



Characterization of surface modified Ti-6Al-4V alloy by hot-dip aluminizing (HDA) and diffusion annealing

Yakup Yürektürk*

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bursa Technical University, 16310, Bursa, Türkiye

Highlights:

- Hot-dip aluminizing (HDA) and subsequent diffusion annealing were applied to Ti-6Al-4V alloy.
- Evolution of HDA layer during diffusion annealing was characterized in detail.
- Wear resistance of Ti-6Al-4V was improved after HDA and subsequent diffusion annealing.

Graphical/Tabular Abstract

The schematic of hot-dip aluminizing followed by diffusion annealing, and the SEM image of the coating obtained as a result of these two processes are given in Figure A.

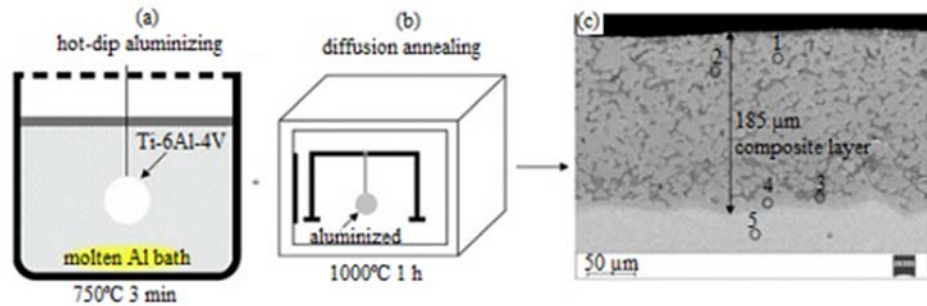


Figure A. a) schematic of hot-dip aluminizing (HDA) set-up with coating parameter b) schematic of diffusion annealing (DA) treatment set-up with annealing parameter c) cross-sectional SEM image of the coating after HDA+DA processes

Keywords:

- Ti-6Al-4V
- Hot-dip aluminizing
- Diffusion annealing
- Aluminide layer
- Wear

Article Info:

Research Article
Received: 14.10.2021
Accepted: 03.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1009881

Acknowledgement:

The author would like to thank Prof. Dr. Murat Baydoğan and Prof. Dr. Hüseyin Çimenoğlu from Istanbul Technical University for their valuable help during tests.

Correspondence:

Author: Yakup Yürektürk
e-mail: yakup.yurekturk@btu.edu.tr
phone: +90 224 300 3891

Purpose:

This paper aims to characterize structurally and wear properties of diffusion aluminide coating prepared by hot-dip aluminizing and subsequent diffusion annealing on Ti-6Al-4V alloy.

Theory and Methods:

Diffusion aluminide coating is a relatively economical method that can be performed on metallic samples (e.g. Ti and its alloys) without the need for sophisticated equipment. In this study, as the first step of the diffusion aluminide coating method, the Ti-6Al-4V sample was subjected to hot-dip aluminizing (HDA) treatment. Then, diffusion annealing was applied to the HDA-treated Ti-6Al-4V sample, as the second step of the diffusion aluminide coating method. Finally, the effect of the diffusion aluminide coating on structural, mechanical and wear properties of Ti-6Al-4V were evaluated and results were compared to those obtained by the only HDA-treated and untreated Ti-6Al-4V samples.

Results:

SEM analyses of the HDA-treated Ti-6Al-4V sample showed that the coating consists of an outer Al topcoat and Al₃Ti interdiffusion layer. With the diffusion annealing process after HDA, it was determined from XRD and SEM-EDS results that the Al phase was completely consumed in the coating, and α-Al₂O₃ and Al₂TiO₅ oxide phases formed together with Al₃Ti as the main phase formed a composite coating. Among the mentioned samples, the HDA treated and subsequent diffusion annealed sample with the hardness of 560±27 HV_{0.05} showed the best wear resistance, providing 2.5 and 8.3 times better wear resistance compared to the untreated and the only HDA-treated samples, respectively.

Conclusion:

In this study, diffusion aluminide coating was formed on the surface of Ti-6Al-4V alloy by hot-dip aluminizing (HDA, 750°C-3 min) followed by diffusion annealing (1000°C-1 h). Among the untreated, the only HDA-treated, and HDA-treated and subsequent diffusion annealed Ti-6Al-4V samples, HDA-treated and subsequent diffusion annealed sample with a composite coating and highest hardness exhibited the best wear resistance.



Sıcak daldırma alüminyumlama (SDA) ve difüzyon tavlaması ile yüzeyi modifiye edilmiş Ti-6Al-4V alaşımının karakterizasyonu

Yakup Yürektürk*

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 16310 Yıldırım Bursa, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Ti-6Al-4V alaşımına sıcak daldırma alüminyumlama (SDA) ve ardından difüzyon tavlaması işlemi uygulandı
- Difüzyon tavlaması sırasında SDA tabakasının dönüşümü ayrıntılı olarak karakterize edildi
- Ti-6Al-4V'nin aşınma direnci SDA ve müteakip difüzyon tavlamasından sonra iyileştirildi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 14.10.2021

Kabul: 03.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1009881

Anahtar Kelimeler:

Ti-6Al-4V,
sıcak daldırma
alüminyumlama,
difüzyon tavlaması,
alüminid kaplama,
aşınma

ÖZ

Bu çalışmada, Ti6Al4V alaşımı önce sıcak daldırma alüminyumlama (SDA) işlemine ardından difüzyon tavlamasına tabi tutulmuştur. SDA 750°C'de 3 dk. uygulanmış ve bu işlemin uygulanmasıyla yüzeyde en üst tabaka bir Al ile Al₃Ti difüzyon tabakasından bir kaplama oluşturulmuştur. Difüzyon tavlaması (DT) için sıcak daldırma alüminyumlanmış numuneler ısıtma hızı <12°C/s olan bir rezistans fırınında 1000°C'ye yükselecek şekilde ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Difüzyon tavlamasından sonra yeni bir formda Al₃Ti ve oksit fazlarından (Al₂TiO₅, Al₂O₃) oluşan bir kompozit tabaka oluşmuştur. DT işlemi sonrasında oluşan kompozit kaplamanın yapısı incelendiğinde genel olarak uniform ve yoğun bir görünüm sergilediği, belirgin bir çatlak ve boşluk içermediği görülmektedir. Numunelerin yapısal, mekaniksel ve aşınma özellikleri SEM-EDS, XRD, sertlik ve kuru ortam "ball-on disc" konfigürasyonunda tribometre testleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ti-6Al-4V alaşımı üzerine uygulanan SDA ve difüzyon tavlaması ile sertlik sadece SDA uygulanmış numuneye kıyasla ~11 kat ve başlangıç haline kıyasla ~1,4 kat yükselmiştir. Aşınma testi sonuçlarına göre, numuneler arasında en iyi aşınma direncini SDA ve ardından difüzyon tavlaması uygulanmış numune göstermiştir.

