalik titanyumun üretimi yapılmadı.

- Titanyum II.Dünya savaşından sonrasına kadar nadir metal olarak kaldı.

- Titanyum alaşımlarının yüksek mukavemet/yoğunluk oranı ve çok yüksek korozyon direnci gibi özellikleri jet motorlarında ve askeri uçaklarda kullanmak amacıyla mühendislerin büyük ilgisini çekmiştir dolayısıyla ilk büyük ölçekli üretimi 1950'lerde başlamıştır.

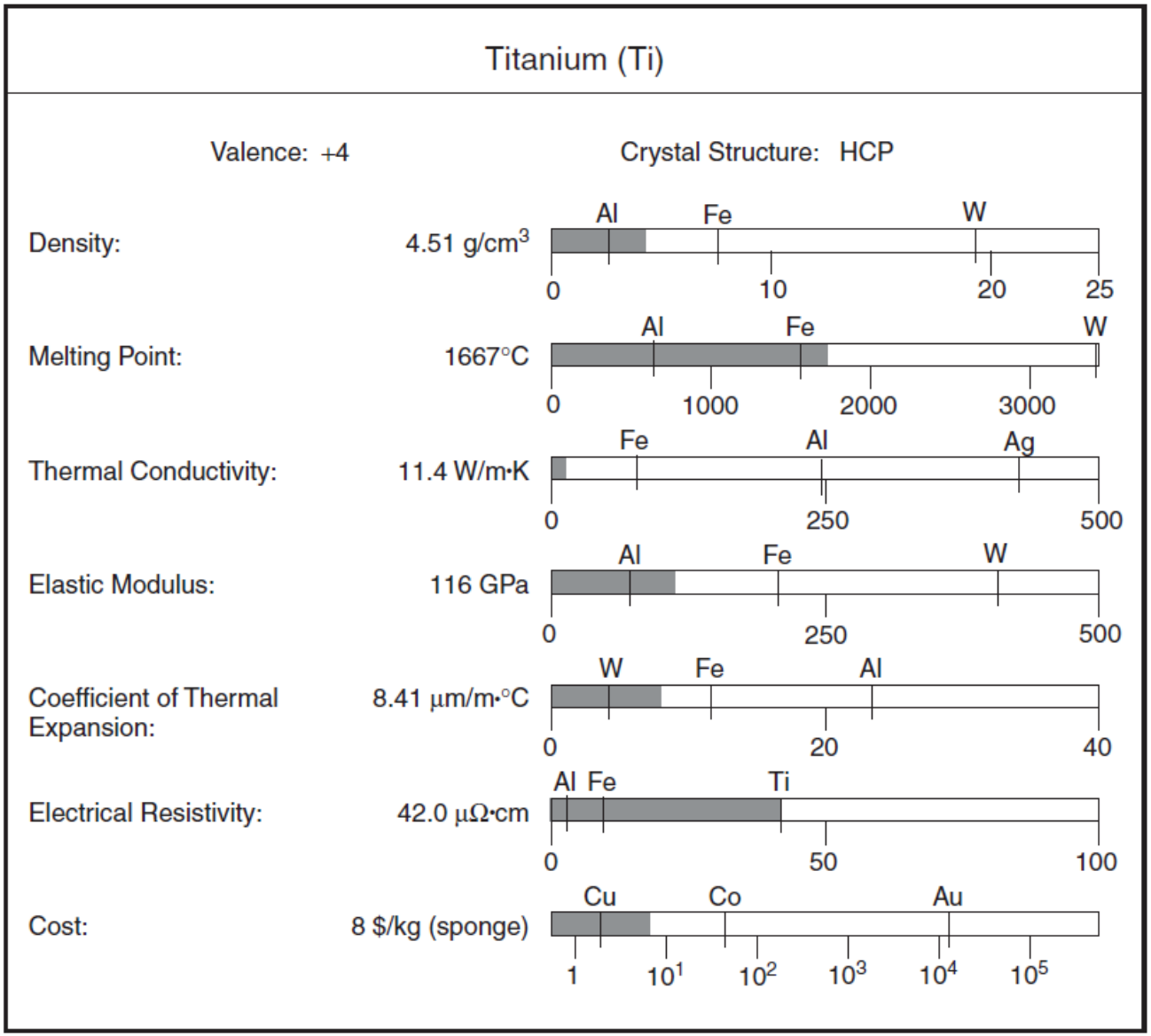
- Diğer uygulama alanları; Deniz uygulamalarında gemi gövdesi-pervanesi yapımında, petrol sondaj pompalarında ve cerrahi amaçlı implant malzemesi olarak kullanılmaktadır.

- Dünyadaki güncel metal titanyum talebi yıllık 75000 tondur ve yüksek maliyetli saflaştırma ve üretimi daha geniş kullanımlarını kısıtlayan en büyük engeldir.

- TiO_2 boya ve polimerlerde beyaz pigment olarak kullanılıyor.

- TiO_2 talebi (4,5 milyon ton/yıl) metalik titanyumunkinden çok daha fazladır.

Titanyumun Fiziksel Özellikleri



Titanyum Üretimi

Rutil, tetragonal sistemde kristallenir. Sertliği 6-6.5, VHN_{100}=894 - 974 kg/mm²; özgül ağırlığı 4.23 g/cm³; rengi sarımsı kırmızı, siyah ve kızıl kahvedir. Elmas cilalıdır.

TiO_2

Rutile, etc.

Champion Mine, White Mountain Peak, White Mts, Mono Co., California, USA

Rutile

Wanni glacier – Scherbadung area, Kriegalp Valley, Binn Valley, Wallis, Switzerland

Rutile

Hiddenite, Alexander Co., North Carolina, USA

İlmenit, trigonal sistemde kristallenir. Sertliği 5-6, VHN_{100}=566 - 698 kg/mm²; özgül ağırlığı 4.68 - 4.76 g/cm³. Rengi siyahtır. Metalik ve yarı metalik cilalıdır.