Characterization of surface modified Ti-6Al-4V alloy by hot-dip aluminizing (HDA) and diffusion annealing

H I G H L I G H T S

- Hot-dip aluminizing (HDA) and subsequent diffusion annealing were applied to Ti-6Al-4V alloy
- Evolution of HDA layer during diffusion annealing was characterized in detail
- Wear resistance of Ti-6Al-4V was improved after HDA and subsequent diffusion annealing

Article Info

Research Article

Received: 14.10.2021

Accepted: 03.02.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1009881

Keywords:

Ti-6Al-4V,
Hot-dip aluminizing,
Diffusion annealing,
Aluminide layer,
Wear,

ABSTRACT

In this study, the Ti6Al4V alloy was first subjected to hot-dip aluminizing (HDA) treatment and then to diffusion annealing. HDA was applied at 750°C for 3 min. and a coating of Al₃Ti diffusion layer with an Al topcoat on the surface was formed by the application of this process. For diffusion annealing, hot-dip aluminized (HDA'ed) samples were set to rise to 1000°C in a resistance furnace with a heating rate of <12°C/s and kept at this temperature for 1 hour. A composite layer consisting of a new form of Al₃Ti and oxide phases (Al₂TiO₅, Al₂O₃) was produced after diffusion annealing. It is seen that the formed composite coating structure after the diffusion annealing has a uniform and dense appearance in general, and does not contain any obvious cracks and gaps. The structural, mechanical and wear properties of the samples were characterized by using SEM-EDS, XRD, hardness and dry sliding ball-on disc tribometer tests. With HDA and diffusion annealing on Ti-6Al-4V alloy, the hardness increased to ~11 times compared to only HDA-treated and ~1.4 times that of its as-received state. According to wear test results, HDA'ed and then diffusion annealed (DA) sample exhibited the best wear resistance among the samples.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *yakup.yurekturk@btu.edu.tr / Tel: +90 224 300 3891

1. Giriş (Introduction)

Ti-6Al-4V alaşımı, yüksek mukavemet, düşük yoğunluk ve iyi korozyon direnci sergileyen bir α - β titanyum alaşımıdır [1]. "Uzay-çağı metalleri" olarak adlandırılan titanyum alaşımlarının hava veya suya maruz kaldıklarında yüzeylerinde kendiliğinden doğal bir oksit filmi (TiO_2) oluşturduğu iyi bilinmektedir [2, 3]. Titanyumun pasif durumu olarak adlandırılan bu durumda titanyum ve alaşımlarının yüzeyi özellikle uzun süreli agresif ortamlara (vücut sıvısı, deniz suyu, asidik, oksitleyici vb.) maruziyet sonrası genellikle korozyon ve aşınmadan etkilenir [4, 5]. Bu agresif ortamlar nedeniyle, doğal pasif tabakanın yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için titanyum (Ti) ve alaşımları üzerinde koruyucu bir tabaka görevi görecek çeşitli yüzey modifikasyon teknolojileri geliştirilmiştir. Ti veya alaşımları üzerinde uygulanan yüzey modifikasyon teknolojilerine bakıldığında lazer yüzey ergitme (LSM) [6], fiziksel buhar biriktirme (PVD) [7], kimyasal buhar biriktirme (CVD), mikro-ark oksidasyon (MAO) [8], termal oksidasyon [9] ve difüzyon alüminid kaplama (Ti-Al) [10] gibi tekniklerin kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntemler içerisinde difüzyon alüminid kaplama sofistike ekipmana ihtiyaç duyulmadan metalik numuneler üzerinde gerçekleştirilebilen nispeten ekonomik bir yöntem olarak öne çıkmaktadır [11]. Difüzyon alüminid kaplama yöntemi iki aşamalı bir işlem olup, öncelikle metalik numune yüzeyine alüminyum kaplama (genellikle sıcak daldırma alüminyumlama) yapılır. İkinci aşamada ise sıcak daldırma alüminyumlama (SDA) uygulanmış numune difüzyon tavlama (DT) işlemine tabi tutulur. SDA genel olarak metalik malzemelerin ergimiş Al [12] ve Al-Si [13] banyolarına daldırılmasıyla gerçekleştirilen ve malzemelerin en dış katmanında alüminyum ve bu alüminyum tabaka ile altlık olarak kullanılan malzeme arasında sürekli bir difüzyon katmanı oluşturmak suretiyle yapılan bir işlemdir. SDA kaplama sayesinde malzemeye özellikle yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci sağlanmaktadır [14, 15]. Diğer yandan, malzemeye SDA sonrası yapılan difüzyon tavlama (DT) ise genel olarak 800-1000°C sıcaklık aralığında gerçekleşen bir yüksek sıcaklık işlemidir [14-16]. Bu tavlama işlemi, SDA kaplamanın katmanları arasında daha fazla aradifüzyona sebep olarak alüminid kaplama oluşumunu sağlar [11]. Neticede sıcak daldırma alüminyumlama ve sonrasında gerçekleştirilen difüzyon tavlama (SDA + DT) ile metal yüzeylerinde aşınmaya ve yüksek sıcaklıkta oksidasyona dayanıklı difüzyon alüminid kaplama oluşturulabilmektedir [17-19]. Zhang vd. [17] H13 kalite çelik malzeme üzerine öncelikle SDA (750°C, 5 dk.) işlemi uygulanmış, daha sonrasında ise difüzyon tavlama (1000°C, 5 saat) uygulayarak malzemenin oda sıcaklığında ve 600°C sıcaklıkta kuru ortamda aşınma davranışını incelemişlerdir. Kaplamasız H13 çeliğine kıyasla, difüzyon alüminid kaplamaya sahip H13 çeliğinin oda sıcaklığında daha zayıf aşınma gösterdiğini buna karşın yüksek sıcaklıkta daha iyi aşınma direnci gösterdiğini tespit etmişlerdir. Jiang vd. [18] Ti-6Al-4V alaşımı kullanarak yapmış oldukları çalışmada 760°C sıcaklıkta 15 dk. SDA işlemi uygulanmış sonrasında ise 650°C sıcaklıkta 0,5 saat difüzyon tavlama işlemi yapmışlardır. Farklı aşınma parametreleri kullanarak kuru ortamda yapmış oldukları aşınma testlerinde Ti-Al kaplama ve tribo-oksit tabakasına bağlı aşınma direncinin geliştiğini öne sürmüşlerdir. Li vd. [19] tarafından TiBw/Ti6Al4V kompozit malzeme üzerine yapılan sıcak daldırma alüminyumlama (850°C, 10 dk.) ve sonrasında difüzyon tavlama (700°C, 6 saat) ile yüksek sıcaklık oksidasyon direncinin önemli ölçüde iyileştiği görülmüştür. Sıcak daldırma alüminyumlama (730°C, 2 dk.) akabinde 650°C sıcaklıkta toplam 1,5 saat ön işlem ve sonrasında difüzyon tavlama (800-1000°C, 2-12 saat) saf titanyumun mikroyapısal değişimine ve yüksek sıcaklık oksidasyon davranışına etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada [16] ise difüzyon alüminid kaplama ile termal oksidasyon direncinin saf titanyuma kıyasla en az 5 kat daha fazla geliştiği iddia edilmiştir. Wang vd. [20] tarafından ticari saflıkta titanyum (TA2) altlık malzeme üzerinde yapılan çalışmada 750°C sıcaklıkta 2,10 ve 30 dk. sıcak daldırma alüminyumlama yapılmış devamında ise 950°C sıcaklıkta 6 saat boyunca difüzyon tavlama işlemi uygulanmıştır. Bu işlemin TA2

malzemesinin korozyon direncinde kötüleşmeye yol açtığı görülürken oksidasyon direncinde iyileşme sağlandığı tespit edilmiştir.

Literatürde titanyum ve alaşımları üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, SDA [14, 15, 20] ve farklı alüminyumlama teknikleri [21, 22] kullanılarak yapılan çalışmalarda genel olarak bu tür kaplamaların mikroyapısal değişiminin ve yüksek sıcaklıkta oksidasyon davranışının incelendiği görülmektedir. Bu çalışmada ise literatürde yapılan çalışmalar ışığında sıcak daldırma alüminyumlama (SDA) ve sonrasında difüzyon tavlama (DT) için belirlenen optimum parametrelerle Ti-6Al-4V alaşımı yüzeyinde difüzyon alüminid kaplama oluşturulmuştur. Oluşturulan bu difüzyon alüminid kaplama sadece SDA uygulanmış ve hiç işlem uygulanmamış Ti-6Al-4V alaşımı ile yapısal, mekaniksel ve kuru ortam aşınma testleriyle kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Numune Hazırlama (Sample Preparation)

Silindirik 20 mm çapa sahip Ti-6Al-4V alaşımı 4 mm kalınlığında olacak şekilde kaba abrasif kesici ile kesilmiştir. Kaba kesme işleminden sonra numuneler sırasıyla zımparalama (#800'e kadar SiC kâğıtları ile), asetonla ultrasonik yıkama ve havada kurutma gibi bazı işlemlere tabi tutulmuştur. Sıcak daldırma alüminyumlama işleminden önce numunelerin yüzeyindeki doğal oksit filmi endüstriyel fosforik asit çözeltisi ile uzaklaştırılmıştır. Tüm numuneler (işlemlenmiş ve işlemlenmiş) karakterizasyon testlerine tabi tutulmadan önce ultrasonik olarak sırasıyla etanol ve saf su ile durulanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.2. Sıcak Daldırma İşlemi (Hot Dipping Process)

Sıcak daldırma işlemi rezistans fırınına yerleştirilmiş grafit pota içinde ergimiş saf alüminyum (%99.9) banyosunda 750°C sıcaklıkta 3 dk. süreyle gerçekleştirilmiştir. Daldırma işleminin yapılabilmesi için Ti-6Al-4V numunelerin kenarlarından açılan deliklere paslanmaz çelik tel tutturularak sıkıştırılmıştır. Sıcak daldırma işlemi sırasında paslanmaz çelik tel ile sabitlenen Ti-6Al-4V numunelerin sıcaklığı ergiyik alüminyum banyosu ile doğrudan temas halinde olan bir Ni - NiCr termokupl ile kontrol edilmiştir. Sıcak daldırma işleminden önce ve sonra ergimiş banyonun atmosferle temasını keserek oksidasyonu önlemek için ergimiş banyoya ticari bir flaks eklenmiştir. Numuneler son olarak ergimiş banyodan yavaşça çekilmiş ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

2.3. Difüzyon Tavlama (Diffusion Annealing)

Sıcak daldırma alüminyumlama uygulanmış numuneler, <12°C/sn. ısıtma hızına sahip rezistans bir fırında 1000°C'ye çıkacak şekilde ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Difüzyon tavlama sırasında sıcaklık Ni - NiCr termokupl ile ölçülmüş ve kontrol edilmiştir. Daha sonra numuneler fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır.

2.4. Karakterizasyon (Characterization)

Numunelerin mikroyapısal karakterizasyonları, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX, Bruker XFlash 61100) ile donatılmış bir taramalı elektron mikroskobu (SEM, Carl Zeiss Gemini 300) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fazların analizi için numuneler bir X-ışını difraktometresi (XRD, Bruker-AXS D8 Discover) kullanılarak X-ışını kırımına (35 kV ve 28.5 mA, $\text{CuK}\alpha$ radyasyon, 2 θ aralığı 20-80°, 2° dk⁻¹ tarama hızı) uğratılmıştır. Elde edilen XRD çekimlerine ait fazlar X'pert HighScore Plus yazılımıyla belirlenmiştir. Numunelerin sertlik testleri Vickers indentöre sahip bir mikrosertlik cihazıyla (Anton-Paar MHT-10) 50 gr yük altında 15 sn. olarak gerçekleştirilmiş, her numune için en az 10 ölçüm yapılarak

sonuçların ortalaması alınmıştır. Numunelerin aşınma performansları "ball-on-disc" tipi bir aşınma test cihazı (CSM High Temperature Tribotester) ile oda sıcaklığında ve kuru ortam koşullarında incelenmiştir. Numuneler, $2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ kayma hızı ile 3 mm yarıçaplı dairesel bir yol boyunca 6 mm çaplı bir Al_2O_3 topa karşı aşındırılmıştır. Aşınma testinde uygulanan yük ve toplam kayma mesafesi sırasıyla 2 N ve 100 m olarak seçilmiştir. Elde edilen aşınma izlerinin genişlik ve derinlik ölçümleri 2 boyutlu bir temas yüzeyi profilometresi (Dektak-6M, Veeco) kullanılarak gerçekleştirilmiş, ölçülen bu değerlerle numunelerin aşınmış hacmi hesaplanmıştır. Aşınma testi sırasında sürtünme kuvveti cihaz tarafından sürekli ölçülerek kaydedilmiş ve ölçülen bu değerlerin normal yüke bölünmesiyle sürtünme katsayısı elde edilmiştir. Aşınma testleri sonrasında aşınmış yüzeyler taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiş ve numunelerin aşınma mekanizmaları tartışılmıştır.

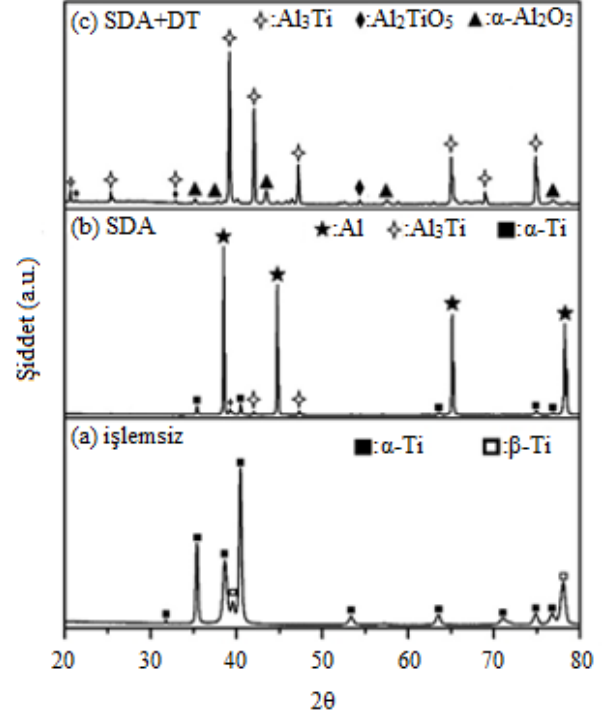
3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Yapısal İncelemeler (Structural Examinations)

Şekil 1a işlemsiz, Şekil 1b sadece sıcak daldırma alüminyumlama (SDA) uygulanmış ve Şekil 1c sıcak daldırma alüminyumlama ve difüzyon tavlama uygulanmış (SDA + DT) Ti-6Al-4V numunelere ait XRD sonuçlarını göstermektedir. İşlemsiz Ti-6Al-4V için elde edilen XRD çekimi (Şekil 1a) α -Ti ve β -Ti fazlarından oluşmakta olup benzer XRD çekimi ilgili makalede [23] de mevcuttur. SDA sonrası (Şekil 1b) ise yapıda Al, Al_3Ti ve altlık malzemeden geldiği düşünülen ve güçlü şiddete sahip olmayan α -Ti fazları mevcuttur. Sıcak daldırma alüminyumlama sonrası yapılan difüzyon tavlama işlemiyle (SDA + DT) birlikte (Şekil 1c) yapıda Al piklerinin beklendiği üzere tamamen yok olduğu, ana faz olarak Al_3Ti ile birlikte α - Al_2O_3 ve Al_2TiO_5 oksit fazlarının ortaya çıktığı görülmektedir.