$FeTiO_3$

Ilmenite

Spizzicatore Hill, Allumiere, Tolfa Mts District, Rome Province, Latium, Italy

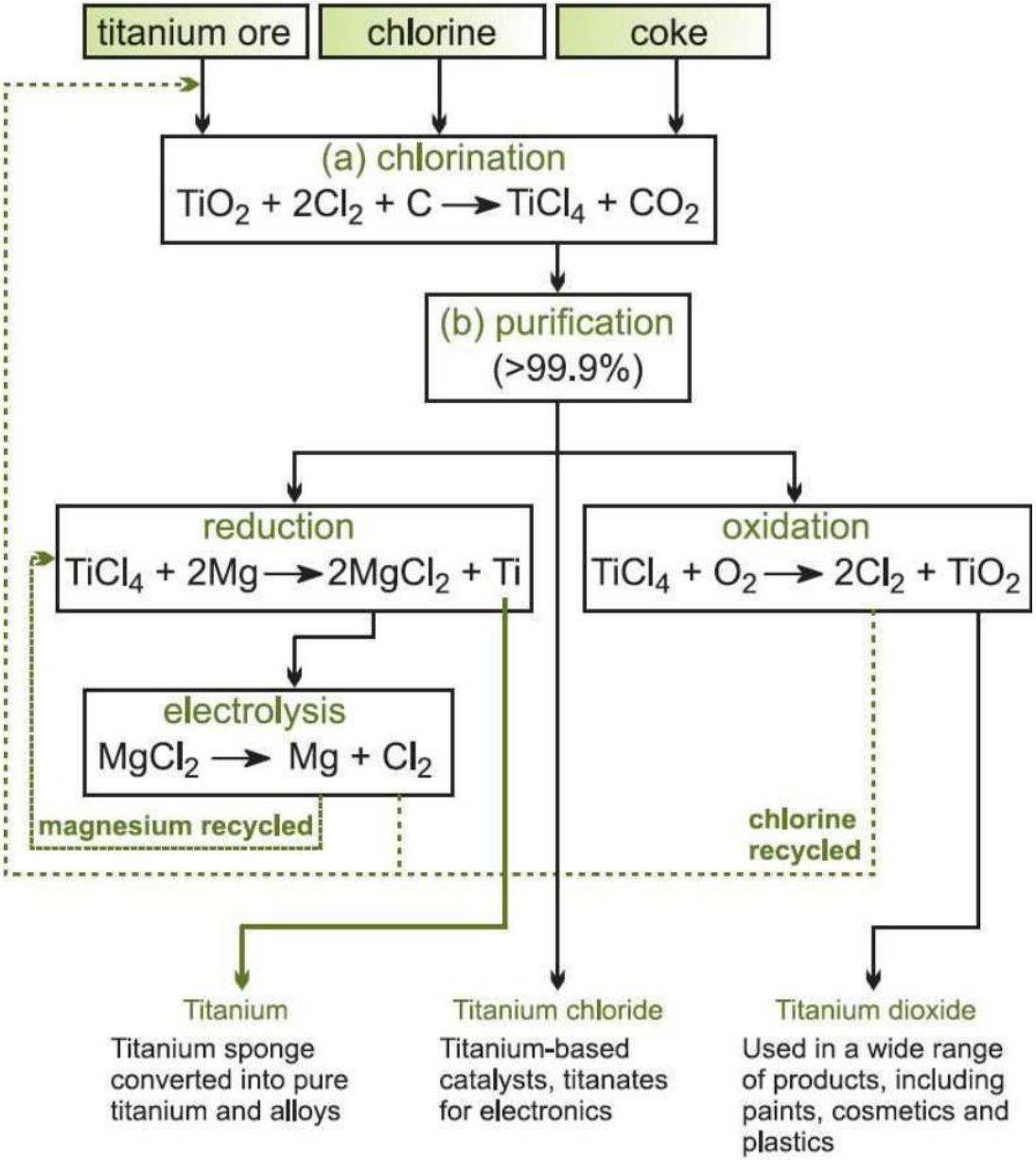
Ilmenite

Spizzicatore Hill, Allumiere, Tolfa Mts District, Rome Province, Latium, Italy

Ilmenite

Vishnevye Mts, Chelyabinsk Oblast', Southern Urals, Urals Region, Russia

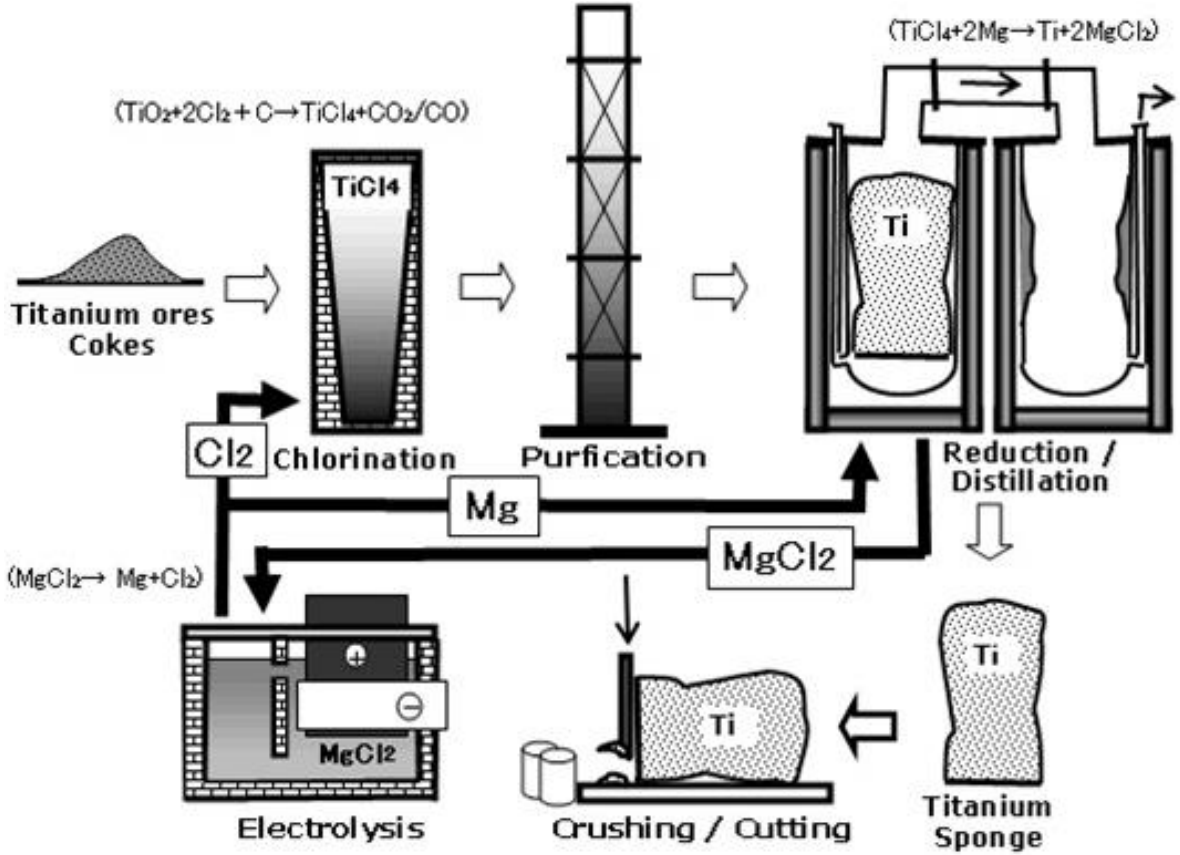
Titanyum Üretimi



Kroll Yöntemiyle Titanyum Üretimi

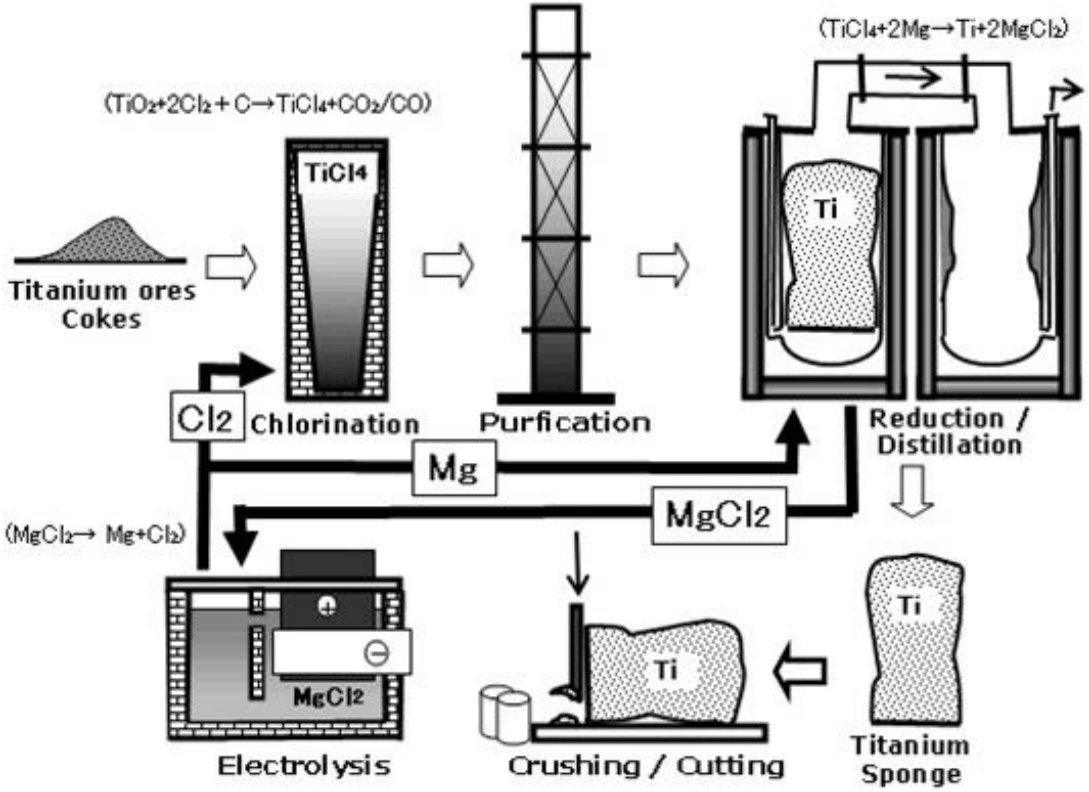
- Kroll prosesi metalik titanyum üretmek için kullanılan pirometalurjik endüstriyel prosestir. William J. Kroll tarafından Lüksemburg'da keşfedildi.
- Rafine edilmiş rutil (TiO_2) veya ilmenit ($FeTiO_3$) cevheri, 1000 °C'deki akışkan yatak içerisinde petrol koku ile indirgeniyor. Karışım daha sonra klor gazı ile işleme tabi tutuluyor. Oluşan titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) ve diğer klorlu gazlar ayrımsal damıtmalı yöntem ile ayrılıyor. Ayırma reaktöründeki titanyum tetraklorür, 800–850 °C'deki paslanmaz çelik kap içerisinde sıvı magnezyum ile indirgeniyor.

$$2Mg(l) + TiCl_4(g) \rightarrow 2MgCl_2(l) + Ti(s) \; [T = 800–850\ °C]$$



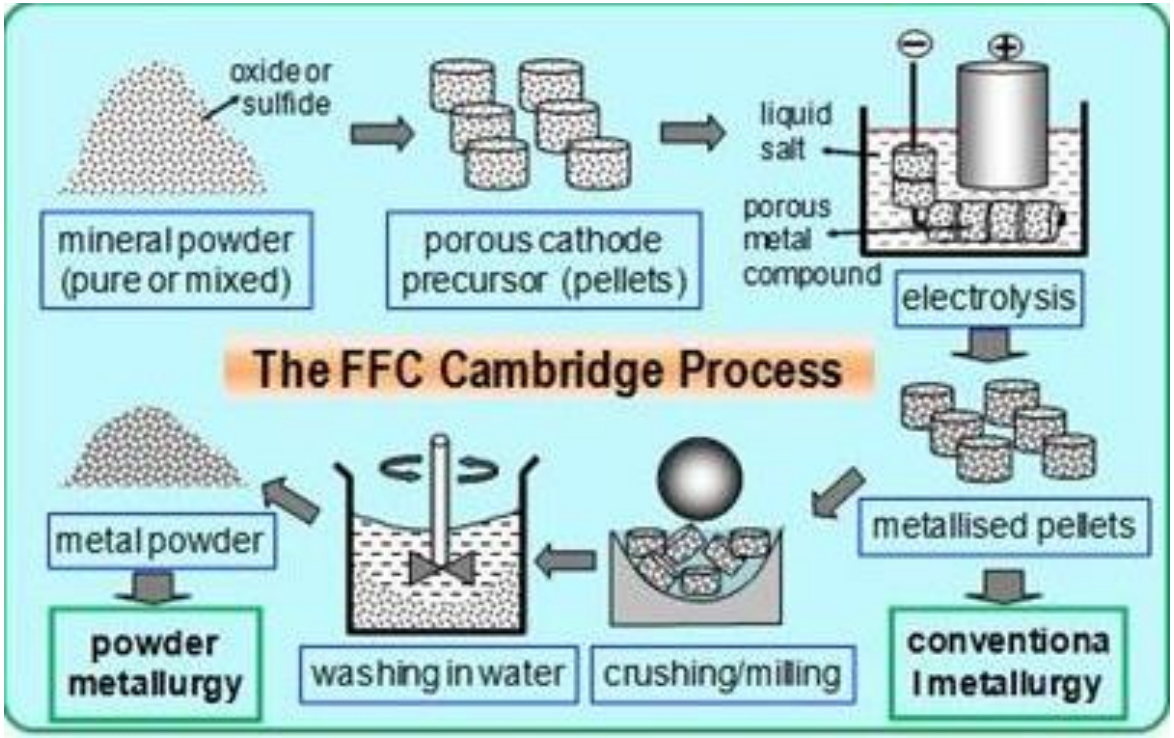
Kroll Yöntemiyle Titanyum Üretimi

Proseste yapılan bazı hatalar titanyumun $TiCl_2$ ve $TiCl_3$ gibi daha düşük klorürlerine indirgenmesine yol açıyor. $MgCl_2$, tekrar magnezyuma dönüştürülebilir. Elde edilen poroz metalik titanyum sünger, liç yöntemiyle ya da vakumda ısıtılarak saflaştırılabilir. Süngerimsi yapılı titanyum metali tükenen elektrotlu vakum ark fırınında ergitilmeden önce kırılıyor ve presleniyor. Elektrot olarak kullanılan preslenmiş titanyum metal parça ark fırınında vakum altında ergitiliyor. Ergiyik metal yine vakum altında katılaştırılıyor. Eğer daha uniform ve daha saf bir yapı isteniyorsa tekrar ergitilip katılaştırılabilir. Ancak bu ekstra adım üretim maliyetini artıracaktır. Bu yöntem ile üretilen titanyum paslanmaz çelikten 6 kat kadar pahalıdır.



Cambridge Yöntemiyle Titanyum Üretimi

FFC (Fray-Farthing-Chen) Cambridge prosesinin en önemli etkisi basitliğidir. Metal oksitin metale elektrokimyasal indirgenmesi için elektrolit olarak erimiş tuz kullanıyor. Katoda yerleştirilen metal oksit tozlar elektro-deoksidasyon ile direk olarak metale dönüştürülüyor. Oksijen iyonları hücre boyunca akımı taşıyor ve anotta gaz formuna dönüşüyor. Yüksek ısı gerekmeden ve yıkıcı kimyasallar kullanmadan metal oksitten saf metal üretme bu yöntemin avantajıdır.



Cambridge Yöntemiyle Titanyum Üretimi

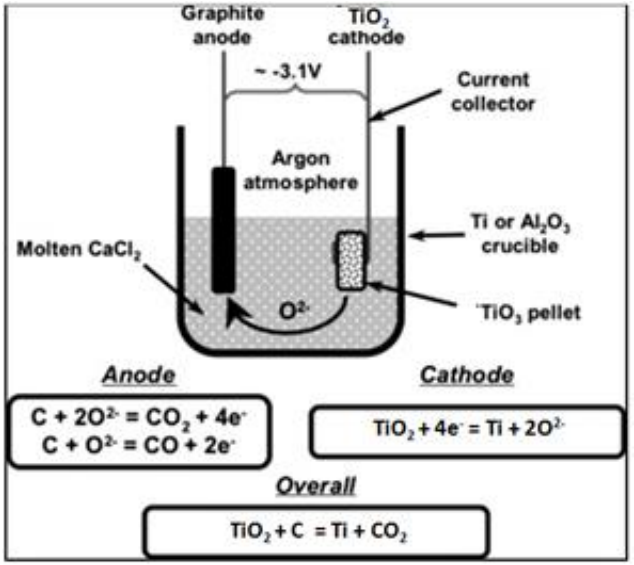
➢*FFC Cambridge prosesi, katı metal bileşikleri özellikle oksitleri erimiş tuz çözeltisinde ilgili metali katodik olarak indirgeyen elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntem Kroll yöntemine göre daha verimli metal üretilebilen yöntemdir.*

➢*Proses tipik olarak* 900–1100 °C sıcaklık aralığında erimiş $CaCl_2$ banyosunda anod (karbon) ve katot (indirgenecek oksit) reaksiyonlarından oluşuyor.