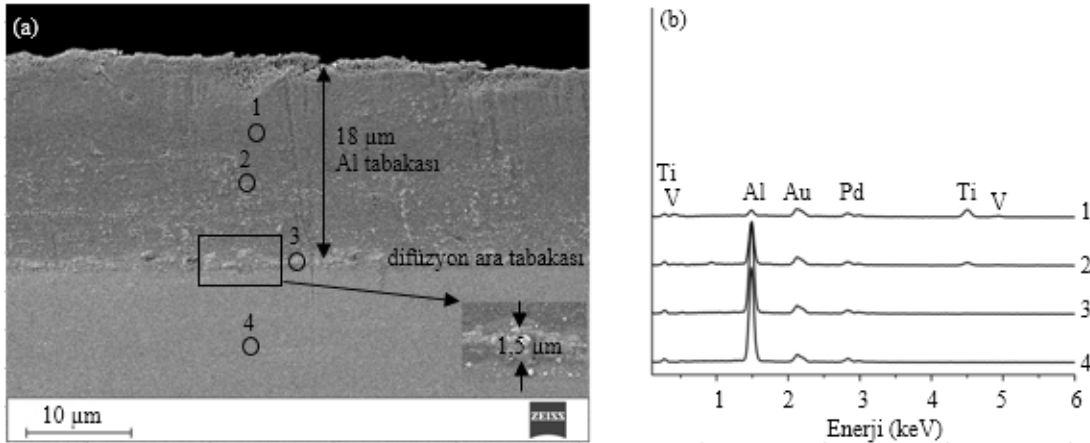
Sıcak daldırma alüminyumlama (SDA) sonrası kesitten çekilen SEM görüntüsü ve bu görüntü üzerinden gerçekleştirilen nokta EDS çekimleri Şekil 2'de görülmektedir. Nokta EDS çekimlerine ait ölçümler Tablo 1'de verilmiştir. Kaplama yapısının genel olarak uniform bir görünüm sergilediği, belirgin bir çatlak ve boşluk içermediği görülmektedir (Şekil 2a). İlave olarak kaplama katmanları arasında ve difüzyon ara tabakası geçiş bölgesinde çok iyi bir bağlanma olup herhangi bir süreksizlik gözükmemektedir. SEM görüntüsünden kaplama tabakalarının kalınlığı Al tabakası için yaklaşık $18 \mu\text{m}$ ve difüzyon ara tabakası için $1,5 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. SEM-EDS sonuçlarından görüleceği üzere SDA yapısı, dış yüzeyde bir alüminyum (Al) katmandan ve alüminyum kaplama ile Ti-6Al-4V altlık arasında sürekli bir difüzyon katmanından (Al_3Ti) oluşmaktadır. En dışta oluşan Al katmanı ergimiş saf alüminyum içerisinde yapılan tüm SDA işlemleri için karakteristik olarak elde

edilen bir katmanken, difüzyon ara tabakası olarak görülen Al_3Ti fazı ile ilgili olarak ise literatürde $600\text{-}900^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında Ti/Al çifti için hesaplanan en düşük arayüzey enerjisine sahip bir faz olmasından ötürü ilk çekirdeklenen ve oluşan faz olduğu belirtilmektedir [22, 24].



Şekil 1. Numunelere ait XRD çekimleri a) işlemsiz, b) SDA, c) SDA + DT (XRD patterns of samples a) untreated, b) HDA, c) HDA + DA)

Nitekim Şekil 3'te verilen Ti-Al faz diyagramı incelendiğinde [25], bu çalışmada seçilen 750°C alüminyumlama sıcaklığında titanyumun alüminyum içerisinde çok limitli bir çözünürlüğünün olduğu görülmekte olup bunun bir sonucu olarak AlTi_3 fazının oluştuğu görülmektedir. Literatürde ayrıca AlTi_3 , TiAl ve Al_3Ti fazları arasında Al_3Ti fazının $273\text{-}1273\text{K}$ sıcaklık aralığında minimum serbest oluşum enerjisine sahip olduğu ve $973\text{-}1273\text{K}$ sıcaklık aralığında katı Ti ve ergimiş Al arasında gerçekleşen reaksiyonlarda sadece AlTi_3 fazının oluştuğu yapılan XRD ve EDS sonuçları ile gösterilmiştir [22, 26]. Nitekim bu çalışmada SDA işleminin yapıldığı sıcaklık (750°C) literatürde verilen sıcak aralığa denk gelmekte olup, SEM-EDS analizlerinden tahmin edilen sonuçlarla (Tablo 1) XRD sonuçları



Şekil 2. SDA numunesine ait a) SEM görüntüsü, b) EDS çekimi (a) SEM image and b) EDX pattern of HDA sample)

(Şekil 1) birbiriyile uyumludur. SDA sonrası EDS çekiminde (Şekil 2b) görülen Au ve Pd pikleri bakalıte alınmış numunelerin SEM öncesi numune hazırlanma safhasına (altın/paladyum ile kaplama) bağlı olarak ortaya çıkmıştır.

Tablo 1. Şekil 2’de işaretlenen bölgelere ait nokta EDS sonuçları (Point EDS results for the regions marked in Figure 2)

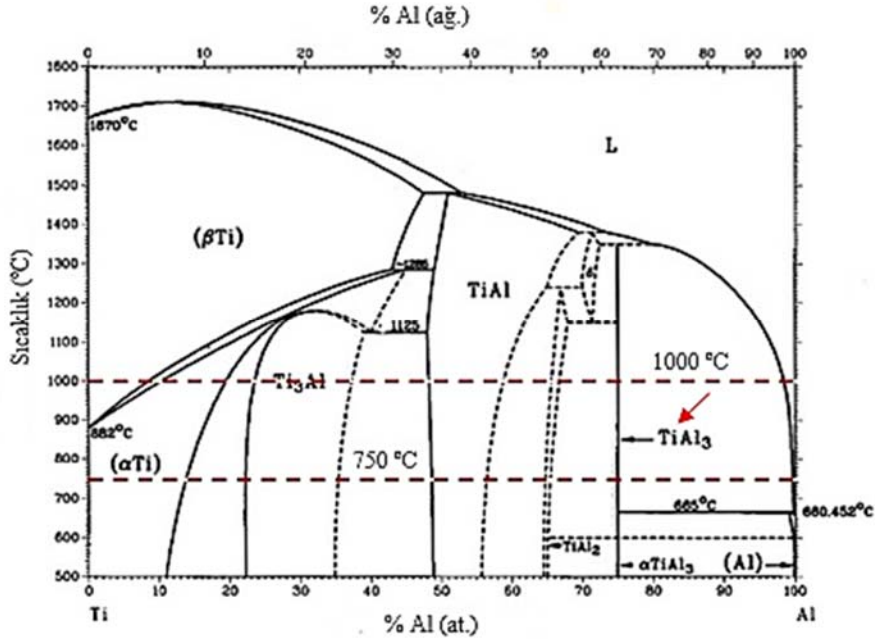
Nokta	Element (%at)		
	Al	Ti	V
1	99,73	0,27	—
2	99,20	0,68	0,12
3	77,03	22,97	—
4	14,63	83,52	1,85

SDA kaplamasına ait EDS haritalama (mapping) görüntüsü Şekil 4’te gösterilmektedir. Haritalama görüntüsünden Al ve altlık malzemeden gelen Ti sinyalleri rahat bir şekilde ayırt edilmektedir. Difüzyon ara tabakasında titanyuma kıyasla alüminyumdan daha güçlü EDS haritalama sinyalleri alındığı görülmekte olup bu durum SEM-EDS sonuçlarıyla (Şekil 2, Tablo 1) teyid edilmektedir. Kaplama yapısında ayrıca altlık malzemeden gelen yoğun olmayan V sinyalleri de yer yer görülebilmektedir.

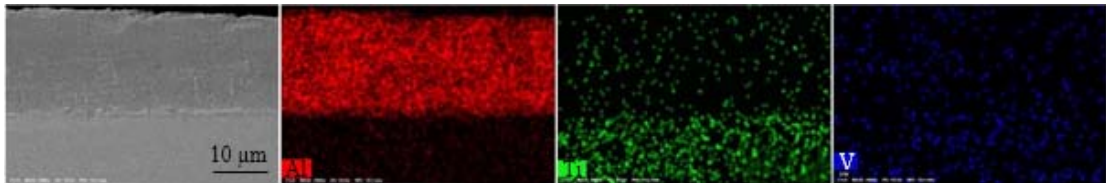
SDA işlemi sonrasında yapılan difüzyon tavlaması (DT) ile oluşan kaplama yapısı Şekil 5’te gösterilmiştir. Difüzyon tavlaması öncesinde (SDA sonrası) yaklaşık toplam 19,5 µm olan kaplama kalınlığı neredeyse 9,5 katına çıkarak 185 µm olmuştur. Kaplama kalınlığındaki bu artış, Fick kanunu ile belirtilen difüzyonun sıcaklığa ve zamana bağlı gelişiminin bir sonucudur. Difüzyon tavlamasında,