➢Proses oksitin doğasına bağlı olarak, $CaCl_2$'deki CaO miktarına bağlı anot potansiyeli ile ilişkili olarak oluşuyor. Sonra katot, anoda göre daha negatif potansiyele sahip olacak şekilde polarize oluyor. Bu anot ve katot arasına uygulanan potansiyel ile yapılıyor.

➢Daha negatif potansiyelin polarizasyonuyla; oksit, $CaCl_2$ tuzunun içerisine CaO olarak var olacak şekilde oksijen iyonlarını salıyor.

➢Nötr yüke ulaşmak için; katottan salınan oksijen iyonları tuz içerisine geçiyorken, oksijen iyonlarının tuzdan anoda geçmesi gerekiyor. Bu karbon anotta CO veya CO_2 oluşumu olarak gözleniyor. Teoride oksijen üretmek için inert anot kullanılabilir.



Katot Reaksiyonu Mekanizması

Elektro-kalsiyotermik reaksiyon mekanizması aşağıdaki reaksiyon dizisiyle gösterilebilir.

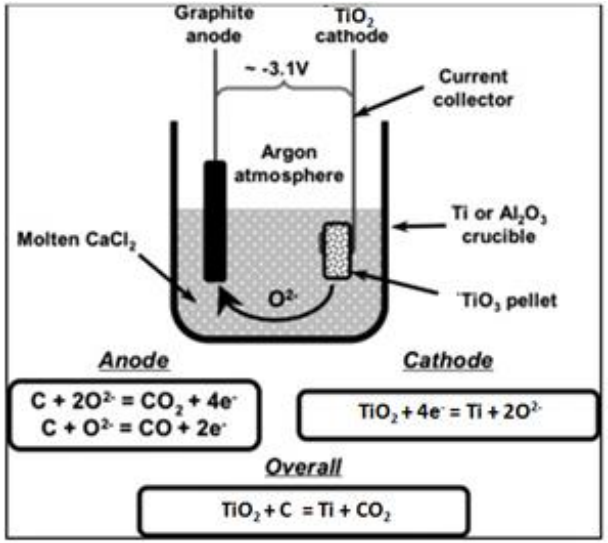
$$(1)\ MO_x + x\ Ca \rightarrow M + x\ CaO$$

Bu reaksiyon kendi kendine oluştuğunda, kalsiyotermik indirme deniyor. Örneğin; katot TiO' ten yapılırsa kalsiyotermik indirgeme şöyle olacaktı;

$$TiO + Ca \rightarrow Ti + CaO$$

Katot reaksiyonu yukarıdaki gibi yazılabilirken aslında oksijen oksitten kademeli olarak sökülüyor. Yani TiO_2 direk Ti'a indirgenmiyor. Daha düşük oksitleri aracılığıyla (Ti_3O_5, Ti_2O_3, TiO) Ti'a indirgeniyor.

Daha sonra üretilmiş olan kalsiyum oksit elektrolize uğruyor:



$$(2a)\ x\ CaO \rightarrow x\ Ca^{2+} + x\ O^{2-}$$

$$(2b)\ x\ Ca^{2+} + 2x\ e^- \rightarrow x\ Ca$$

$$(2c)\ x\ O^{2-} \rightarrow x/2\ O_2 + 2x\ e^-$$

(2b) reaksiyonu tuz içerisindeki katotta Ca^{2+} iyonundan gelen Ca metalinin üretimini tanımlıyor. Daha sonra Ca katotu indirgemek için reaksiyona girecek.

(1) ve (2) reaksiyonlarının net sonucu oksitin, metal ve oksijene indirgenmesidir.

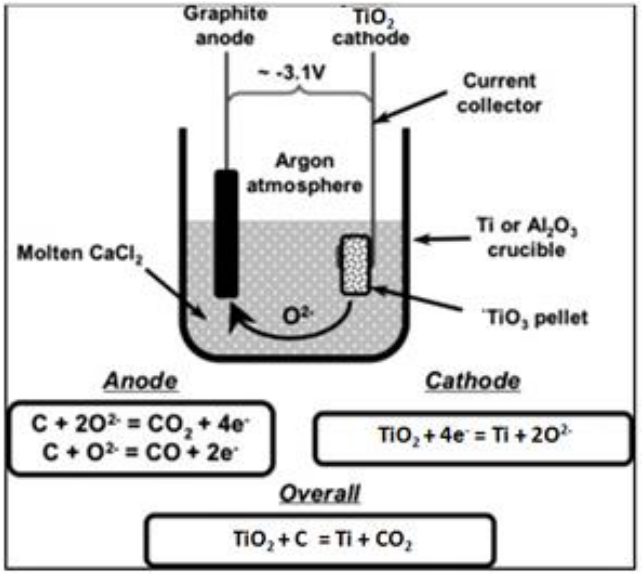
$$(3)\ MO_x \rightarrow M + x/2\ O_2$$

Anot Reaksiyon Mekanizması

Erimiş $CaCl_2$ kullanılması önemli çünkü bu erimiş tuz çözebiliyor ve deşarj için O^{2-} iyonlarını anota taşıyabiliyor. Anot reaksiyonu anot malzemesine bağlıdır. Kurulan sisteme bağlı olarak anot reaksiyonu anotta ya CO ya CO_2 veya karbon anotta her ikisinin karışımı üretiliyor.

$$C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$$

$$C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^-$$

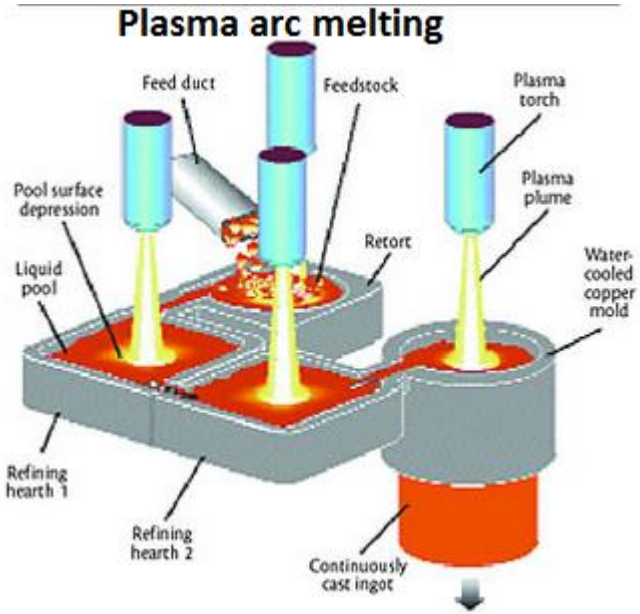


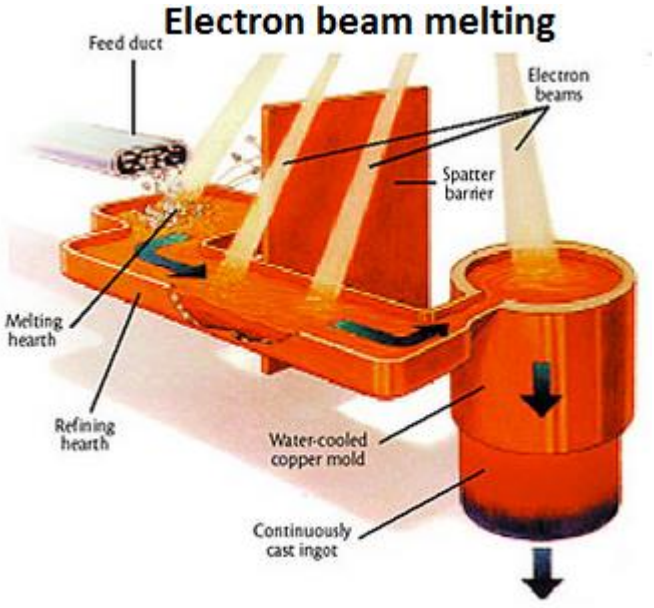
Ancak inert anot kullanılırsa, örneğin yüksek yoğunluğa sahip SnO_2 , O^{2-} iyonunun taşınımı oksijen gazının oluşumuna yol açıyor. Ancak inert anotun dezavantajları var. İlk olarak, CaO konsantrasyonu düşük olduğunda anotta Cl_2 oluşumu daha müsait oluyor. Buna ek olarak, karbon anotla kıyaslandığında, katotta aynı indirgenmiş faza ulaşmak için daha fazla enerji gerekiyor. Aynı zamanda inert anot stabil kalabilme meselesiyle de karşı karşıya.

Inert anot: $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$

Titanyumun Reaktivitesi

Kroll ya da Cambridge yöntemlerinden biriyle üretilen sünger yapıdaki titanyum kırılarak liç veya vakum ortamında distilasyon ile tuzlardan arındırılıyor. Daha sonra titanyum ergitiliyor. Ergitme ark ergitme ile soğuk kalıplara yapılmalı. Titanyum hava ortamında ergitilemez çünkü yangın riski ve belirli miktarda N ve O absorpsiyonuyla sertleşiyor ve gevrekleşiyor. **Sonuç olarak bütün titanyum ergitme işleri vakum veya koruyucu ortamda yapılmalıdır.** İnklüzyon içeriğini minimize etmek ve sünekliği artırmak için Ti iki vakum ergitme operasyonuyla elde ediliyor. İlki artık tuz kalıntılarını, besleme esnasındaki diğer metalleri ve bir miktar oksijen ve azotun uzaklaştırılması için yapılır. İkincisi, oksijen ve azot içeriğini daha da düşürmek ve kütük homojenitesini daha geliştirmek için yapılır. 1990'ların sonlarına doğru daha yüksek saflaştırmalar plazma ark ergitme ve elektron demetiyle ergitme yöntemleriyle elde edilmeye başlanmıştır.





Titanyumun Reaktivitesi

Titanyum hava ortamında ergitilemez çünkü yangın riski ve belirli miktarda N ve O absorpsiyonuyla sertleşiyor ve gevrekleşiyor. Sonuç olarak bütün titanyum ergitme işleri vakum veya koruyucu ortamda yapılmalıdır.

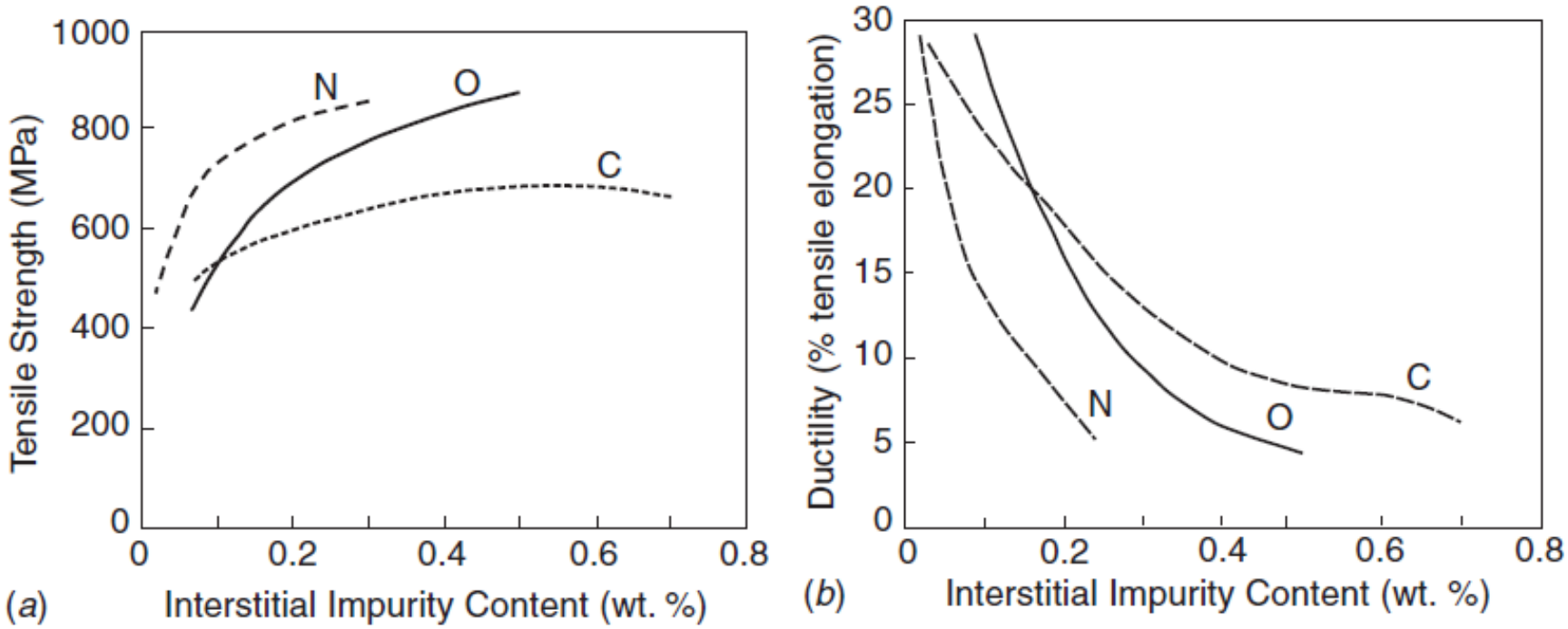


Fig. 12.3 (*a*) Hardening and (*b*) embrittling effect of O, N, and C on Ti. (Adapted from Donachie, 2000, p. 27.)

Titanyumun Reaktivitesi

Titanyum ingotların üretiminden sonra metalin reaktivitesi sıcak şekillendirme, birleştirme, öğütme, talaşlı işleme ve dökümde ek problemlere yol açmaya devam ediyor. Titanyum hava atmosferinde sıcak haddelenebilir ve sıcak dövülebilir ancak 500°C'nin üzerinde dikkate değer kalınlıkta oksit tabaka oluşuyor. Bu tabaka yüzeyin sertleşmesine ve gevrekleşmesine neden olarak çatlaklara neden oluyor. Oksit tabaka oluşumu O, N ve H nin difüzyonunu önleyecek camsı bariyerler oluşturan silika tabanlı (Ör;silikon tabanlı kireç taşı camlar) kaplamalar uygulayarak önlenebilir. Bu kaplamalar 800°C'ye kadar oldukça etkili iken bu sıcaklıkların üzerinde kuruyucu etkileri kaybolmaktadır.

Kaplamalar ve oksit tabakaları kaldırmanın 3 yolu vardır:

1- 10 µm'ye kadar olan tabakalar 600°C'nin altında HF-HNO_3 çözeltisi ile çözülerek

2- 200 µm'ye kadar olan tabakalar talaş kaldırma işlemiyle giderilebilir. Ancak talaş kaldırma işlemi, titanyumun düşük termal iletkenliğinin yol açabileceği yüksek ısınma ve yüzeysel ergimelerden kaçınmak için düşük hızlarda yapılmalıdır.

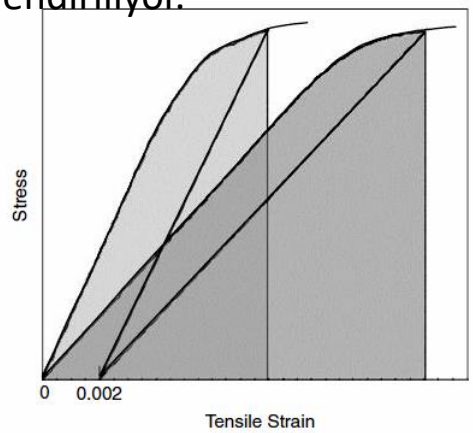
3- Daha kalın oksit tabakalar 200-480°C aralığında erimiş tuz banyosuna daldırarak uzaklaştırılabilir. Bu sıcaklığın en üst noktasında oksitler çok hızlı bir şekilde uzaklaştırılabilir fakat bu mikroyapının değişmesine yol açabilir.

Elastisite ve Plastiklik

➢Titanyum alaşımları en güçlü çelikler hariç neredeyse hepsiyle rekabet edecek mukavemetlere sahip olmasına rağmen Ti'un Young modülü (116 Gpa) bu çeliklerden (207 Gpa) daha düşüktür. Bu düşük elastik modül, Ti yapılardaki daha büyük esnekliklere yol açarak muhendislerin tasarım imkanlarını zorluyor. Ancak bazı uygulamalar için bu düşük elastik modüller yararlı olabiliyor çünkü çok daha yüksek rezilyans modüllerine katkı yapıyor .

➢Titanyum golf sopaları ve tenis raketleri, topa vurma esnasında çok büyük miktarda elastik gerinme enerjisini depolayabiliyor. Bu depolanan enerji çarpışmanın sonunda topa çok daha güçlü şekilde vurulmasını sağlıyor. Titanyumun yüksek rezilyans modülü soğuk şekil değiştirme işleminde önemli oranda geri yaylanma etkisine neden oluyor çünkü şekil değiştirme yükü kaldırıldığında elastik deformasyon miktarı geri geliyor.

➢Titanyum için kullanılan kalıplar, büyük elastik deformasyonu telafi edecek şekilde daha büyük şekillendirme ölçüleriyle boyutlandırılmalıdır. Titanyum çoğunlukla bu elastik geri yaylanmayı düşürmek için sıcak olarak (Bauschinger etkisiyle ilgili) şekillendiriliyor.



Elastisite ve Plastiklik

✓Yüksek saflıktaki polikristalin titanyum (O içeriği<500 ppm) %0.2 ile keşisen 140 Mpa'lık akma mukavemetine ve yaklaşık %50 uzama ile 235 Mpa'lık çekme mukavemetine sahip.

✓Fig 12.3'den görüldüğü gibi arayer empürite içeriği artarken mukavemet artıyor ve süneklik düşüyor.

✓Ağırlıkça %0.1-0.4 aralığında oksijen içeren titanyumun geniş kullanım alanı var. Daha yüksek oksijen içerikli düşük kırılma tokluğuna ve düşük sünekliğe sahip metaller bazı uygulamar için kabul edilebilir çünkü ne kadar düşük saflık o kadar düşük maliyet demektir.

✓Çoğu metalde olduğu gibi titanyumun plastikliği yüksek sıcaklıklarda artıyor dolayısıyla sıcak haddeleme ve sıcak dövme yaygın üretim yöntemidir.

✓Titanyum üretiminin engel ve maliyetlerinin çoğunu metale geçecek arayer empüritelerden kaçınmak için gerekli ölçüm ve şartlar oluşturuyor.

✓Özellikle O ve H 'in yapıya katılması çok tehlikelidir. Titanyum 125°C'nin altında sadece atomik olarak %0.1 H çözecek ancak 300 C'de çözünürlük %8'e yükselmektedir. Ortalama sıcaklıklarda yapıya geçen hidrojenler, metal soğurken kırılgan hidrit çökeltilerinin oluşmasına neden olacaktır.

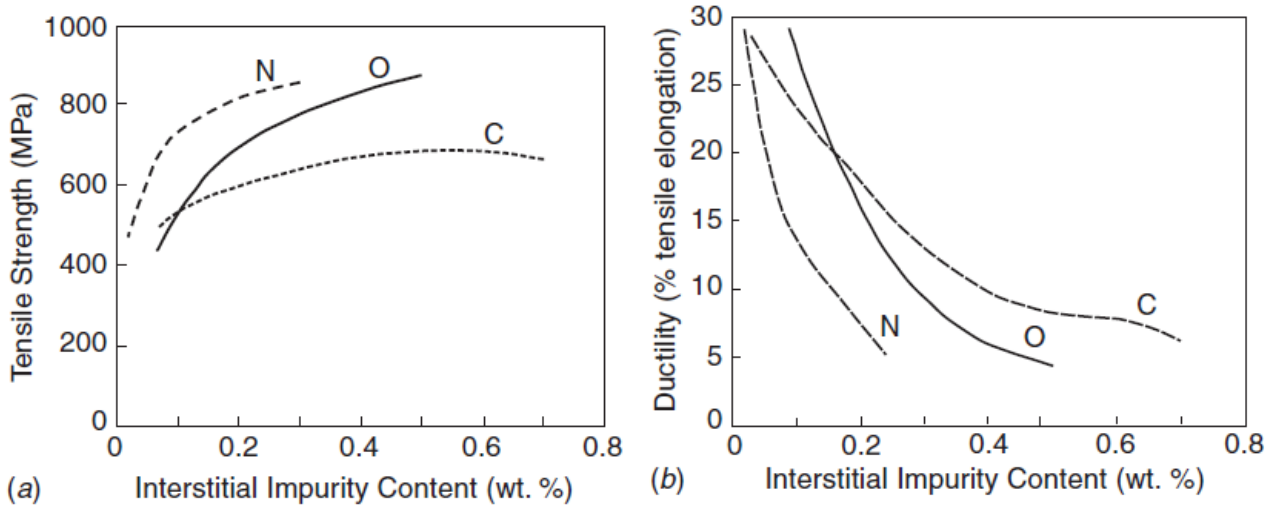


Fig. 12.3 (*a*) Hardening and (*b*) embrittling effect of O, N, and C on Ti. (Adapted from Donachie, 2000, p. 27.)

Plastiklik Şekillendirmede Bauschinger Etkisi

Titanyumun %1-5 çekme uzamasındaki gerinme sertleşmesi, basma akma gerilmesinin neredeyse %50 kadar düşmesine neden olan Bauschinger etkisiyle ilişkilidir. Bu davranış oda sıcaklığında çok daha etkiliyken yüksek sıcaklıklarda azalmaktadır. Dolayısıyla titanyumun sıcak şekillendirilmesi teşvik eden nedendir.

Özellikle Ti-%6 Al-%4V alaşımında çekmede sadece %2 lik uzamadan sonra çekme-basma akma gerilmeleri arasındaki fark %50'den fazla oluyor.