ilk olarak SDA kaplama ile oluşan Al tabakası ve altlık olarak kullanılan Ti-6Al-4V alaşımı arasında reaksiyonun gerçekleştiği ve bu reaksiyonun ortaya çıkardığı ürünün (Al_3Ti) ise oksijen ile reaksiyona girerek oksitleri (Al_2O_3) oluşturduğu bildirilmektedir [14]. Nitekim bu çalışmada seçilen 1000°C difüzyon sıcaklığı ve Ti-Al faz diyagramı göz önüne alındığında (Şekil 3) Al ve Ti arasında oluşan kararlı fazın Al_3Ti olduğu görülecektir. Sonuç olarak difüzyona bağlı olarak gerçekleşen bu reaksiyonlar üniform yapıya sahip kompozit kaplamayı ve kalınlık artışı sağlamaktadır (Şekil 5). Diğer yandan, kaplama ile altlık malzeme arasındaki bağlanmanın iyi olduğu ve geçiş bölgesinde herhangi bir süreksizliğin olmadığı görülmektedir. Bu anlamda, bu çalışmada elde edilen kaplama yapısının, titanyum ve alaşımları üzerinde SDA sonrası difüzyon tavlaması yapılan benzer çalışmalarla [15, 16] kıyaslandığında daha kompakt ve çatlaksız bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu durumun oluşmasında, bahse konu benzer çalışmalarda seçilen difüzyon tavlama sıcaklıklarından (600-1000°C) ziyade uzun difüzyon tavlama sürelerinin (2-30 saat) etkili olduğu anlaşılmaktadır. Diğer yandan, difüzyon tavlamasının tüm aşamaları (ısıtma, tutma, soğutma) fırın içerisinde gerçekleştiğinden fazlar arasındaki farklı termal genleşme katsayısı kaynaklı belirgin bir çatlak oluşumu göze çarpmamaktadır.

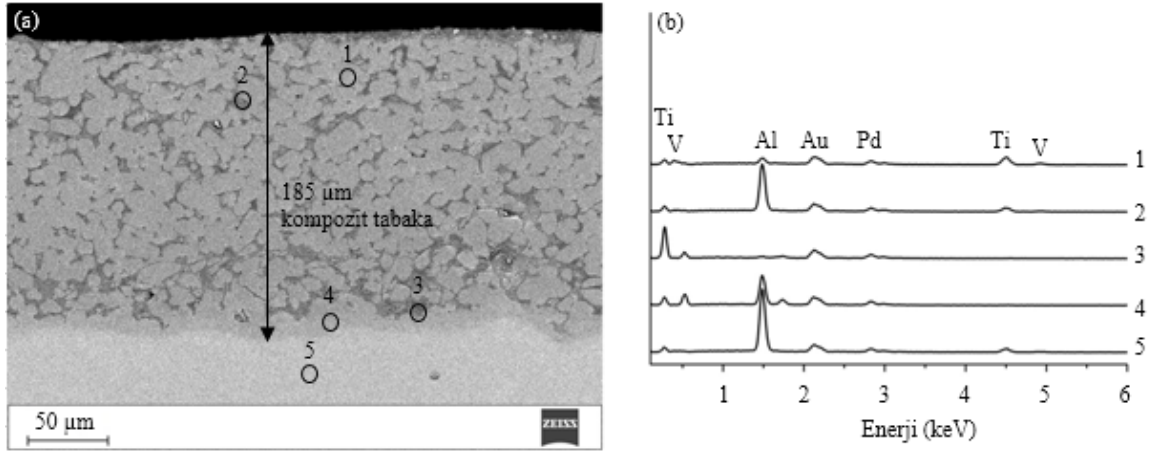
Kaplama yapısından alınan nokta EDS çekimleri (Şekil 5a) ve bu çekimlere ait sonuçlar (Tablo 2) difüzyon tavlaması sonrası oluşan kompozit tabakada ağırlıklı olarak morfolojik Al_3Ti fazı (gri renkli) ve bu fazın aralarına dağılmış farklı oksitlerin (siyah renkli) varlığını işaret etmektedir. Bu oksit yapıların atomik oranları göz önünde bulundurulduğunda (Tablo 2) XRD sonuçlarıyla (Şekil 1c) ile tanımlanan oksit fazlar (Al_2O_3 , Al_2TiO_5) ile nispeten uyum gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Ti-Al sistemine ait ikili faz diyagramı (Binary phase diagram of Ti-Al system) [25]



Şekil 4. SDA numunesine ait EDS haritalama görüntüsü (EDS mapping image of HDA sample)



Şekil 5. SDA + DT numunesine ait a) SEM görüntüsü, b) EDS çekimi (a) SEM image and b) EDX pattern of HDA + DA sample)

Tablo 2. Şekil 5'te işaretlenen bölgelere ait nokta EDS sonuçları (Point EDS results for the regions marked in Figure 5)

Nokta	Element (%at)			
	Al	O	Ti	V
1	77,74	1,39	20,08	0,79
2	49,27	49,86	0,86	—
3	7,96	88,86	2,24	0,94
4	71,07	2,08	26,86	—
5	13,20	—	81,89	3,91

Difüzyon tavlama üzerine yapılan benzer çalışmalarda [16, 20], difüzyon tavlama sonrası ilk olarak katı Ti ile sıvı Al arasında kenarı yuvarlak Al_3Ti fazının oluştuğu ve işlemin yapıldığı yüksek sıcaklıkta Al ve O arasında oluşan bağın Ti ve O arasında oluşan bağdan daha güçlü olduğu belirtilmiştir. Buna bağlı olarak yüzeyde en öncelikli oluşan oksit fazın yüksek termodinamik kararlılığı sahip Al_2O_3 olduğu ifade edilmiştir [20]. Nitekim bu çalışmada da XRD ile yapılan analizlerde (Şekil 1c) difüzyon tavlama sonrası kaplama yapısında $\alpha-Al_2O_3$ fazı olduğu tespit edilmiştir. Kaplama yapısında tespit edilen diğer bir oksit faz olan Al_2TiO_5 'in ise difüzyon tavlama sırasında oluşan TiO_2 ve Al_2O_3 fazlarının reaksiyonuyla oluştuğu söylenebilir [27].

Sıcak daldırma alüminyumlama ve difüzyon tavlama (SDA + DT) ardından oluşan kompozit kaplamaya ait EDS haritalama (mapping) görüntüsü Şekil 6'da gösterilmektedir. Haritalama görüntüsü incelendiğinde kompozit kaplama yapısında yoğun olarak Al ve Ti sinyallerinin alındığı, ayrıca O sinyallerinin de daha evvel verilen nokta EDS sonuçlarından (Tablo 2) teyid edileceği üzere oksitli bölgelerden alındığı görülmektedir. Kompozit kaplama yapısında ayrıca sadece SDA uygulanmış (Şekil 4) yapıyla benzer olarak yoğun olmayan V sinyalleri de görülebilmektedir.