Bauschinger etkisi sıcaklık yükseldikçe azalıyor. Bu etki ya sıcak şekillendirmeyle ya da soğuk şekillendirmeden sonra ısıl işlem ile elemine edilebilir. *Basma ve çekme akma gerilmelerinin arasındaki bu büyük farkın yol açabileceği nedenlerden dolayı titayum alaşımlarının sıcak şekillendirilmesi tercih ediliyor*

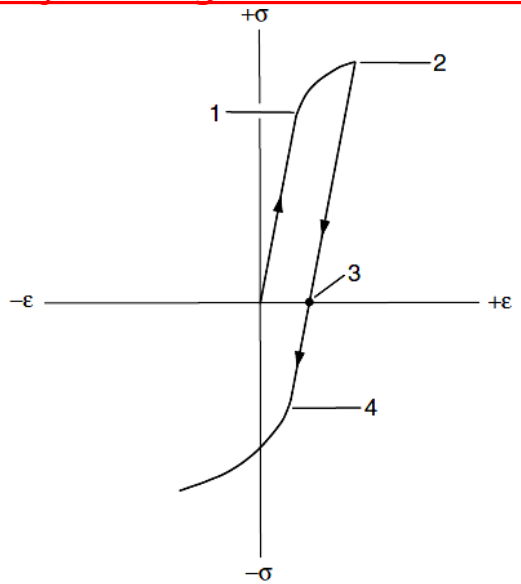
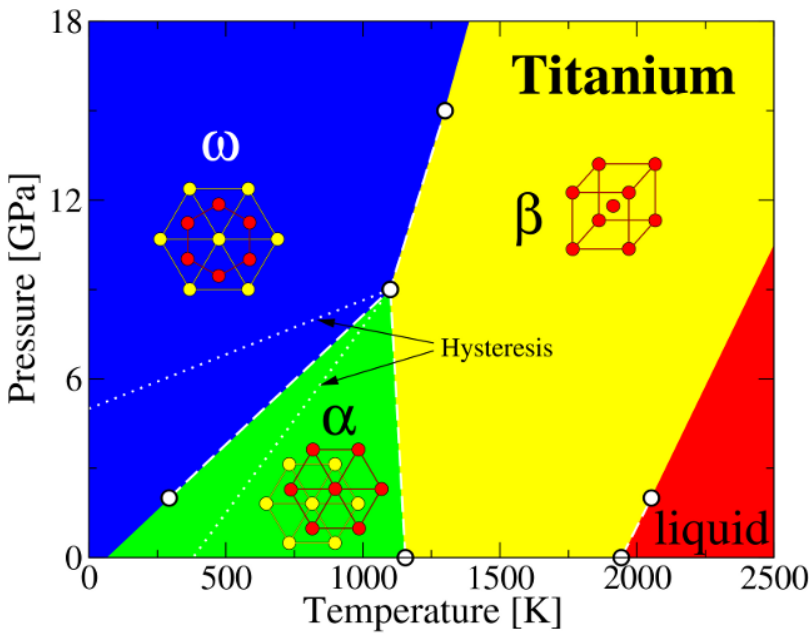
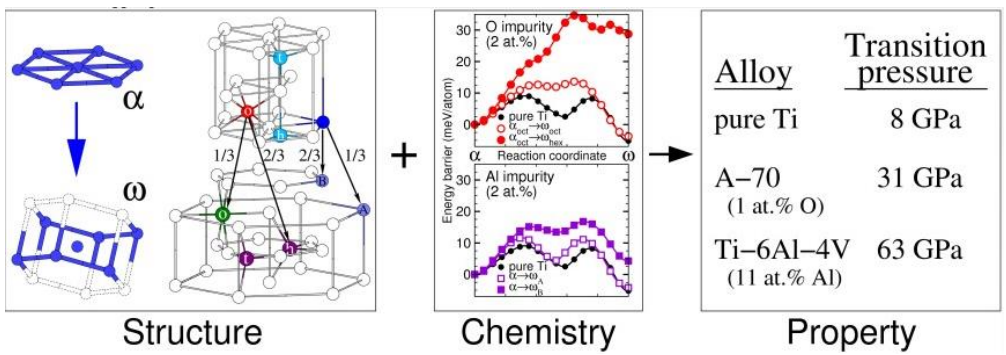


Fig. 12.16 Generic depiction of stress–strain behavior in a metal displaying the Bauschinger effect. In metals that have not been deformed plastically, the tensile (1) and compressive (4) yield stresses are approximately equal. However, a tensile deformation of a few percent elongation reduces the compressive yield strength. All metals display this behavior, but it is especially large in Ti. At room temperature Ti's Bauschinger effect can make the compressive yield strength less than half the tensile yield strength. This effect, sometimes referred to as *work softening*, is an important factor in cold-working Ti.

Faz Dönüşümleri

HSP Titanyum (α-Ti) düşük basınçlarda 882˚C sıcaklıkta HMK (β-Ti) yapıya dönüşüyor. α + β mikroyapı oluşumuyla titanyum alaşımlarının mukavemetlenmesini sağlayan ısıl işlemde bu dönüşümden faydalanılıyor. Yeterli miktarda alaşım katkısıyla (V, Mo...) HMK yapısındaki faz oda sıcaklığında metastabil olarak oluşturulabiliyor. Yüksek basınçlarda, hekzagonel yapıdaki (ω-Ti) üçüncü faz oluşuyor. Hekzagonel yapıdaki ω-Ti fazı yüksek basınçlarda stabildir ve çoğunlukla hızlı soğutulmuş titanyum alaşımlarında metastabil bileşen olarak görülüyor. α-ω çizgisindeki dönüşümler özellikle düşük sıcaklıklarda histerik ve ağır işleyen dönüşümlerdir. Kırılgan olan ω fazı, düşük basınçta metastabil β alaşımında şekil verilmiş titanyumun ısıl işleminde sorunlara neden oluyor; kompozisyon ve stabilleştirme ısıl işlemi ω oluşumunu bastıracak ve uygun şekilde ısıl işlem uygulanmış titanyumda bu önemli bir soruna yol açmayacaktır.





Titanyum Alaşımları

- *Titanyumun uygulamalarının temel iki önemli özelliğe dayanır: özellikle yüksek sıcaklıklarda çok iyi korozyon direnci ve yüksek mukavemet/ağırlık oranı.*

- Rekabet ettiği Fe, Ni ve Al tabanlı alaşımlar ile kıyaslandığında, titanyum daha yüksek cevher maliyeti ve son ürün olarak üretiminin çok daha pahalıdır.

- Eğer daha yüksek performans ve daha uzun kullanım ömrü sağlamıyorsa titanyum tercih edilmez.

- Çoğu ugulama için titanyum rekabet ettiği malzemelerden daha düşük kullanım ömrü maliyeti temin ediyor. Özellikle uzay ve havacılıkta ve marina yapılarında, kimyasal proses ekipmanlarında, cerrahi implantlar ve spor malzemelerinde daha düşük kullanım ömrü maliyeti temin ediyor.

Saf Titanyum

- Ticari saflıktaki titanyum tüketiminin önemli bir miktarını oluşturuyor.

- Saf titanyumun sulu ortamdaki korozyon direnci titanyum alaşımlarınınkinden daha iyidir.

- Titanyum ısı değiştiricileri, tank ve reaktör kazanlarında genellikle alaşımlanmamış titanyum kullanılıyor.

- Ticari saflıktaki titanyumu birçok çeşidi içerdikleri oksijen (ağırlıkça %0.18-0.4) ve demir (ağırlıkça %0.2-0.5)oranlarına göre birbirinden ayrılıyor.

- Yüksek miktarda demir ve oksijen içeren ticari saflıktaki titanyumlar yüksek mukavemete ve düşük maliyete sahipler ancak düşük süneklik-kırılma tokluğu-korozyon direnci gösteriyorlar.

- %0.05-0.2 platin grubu metal içeren ticari saflıktaki titanyum alaşımları, çatlak/aralık korozyonu direnci için uygundur ancak pahalıdır(sidebar 12.3).

Pd ve Ru Katkısıyla Titanyumun Korozyon Direncinin Artıtılması

✓Titanyumun korozyon direnci platin grubu elementlerin katkısıyla daha da geliştirilebilir. %0.05 Pd ya da %0.1 Ru gibi eser miktarda platin grubu metallerin katkısı korozyon direncinde yüksek artış sağlıyor.

✓Pd'un varlığı yüzeydeki oksitlerin tane boyutunun inceltilmesine neden oluyor. Tane boyutundaki bu küçülme oksit tabakasının daha güçlü yapışmasını sağlayarak oksit tabakasının dökülmesini engelliyor.

✓Korozyon direncinin artışına ikinci ve en büyük katkı ise; metal yüzeyinde ince katodik depolarizasyon bölgesi gibi davranan ruthenyumca zengin β-Ti ya da Ti_2 Pd çökeltilerinin oluşumudur. Bu katodik bölgeler alaşımın korozyon potansiyelini pozitif (daha soy) yönde kaydırarak hidrojen iyonu oluşumunu bastırıyor.

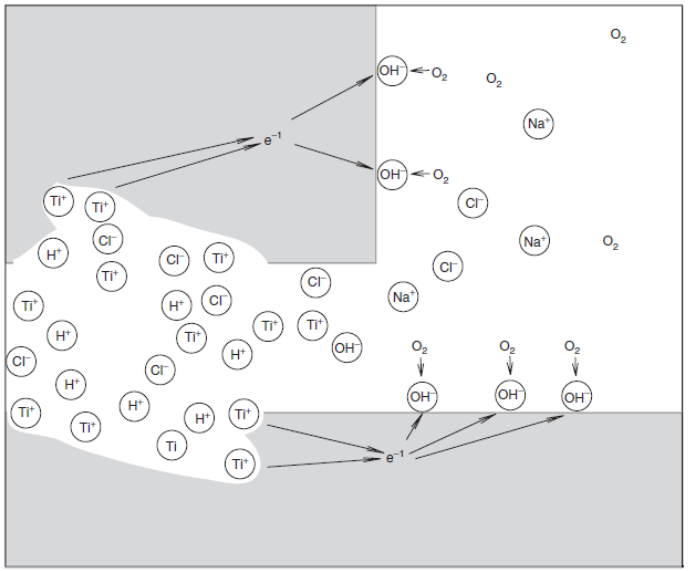


Fig. 12.9 Crevice corrosion mechanism. Stagnant brine in the crevice becomes depleted in dissolved O, forming a concentration cell that produces unstable Ti chlorides in the crevice. These chlorides hydrolyze to generate HCl acid in the O-depleted solution, attacking the Ti. (Redrawn from Fontana and Greene, 1967, p. 43.)

Pd ve Ru Katkısıyla Titanyumun Korozyon Direncinin Artıtılması

✓Bu özellikle çatlak/yarık korozyonunda önemlidir; dar bölgelerdeki ya da yüzey çatlaklarındaki durgun tuzlu su çözeltisinde çözünmüş oksijen fresh oksijenden daha hızlı tüketilerek yarık/çatlağa difüze olabiliyor. Sulu çözeltide oksijen fakirleşmesiyle sonuçlanan bu süreç, çatlaktaki titanyum (anodik) ve yüzeyde tam olarak oksijene doyurulmuş titanyum (katodik) arasında galvanik hücre oluşturuyor. Bu galvanik durum,krater içerisine pozitif olarak yüklenmiş Ti iyonlarını salıyor.

✓Seyreltik HCl asit içerisine hidroliz olan stabil olmayan titanyum klorürler oluşturmak için negatif olarak yüklü Cl iyonları krater içerinde titanyum ile etkileşime giriyor. Krater içerisindeki asitlik derecesi zamanla yükseliyor ve oksijence fakirleşmiş olan ortamda neredeyse 1 Ph değerine kadar ulaşıyor. Bu ortamda artık titanyum oksit tabakasının kalması zorlaşıyor. Bu olay büyük bir hasara yol açana kadar farkedilmeden hızlıca korozyona neden oluyor. Platin grup metaller, ticari saflıktaki titanyumun korozyona uğrayacak ortamlarda krater korozyonunu engellemek için yapıya katılıyor.

✓Ti-0.3Mo-0.8Ni alaşımı da krater korozyonuna 0.2% Pd alaşımı kadar dirençlli ve daha ucuz.