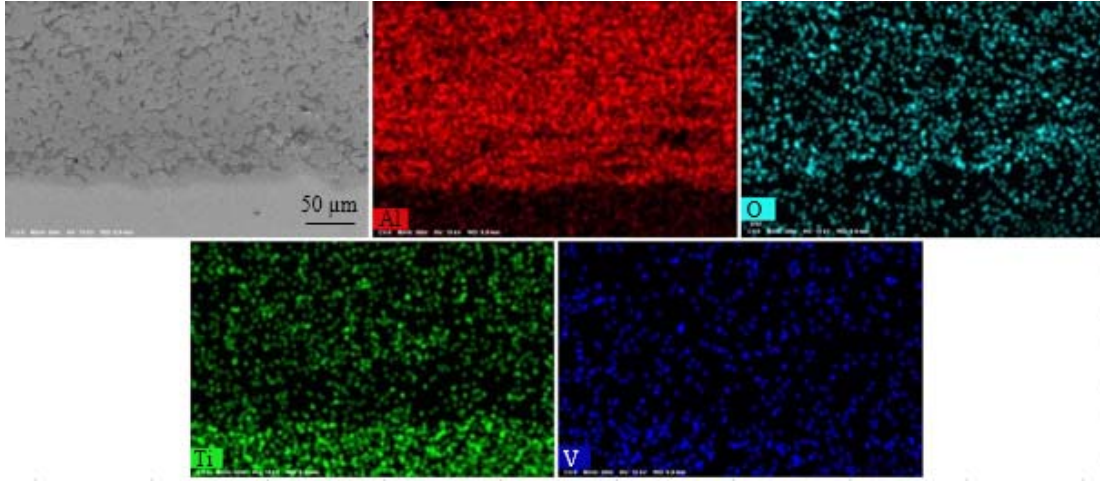
3.2. Sertlik ve Aşınma Testleri (Hardness and Wear Tests)

İşlemsiz (Ti-6Al-4V), sıcak daldırma alüminyumlama (SDA) uygulanmış ve SDA ve akabinde difüzyon tavlama uygulanmış (SDA + DT) numunelerin mikrosertlik değerleri Şekil 7'de verilmiştir. İşlemsiz, SDA, ve SDA + DT numunelerine ait mikrosertlik değerleri ($HV_{0,05}$) sırasıyla 391 ± 18 , 55 ± 15 , ve 560 ± 27 olarak ölçülmüştür. Numunelerin sertlik değerlerinin literatürde yapılan benzer çalışmalarla uyumlu olduğu anlaşılmaktadır [10, 22]. Öte yandan, kaplama işlemleri sonrası altlık (Ti-6Al-4V) malzemelerin sertlik değerlerinde kayda değer bir değişim olmadığı tespit edilmiştir.

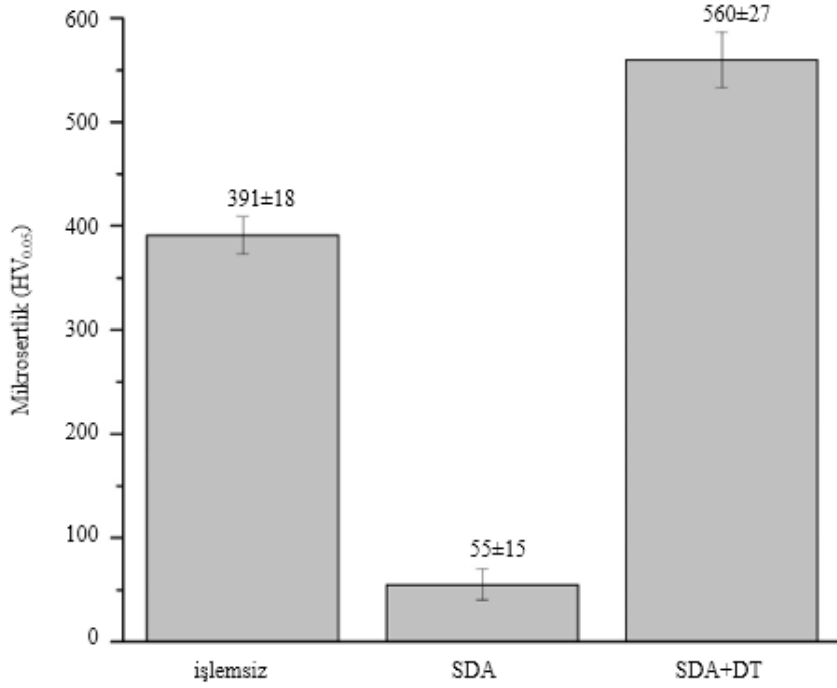
Numunelerin kuru ortamda yapılan aşınma testleri sonrasında elde edilen kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı eğrileri Şekil 8'de verilmiştir. İşlemsiz numunenin sürtünme katsayısının 0,53 ile 1,06 arasında değiştiği, belli bir değere ulaştıktan sonra ($\sim 0,8$) kararlı hale geldiği ve çok keskin saçılmalar gösterdiği görülmektedir. SDA numunesinin sürtünme katsayısı ise 0,53 ile başlayıp maksimum 1,51 değerine ulaştıktan sonra kayma mesafesinin artmasıyla düşme eğilimi göstermiş aynı işlemsiz numunede olduğu gibi çok fazla saçılma göstererek testin sonuna doğru daha kararlı bir davranış sergilemiştir. İşlemsiz numune ve en dış yüzeyi metalik karakterde (Al) olan SDA numunesi testin başlangıcında benzer sürtünme davranışı sergilemeseler de sonrasında benzer sürtünme katsayısı davranışı sergilemişlerdir. Diğer yandan SDA+DT işlemi uygulanmış numune diğer iki numuneden daha farklı bir eğilim göstermektedir. Söz konusu numunenin sürtünme katsayısı belirli bir kayma mesafesine kadar (~ 60 m) daha düzgün bir yapıda artış göstermiş, daha sonrasında ise ani bir düşüş ve akabinde daha kaba bir şekilde artış eğilimi göstererek tam anlamda kararlı duruma geçmemiştir. Sürtünme katsayısının eğilimindeki bu değişim SDA+DT işleminin sonucu olarak ortaya çıkan kompozit tabakada oksitlerin homojen bir dağılım göstermemesine bağlanabilir. SDA+DT numunesi için cihaz tarafından okunan değerlere göre sürtünme katsayısı 0,49 değerinden başlayıp maksimum 1,32'ye kadar çıkmıştır.

Şekil 9 numunelere ait 2 boyutlu aşınma profillerini göstermektedir. Gerek aşınma profili görselleri gerekse aşınma profil alanları göz önünde bulundurulduğunda bariz şekilde en az aşınma oranına sahip numunenin SDA+DT, en fazla aşınma oranına sahip numunenin ise SDA olduğu görülmektedir. Şekil 9'da nicel olarak verilen değerler üzerinden işlemsiz numunenin aşınma direnci 1,0 alınarak SDA ve SDA+DT numunelerinin relatif aşınma dirençleri hesaplanmış ve sırasıyla 0,3 ve 2,5 olarak hesaplanmıştır (Şekil 10, Tablo 3). Aşınma iz profillerinden ve yapılan hesaplamalardan anlaşılacağı üzere en iyi aşınma direncini SDA+DT numunesi göstermiştir. Numunelerin sertlik değerleri ile aşınma dirençleri birlikte göz önüne alındığında (Şekil 7, Şekil 10) ise yüksek sertliğin yüksek aşınma direnci sağladığı görülmektedir. Bu durum genel olarak daha fazla sertliğin daha fazla aşınma direnci sağladığı teziyle de uyusmaktadır [28].

Öte yandan numunelerin ortalama sürtünme katsayısı, relatif aşınma dirençleri ve yüzey pürüzlülükleri arasındaki ilişki incelendiğinde (Tablo 3) numuneler açısından bahse konu özelliklerin farklı eğilimler gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 6. SDA + DT numunesine ait EDS haritalama görüntüsü (EDS mapping image of HDA + DA sample)



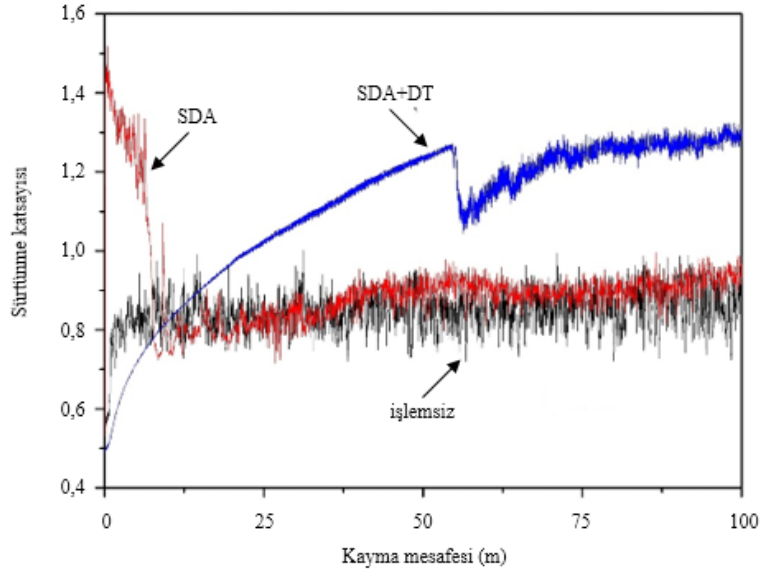
Şekil 7. Numunelerin mikrosertlik değerleri (Microhardness values of samples)

Numunelerin sürtünme katsayıları arasında bariz fark olmamasına rağmen aşınma dirençleri arasında ciddi bir fark olması aşınmada belirleyici faktörün sertlik olmasıyla açıklanabilir. Kaplanmış numuneler açısından değerlendirme yapıldığında, difüzyon tavlama (DT) işleminin ortalama sürtünme katsayısını her ne kadar az bir miktar artırsa da yüzey pürüzlülüğünü bariz bir şekilde azaltması SDA + DT numunesinin relatif aşınma direncinin SDA numunesine kıyasla oldukça daha yüksek olmasına bir miktar katkı sunduğu düşünülmektedir.