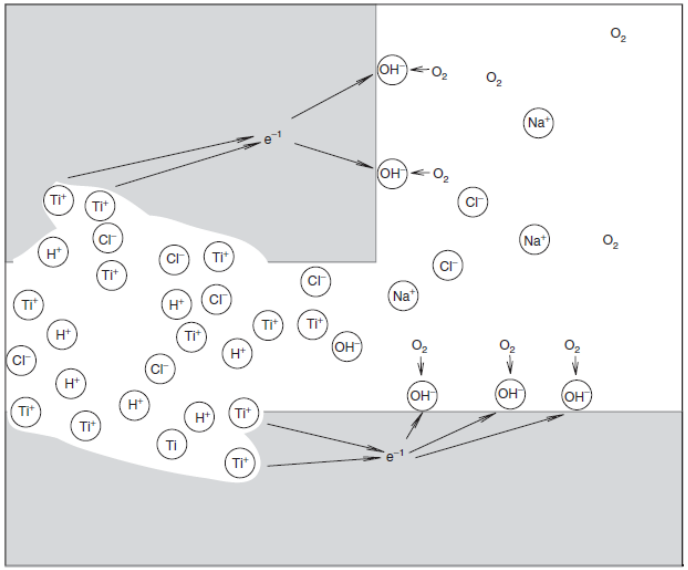


Fig. 12.9 Crevice corrosion mechanism. Stagnant brine in the crevice becomes depleted in dissolved O, forming a concentration cell that produces unstable Ti chlorides in the crevice. These chlorides hydrolyze to generate HCl acid in the O-depleted solution, attacking the Ti. (Redrawn from Fontana and Greene, 1967, p. 43.)

Titanyum Alaşımları

Alloying element	Range (approx), wt %	Effect on structure
Aluminum	2-7	α stabilizer
Tin	2-6	α stabilizer
Vanadium	2-20	β stabilizer
Molybdenum	2-20	β stabilizer
Chromium	2-12	β stabilizer
Copper	2-6	β stabilizer
Zirconium	2-8	α and β strengthener (see text)
Silicon	0.05 to 1	Improves creep resistance

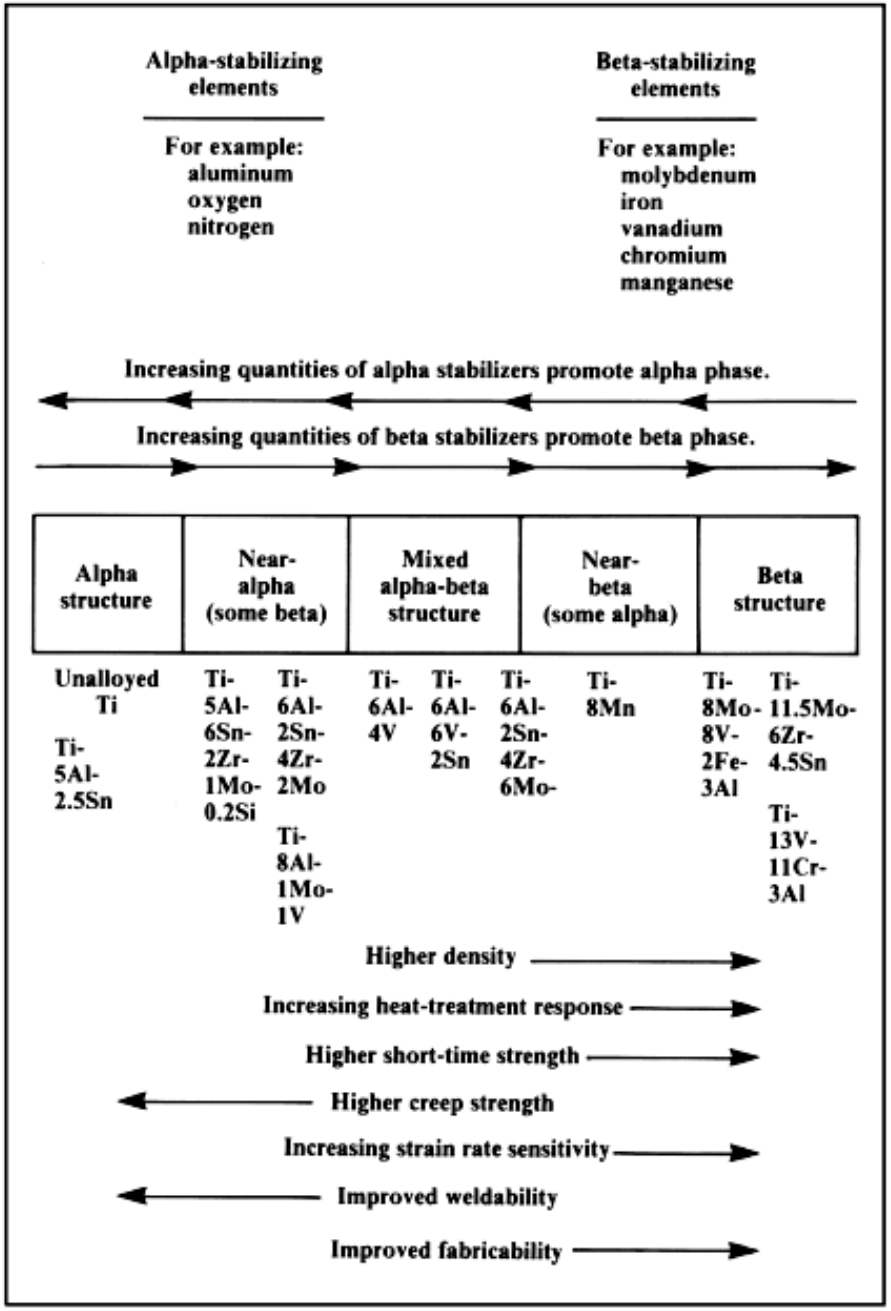


Fig. 1.4 Schematic showing effects of alloy elements on structure and some selected properties (representative alloys noted)

α-Titanyum Alaşımları

✓**Al, Sn veya O gibi α-stabilleştirici element katkıları titanyumun α→β dönüşüm sıcaklığını yükseltiyor ve katı ergiyik sertleştirilmesiyle yapılan mukavemeti artırıyor.**

✓**Al katkısı birçok sebepten ötürü tercih ediliyor. Al ucuz, daha düşük yoğunluk, diğer arayer α-stabilleştiricilerin yaptığından daha iyi süneklik sağlıyor ve yüksek sıcaklık korozyon direncini artırıyor.**

✓**Aluminyumun katkısının %6-8'den yüksek olmasından kaçınılıyor çünkü kırılgan $Ti_3Al(\alpha_2)$ intermetaliğinin oluşumuyla süneklikte keskin düşüş oluşuyor.**

✓**α-stabilleştirici elementler sıcak şekillendirme gibi ısı altında yapılan proseslerde β-fazının oluşumunu engelliyor.**

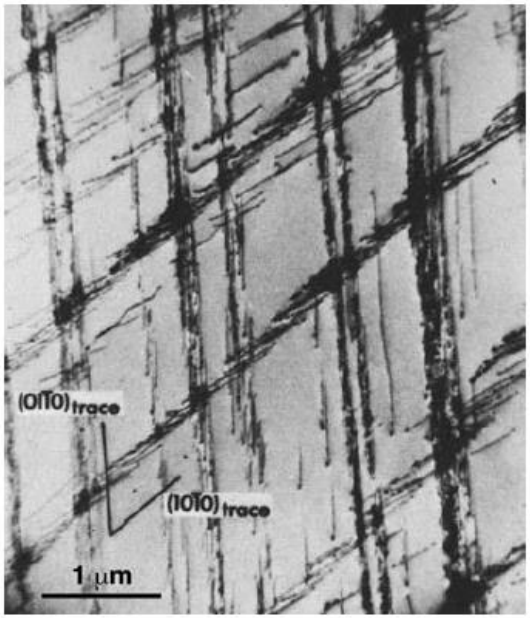


Fig. 12.10 Transmission electron micrograph of dislocation structures in Ti–6% Al alloy after 4% deformation. Dislocations are restricted to $\{10\bar{1}0\}$ planes. In pure Ti, both $\{10\bar{1}0\}$ and (0001) slip planes are active, and the typical dislocation cell structure of a ductile metal (Fig. 18.18*a*) would be present after 4% deformation. (From Blackburn and Williams, 1969, p. 308; with permission.)

α-Titanyum Alaşımları

✓**En çok kullanılan α-alaşımları yaklaşık 950 ℃'ye kadar yapısını koruyan Ti–5%Al–2.5%Sn alaşımıdır.**

✓**Katı ergiyik mukavemetlendirmesi Ti–5%Al–2.5%Sn alaşımını saf Ti'dan daha güçlü yapıyor ve aynı zamanda çok iyi ıslatılabilirlik ve *kriyojenik şartlarda iyi kırılma tokluğu* sağlıyor.**

✓**Tavlanmış Ti–5%Al–2.5%Sn alaşımı 880 MPa akma mukavemeti, 980 MPa çekme mukavemeti ve %17 çekme uzamasına sahip. %15 soğuk işlem uygulandığında alaşımın akma mukavemeti 1040 MPa. %10 çekme uzamasına karşılık 1200 Mpa çekme mukavemetine ulaşıyor.**

✓**α-Ti alaşımları kısmi olarak ya da tamamen β fazı içeren alaşımlardan daha iyi sürünme direncine sahip. Bunun nedeni ise HSP latisteki difüzyon hızının daha düşük olması ve faz sınırlarının olmamasıdır. (β fazının α yapısında bulunmasıyla faz sınırları oluşacak. Faz sınırları difüzyonun yüksek olduğu bölgelerdir.)**

α-Titanyum Alaşımları

✓**Bazı α alaşımları yapay yaşlandırma ve çözündürme veya basit soğutma işlemleriyle küçük miktarda β-fazının oluşumuna izin veren β-stabilleştirici (Ör; %1-2 V, Nb, Ta gibi) katkılar içeriyor. Bu "near- α" ya da "super- α" alaşımlar hala temel olarak α fazından oluşuyor böylece α alaşımlarının ıslatabilirlik ve tokluk özelliklerini muhafaza ederken daha yüksek mukavemet de sağlanmış oluyor.**

✓**Ti–8%Al–1%Mo–1%Nb "near- α" alaşımlarının en çok kullanılan ısıl işlemi 790 ℃' de tavlama sonrası fırında 8 saatte soğutulmasıdır. Bu işlem mikroyapıda baskın olarak α fazı ile beraber az miktarda β ve α_2 intermatalik fazının oluşmasına neden oluyor.**

✓**Duplex tavlama olarak adlandırılan işlemde, 790 ℃'de tavlanıp 8 saatte fırında soğutulmasına ek olarak tekrar 790 ℃'ye ısıtılıp 15 dakika bekleniyor ve havada soğutuluyor. Bu işlem daha fazla kırılgan α_2 intermatalik fazının oluşmasına ve α matrikste 2-5 μm çapında β parçacıklarının uniform dağılmasına neden oluyor. Duplex tavlamış Ti–8%Al–1%Mo–1%Nb alaşımı %15 uzamayla 950 Mpa lık akma mukavemetine sahip ancak tuzlu su ortamında gerilmeli çatlak korozyonuna karşı düşük direnc sahip. Dolayısıyla bu ortamlarda kullanılmaz.**

Metastabil β -Titanyum Alaşımları

β-stabilleştirici elemetlerin katkısı (Ör; V, Mo, Cr ve Cu) β→α dönüşüm sıcaklığını düşürüyor.

Yeterli miktarda β-stabilleştirici element katkısıyla bütün yapı metastabil olarak β kristal fazında oda sıcaklığında su verme işlemiyle oluşturulabiliyor.

Metastabil β alaşımlarının HMK kristal yapısı oda sıcaklığında mükemmel şekillendirilebilme yeteneğine sahip ancak mukavemeti bütün β yapısındaki malzemelerden daha düşüktür.