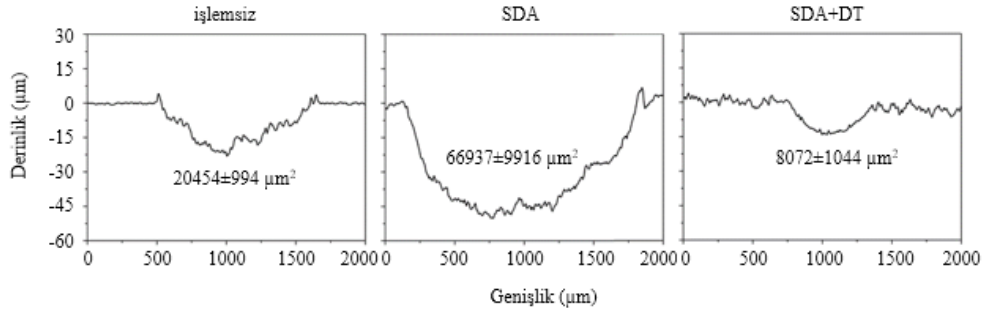
3.3. Aşınma Yüzey İncelemeleri (Worn Surface Examinations)

Aşınma testleri sonrası numunelere ait aşınmış yüzey SEM görüntüleri Şekil 11'de görülmektedir. İşlemsiz numuneye ait görüntü (Şekil 11a) incelendiğinde kayma yönü boyunca abrasif çizikler, plastik deformasyon izleri, lokal oyuklar ve aşınma olukları (groove)

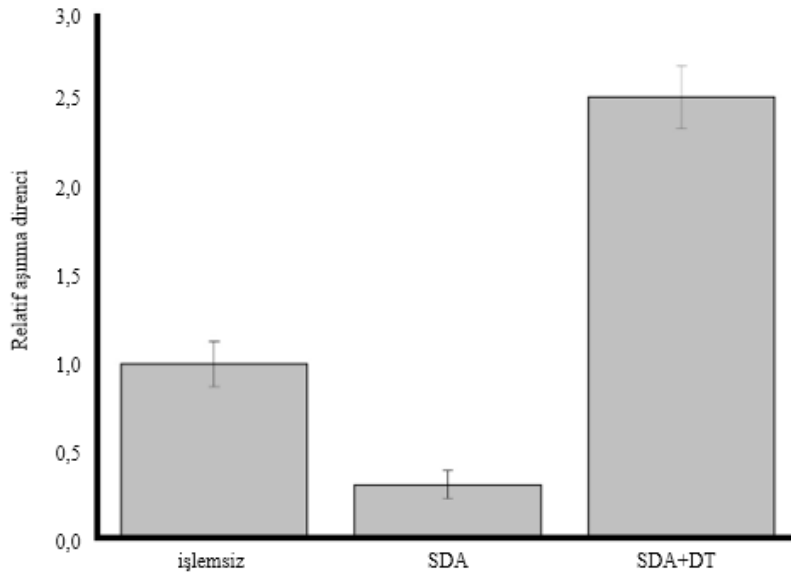
göze çarpmaktadır. Tüm bu göstergeler işlemsiz numune için baskın aşınma mekanizmasının abrasif aşınma ve plastik deformasyon olduğunu işaret etmektedir. SDA numunesinin (Şekil 11b) aşınma yüzeyi ise işlemsiz numuneyle benzer özellikler sergilemekle beraber daha geniş aşınma oluklarına (groove) ve kalıntılara (debris) sahip, yer yer mikro-çatlakların olduğu bir görünüm sergilemektedir. Aşınmış SDA yüzeyinin bu durumu işlemsiz numuneye kıyasla %70 daha az aşınma direnci göstermesine yol açmıştır (Şekil 10). Öte yandan SDA + DT numunesinin aşınma yüzeyi (Şekil 11c) diğer numunelere kıyasla aşınma kalıntılarının (debris) az, daha düzgün ve pürüzsüz bir görünüm sergilemektedir. Söz konusu numunede aşınmaya bağlı lokal olarak görülen dökülmeler (spallation) delaminasyon aşınma mekanizmasının etkin olduğunu göstermektedir. Nihai olarak SDA + DT numune yüzeyinin sahip olduğu yüksek sertlik numuneyi abrasif aşınma etkisinden koruyarak numuneye daha iyi aşınma direnci sağlamıştır.



Şekil 8. Numunelerin sürtünme katsayısının kayma mesafesine bağlı değişimi (Variation of friction coefficient of samples with the sliding distance)



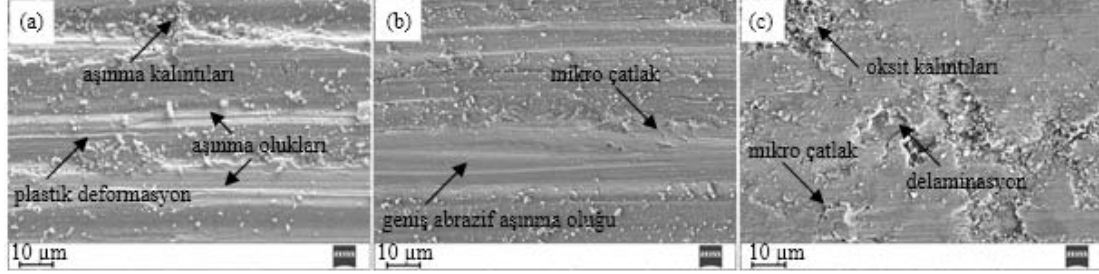
Şekil 9. Numunelerin 2 boyutlu aşınma iz profilleri (2 dimensional wear track profiles of samples)



Şekil 10. Numunelerin relatif aşınma dirençleri (Relative wear resistance of samples)

Tablo 3. Numunelere ait ortalama sürtünme katsayısı, relatif aşınma direnci ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (Average friction coefficient, relative wear resistance and average surface roughness values of samples)

Numune	Ortalama sürtünme katsayısı	Relatif aşınma direnci	Ortalama yüzey pürüzlülüğü (R _a , µm)
İşlemsiz	0,85	1,0	0,11
SDA	0,90	0,3	2,01
SDA + DT	1,11	2,5	1,25