Oda sıcaklığında büyük oranda soğuk şekil değiştirme veya oda sıcaklığının üzerindeki ortalama sıcaklıklara ısıtma β matriks içerisinde bazı α fazlarının oluşmasına sebep olacaktır.

Bu olgudan deformasyondan sonra alaşımı sertleştirmek için çoğunlukla faydalanılıyor; 450-650 ℃ arasındaki sıcaklıklara ısıtma β matriks içerisinde ince dispers α parçacıklarını çökeltiyor. Bu çökelti oluşumu iyi bir kırılma tokluğu ile yaklaşık 1200 MPa akma mukavemetinin oluşturulmasına katkı yapıyor.

Metastabil β -Titanyum Alaşımları

Ti–13%V–11%Cr–3%Al ve Ti–8%Mo–8%V–2%Fe–3%Al alaşımları ticari β alaşımlarıdır. β alaşımlarındaki ağır geçiş elementlerinin oranı alaşımın yoğunluğunu 5 g/cm^3 ve üstüne çıkarıyor. Soğuk şekillendirilme özellikleri çok iyi ve yaşlandırılabiliyorlar. Yaşlandırılmış β alaşımları bütün Ti alaşımları içerisinde en yüksek çekme mukavemetine sahip. 1500 Mpa çekme mukavemetine ulaşılıyor ancak alaşımların sürünme dayanımı ve çekme sünekliği yaşlandırılmış diğer Ti alaşımlarınınkinden daha düşük.

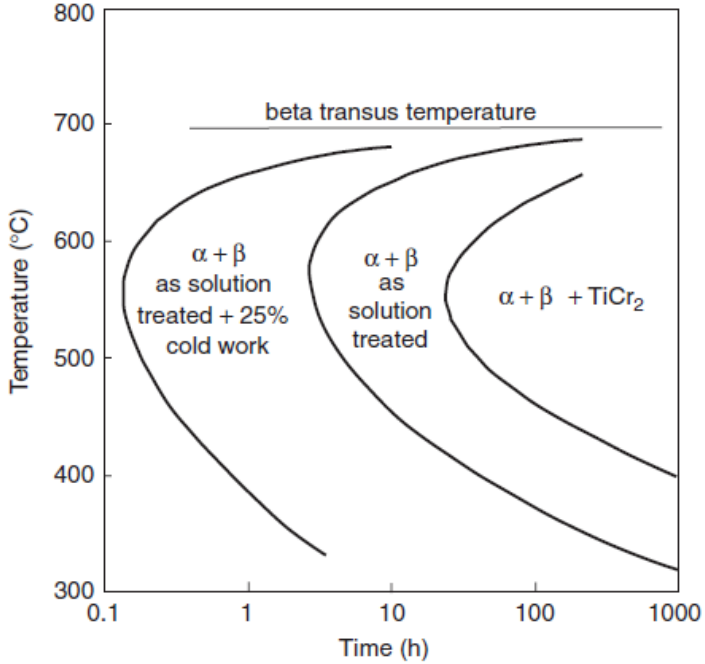


Fig. 12.11 Time–temperature transformation curves for aging metastable β–Ti–13% V–11% Cr–3% Al. The alloy was initially solutionized above the beta transus temperature, then cooled rapidly to room temperature to retain an all-β structure. The left curve indicates the start of the α → β transformation for metal that was cold-worked 25% in the all-β condition; the middle curve indicates the start of the α → β transformation for metal with no cold work; the right curve indicates the start of formation of $TiCr_2$ precipitates, which contribute further to age hardening. (Redrawn from Donachie, 2000, p. 256.)

α-β Alaşımları: Ti-%6Al-%4V – Ti6Al4V

Kullanılan birçok titanyum alaşımı; yüksek mukavemet, yüksek tokluk ve iyi korozyon direnci gösteren α+β mikroyapısını oluşturmak için α- stabileştirici ve β-stabileştirici elementlerin her ikisini birden içerir. Onlarca yıldır α-β titanyum alaşımları arasında %45 kullanım oranıyla domine etmiş Ti–6%Al–4%V alaşımı bunlardan biridir. Şekilde gösterildiği gibi α-β alaşımları yüksek sıcaklıkta β-fazında çözülebiliyor, sonra β-fazının bir kısmının α-fazına dönüştürmek için soğutuluyor ve bunun sonucu olarak yapıda α+β fazları oluşuyor. Bu alaşımların yavaş soğutulmasının sonucu olarak, β tane sınırında HMK {110} β düzlemlerine paralel SPH (0001) α düzlemlerinin çekirdeklenmesi ve büyümesiyle Widmanstatten olarak adlandırılan yapılar oluşuyor.

Fig. 4 Forged Ti-6Al-4V jet engine fan disks are 890 mm (35 in.) in diameter and weigh 249 kg (548 lb). Courtesy of Wyman-Gordon Company

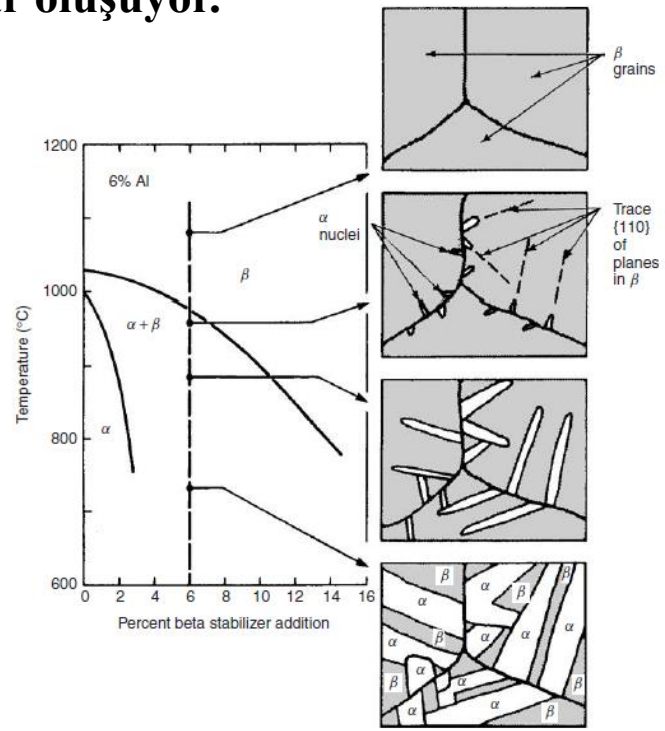


Fig. 12.12 Generic pseudo-binary α–β phase diagram. Alloys solutionized in the all-β phase field can be slow-cooled to form a Widmanstätten microstructure with α phase growing along {110} planes in the β grains. (From Donachie, 2000, p. 223; with permission.)

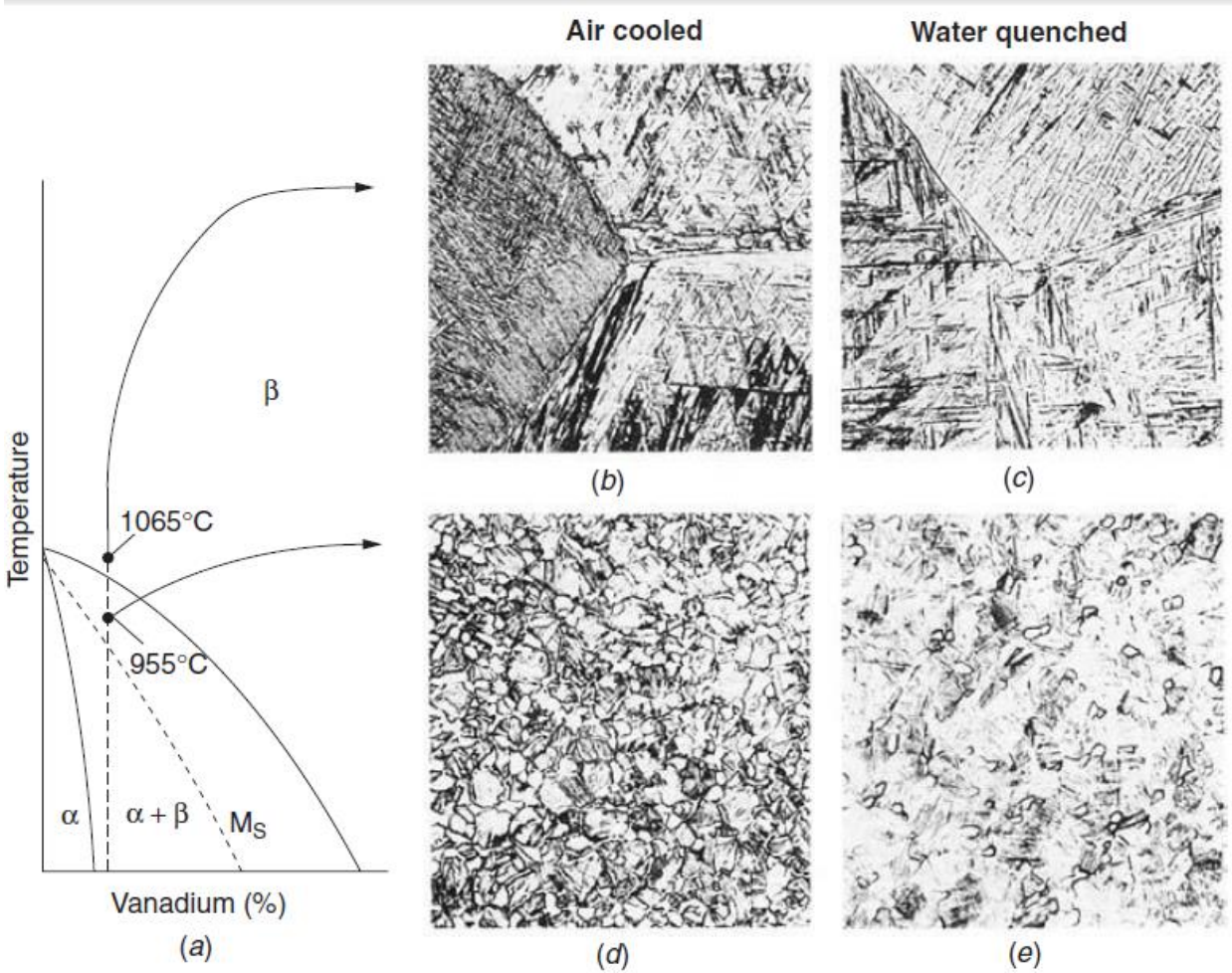


Fig. 12.13 (*a*) Ti–6% Al–4% V pseudo-binary phase diagram. Alpha–beta alloys can be solutionized in either the all-β phase field (1065°C) or at a lower temperature in the α + β phase field (955°C). (*b*) Air cooling from the all-β phase field produces acicular α (sometimes called *transformed* β) in the former β grains. Retained β appears as the dark phase between the needles of α. Prior β grain boundaries are still visible. (*c*) Water quenching from 1065°C produces a metastable α′; this martensitically formed hexagonal phase contains little or no β. Prior β grain boundaries are visible. Although the microstructures in (*b*) and (*c*) appear similar, they are crystallographically quite different. (*d*) Air cooling from the α + β phase field produces equiaxed primary α grains (light), retained β, plus some acicular α having shorter needles than the acicular α in part (*b*). (*e*) Water quenching from 955°C produces equiaxed primary α plus α′ martensite with little retained β. (Adapted from Donachie, 2000, p. 15; with permission.)

α-β Alaşımları

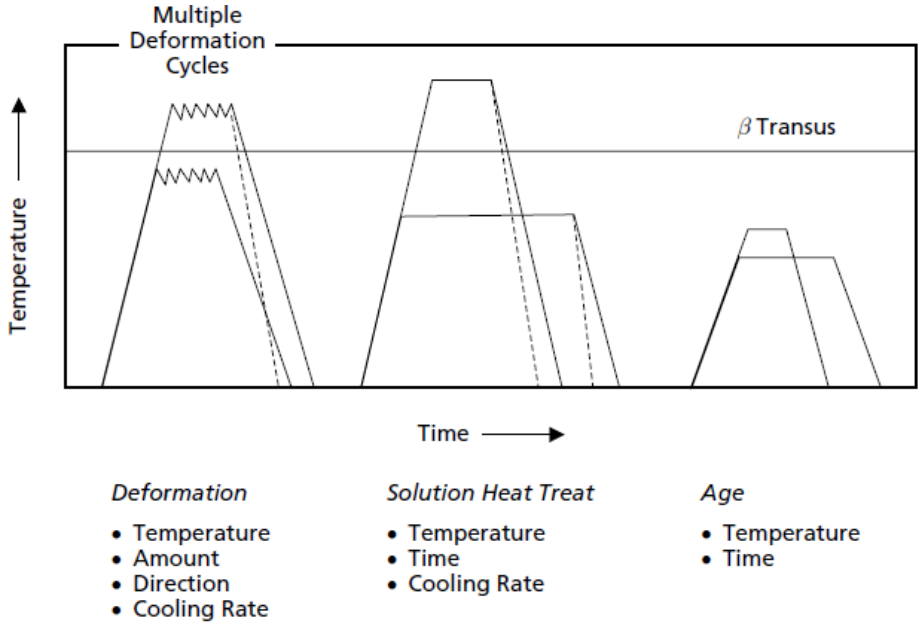
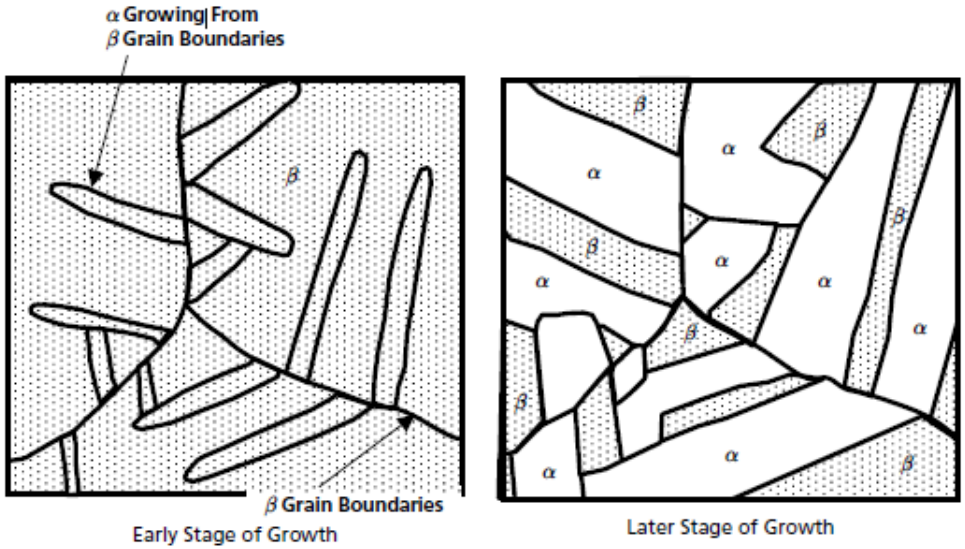


Fig. 4.3. Thermomechanical Treatment of Titanium Alloys



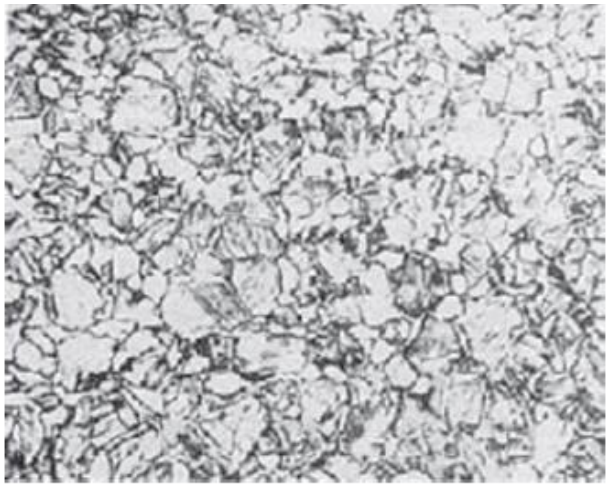
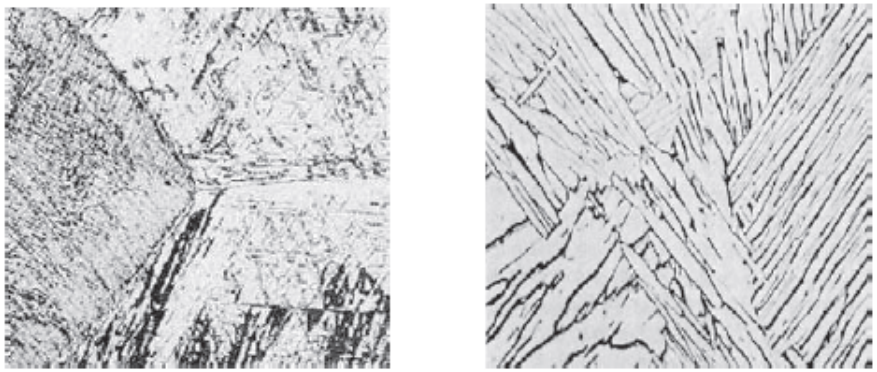


Fig. 4.5. Equiaxed Grain Structure in Titanium[4]

Growth of Alpha at Prior Beta Grain Boundaries

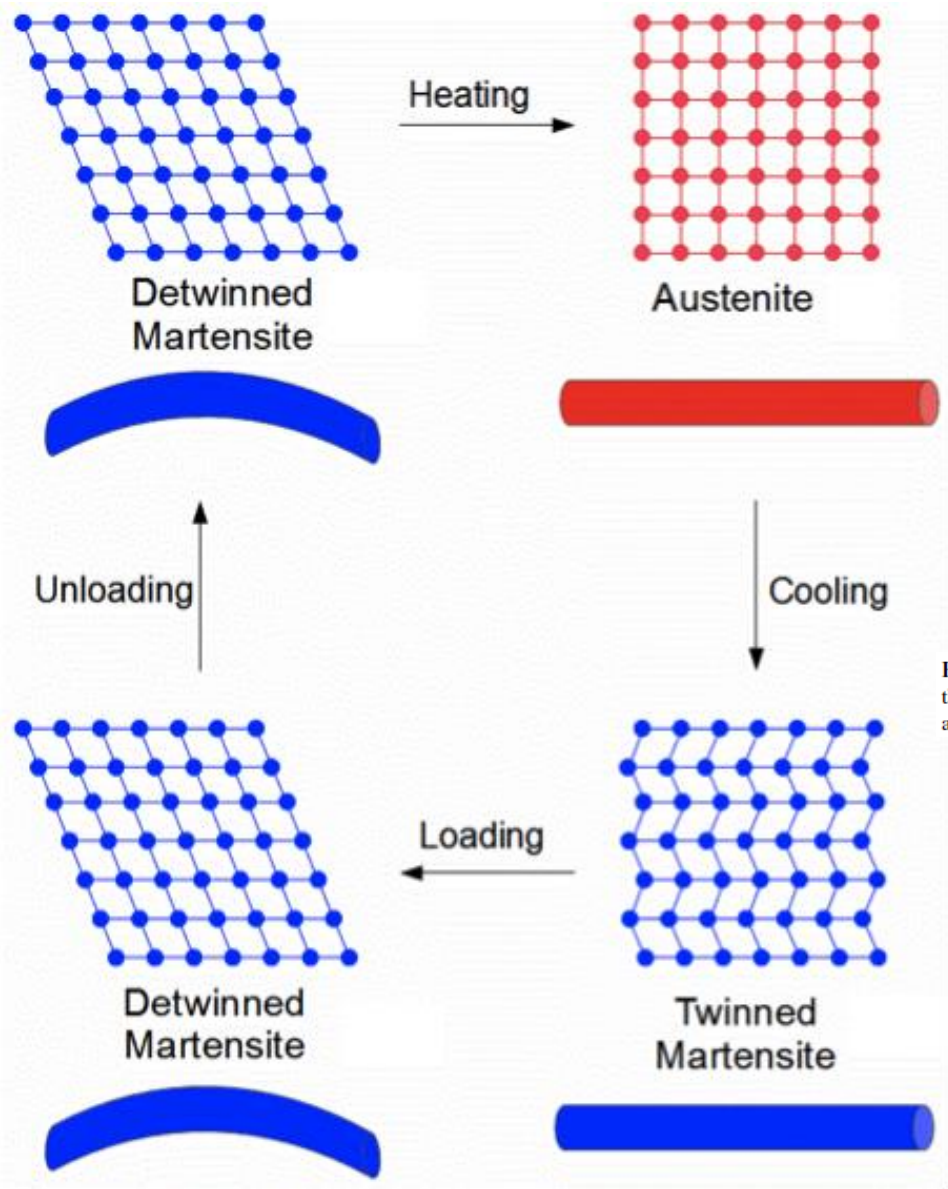


Widmanstatten Structure (Air Cooling)

Colony Structure (Furnace Cooling)

Fig. 4.4. Lamellar Structures Produced by Cooling from above the Beta Transus[4]

NiTi Alaşımları-Nitinol: Şekil Bellekli Alaşımlar



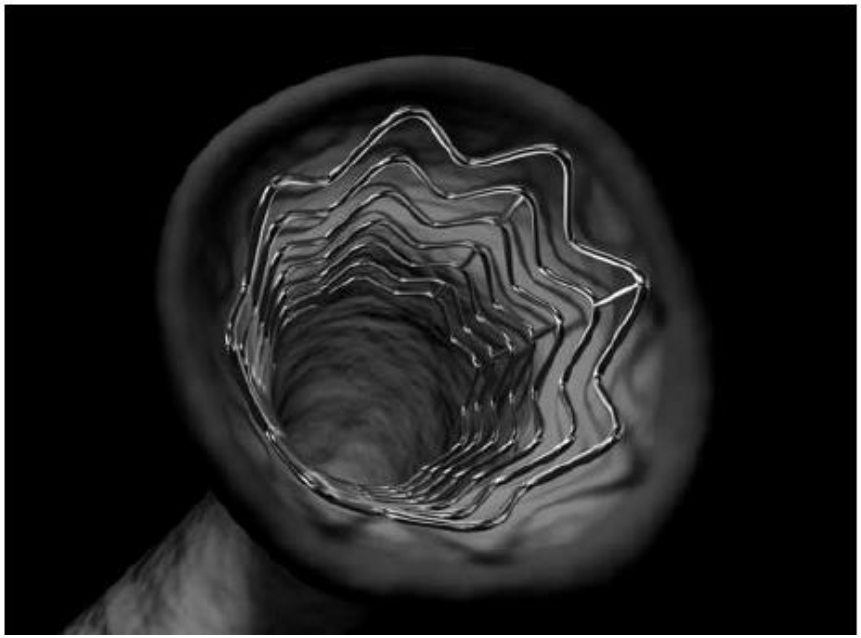


Fig. 12.14 Nitinol stent in its expanded shape configuration. The device can be collapsed for insertion through an arterial catheter, then expanded by the shape memory effect when in the proper location in the artery to relieve constrictions in blood flow.

NiTi Alaşımları-Nitinol: Şekil Bellekli Alaşımlar