**Şekil 11.** Numunelerin aşınmış yüzey SEM görüntüleri (Worn surface SEM images of samples)

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, sıcak daldırma alüminyumlama (SDA, 750°C-3 dk.) ve sonrasında difüzyon tavlaması (DT, 1000°C-1 saat) ile Ti-6Al-4V alaşımı yüzeyinde difüzyon alüminid kaplama oluşturulmuştur. Oluşturulan bu difüzyon alüminid kaplama sadece SDA uygulanmış ve hiç işlem uygulanmamış Ti-6Al-4V alaşımı ile yapısal, mekaniksel ve kuru ortam aşınma testleriyle kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Genel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- SDA işlemi ile dış yüzeyde bir alüminyum (Al) katman ve alüminyum kaplama ile Ti-6Al-4V altlık arasında sürekli bir difüzyon katmanı (Al₃Ti) oluşmuştur. SDA sonrası yapılan DT işlemi ile morfolojik Al₃Ti fazı ve bu fazın aralarına dağılmış farklı oksitlerin (Al₂TiO₅, Al₂O₃) olduğu kompozit bir yapı meydana gelmiştir.
- SDA + DT işlemi ile yüzeyde daha sert bir kaplama oluşturulmuş ve en fazla aşınma direncini oluşturan bu kaplama sağlamıştır. İşlemsiz, SDA ve SDA + DT numunelerinin sürtünme katsayıları arasında bariz fark olmamasına rağmen aşınma dirençleri arasında ciddi bir fark olması aşınmada belirleyici faktörün sertlik olduğunu göstermiştir.
- İşlemsiz ve SDA numunelerinde baskın aşınma mekanizmasının abrasif aşınma ve plastik deformasyon olmakla beraber, SDA numunesinde aşınma oluklarının daha geniş ve aşınma kalıntılarının daha fazla olduğu görülmüştür. SDA + DT numunesinde aşınma kalıntılarının az, daha düzgün ve pürüzsüz bir görünüm olduğu ve delaminasyon aşınma mekanizmasının ön çıktığı görülmüştür.

Teşekkür (Acknowledgement)

İstanbul Teknik Üniversitesi'nden Prof. Dr. Murat Baydoğan ve Prof. Dr. Hüseyin Çimenoğlu'na laboratuvar çalışmalarında vermiş oldukları değerli desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Kaynaklar (References)

1. Topcu İ., Güllüoğlu A.N., Bilici M.K., Gülsoy H.Ö., Investigation of wear behavior of Ti-6Al-4V/CNT composites reinforced with carbon nanotubes, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 34 (3), 1441-1449, 2019.
2. Wang G., Li J., Lv K., Zhang W., Ding X., Yang G., Liu X., Jiang X., Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration, Sci. Rep., 6 (1), 1-13, 2016.
3. Yang C., Cui S., Wu Z., Zhu J., Huang J., Ma Z., Fu R.K.Y., Tian X., Chu P.K., Wu, Z., High efficient co-doping in plasma electrolytic

- oxidation to obtain long-term self-lubrication on Ti6Al4V, Tribol. Int., 160, 107018, 2021.
4. Tao X., Yao Z., Luo X., Comparison of tribological and corrosion behaviors of Cp Ti coated with the TiO₂/graphite coating and nitrided TiO₂/graphite coating, J. Alloys Compd., 718, 126-133, 2017.
5. Zhang L.C., Chen L.Y., Wang L., Surface modification of titanium and titanium alloys: technologies, developments, and future interests, Adv. Eng. Mater., 22 (5), 1901258, 2020.
6. Torres Y., Sarria P., Gotor F.J., Gutiérrez E., Peon E., Beltrán A.M., González J.E., Surface modification of Ti-6Al-4V alloys manufactured by selective laser melting: Microstructural and tribo-mechanical characterization, Surf. Coatings Technol., 348, 31-40, 2018.
7. Probst J., Gbureck U., Thull R., Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications, Surf. Coatings Technol., 148 (2-3), 226-233, 2001.
8. Fazel M., Salimijazi H.R., Shamanian M., Improvement of corrosion and tribocorrosion behavior of pure titanium by subzero anodic spark oxidation, ACS applied materials & interfaces, 10 (17), 15281-15287, 2018.
9. Guleryuz H., Cimenoglu H., Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation, Surf. Coatings Technol., 192 (2-3), 164-170, 2005.
10. Patel P., Jamnapara N.I., Zala A., Kahar S.D., Investigation of hot-dip aluminized Ti6Al4V alloy processed by different thermal treatments in an oxidizing atmosphere, Surf. Coatings Technol., 385, 125323, 2020.
11. Yürektürk Y., Baydoğan M., Characterization of ferritic ductile iron subjected to successive aluminizing and austempering, Surf. Coatings Technol., 347, 142-149, 2018.
12. Awan G.H., Ul Hasan F., The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminized steels, Mater. Sci. Eng. A. 472, 157-165, 2008.
13. Ei-Mahallawy N.A., Taha M.A., Shady M.A., Ei-Sissi A.R., Attia A.N., Reif W., Analysis of coating layer formed on steel strips during aluminizing by hot dipping in Al-Si baths, Mater. Sci. Technol., 13, 832-840, 1997.
14. Jeng S.-C., Oxidation behavior and microstructural evolution of hot-dipped aluminum coating on Ti-6Al-4V alloy at 800 C, Surf. Coatings Technol., 235, 867-874, 2013.
15. Zhang Z.G., Peng Y.P., Mao Y.L., Pang C.J., Lu L.Y., Effect of hot-dip aluminizing on the oxidation resistance of Ti-6Al-4V alloy at high temperatures, Corros. Sci., 55, 187-193, 2012.
16. Deqing W., Ziyuan S., Yingli T., Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature, Appl. Surf. Sci., 250, 238-246, 2005.
17. Zhang Q.Y., Zhou Y., Liu J.Q., Chen K.M., Mo J.G., Cui X.H., S.Q. Wang, Comparative research on dry sliding wear of hot-dip aluminized and uncoated AISI H13 steel, Wear., 344, 22-31, 2015.
18. Jiang W., Zhang B., Chen W., Wang S., Cui X., Dry Sliding Wear Behavior of Hot-Dip Aluminized Ti-6Al-4V Alloy as a Function of Sliding Velocity, J. Mater. Eng. Perform., 27, 5450-5459, 2018.
19. Li X.T., Huang L.J., Wei S.L., An Q., Cui X.P., Geng L., Cycle oxidation behavior and anti-oxidation mechanism of hot-dipped

- aluminum coating on TiBw/Ti6Al4V composites with network microstructure, *Sci. Rep.*, 8, 1–11, 2018.
20. Wang Y., Xiong J., Yan J., Fan H., Wang J., Oxidation resistance and corrosion behavior of hot-dip aluminized coatings on commercial-purity titanium, *Surf. Coatings Technol.*, 206, 1277–1282, 2011.
 21. Sitek R., Kaminski J., Borysiuk J., Matysiak H., Kubiak K., Kurzydowski K.J., Microstructure and properties of titanium aluminides on Ti6Al4V titanium alloy produced by chemical vapor deposition method, *Intermetallics.*, 36, 36–44, 2013.
 22. Rastkar A.R., Parseh P., Darvishnia N., Hadavi S.M.M., Microstructural evolution and hardness of TiAl3 and TiAl2 phases on Ti–45Al–2Nb–2Mn–1B by plasma pack aluminizing, *Appl. Surf. Sci.*, 276, 112–119, 2013.
 23. Klimova-Korsmik O.G., Turichin G.A., Shalnova S.A., Gushchina M.O., Cheverikin V.V., Structure and properties of Ti-6Al-4V titanium alloy products obtained by direct laser deposition and subsequent heat treatment, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, IOP Publishing, 12061, 2018.
 24. Liu J.-P., Luo L.-S., Su Y.-Q., Xu Y.-J., Li X.-Z., Chen R.-R., Guo J.-J., Fu H.-Z., Numerical simulation of intermediate phase growth in Ti/Al alternate foils, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 21, 598–603, 2011.
 25. Murray J.L., Phase diagrams of binary titanium alloys, *ASM Int.*, 340–345, 1987.
 26. Sujata M., Bhargava S., Sangal S., On the formation of TiAl₃ during reaction between solid Ti and liquid Al, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16, 1175–1178, 1997.
 27. Zhao Y.G., Zhou W., Qin Q.D., Liang Y.H., Jiang Q.C., Effect of pre-oxidation on the properties of aluminide coating layers formed on Ti alloys, *J. Alloys Compd.*, 391, 136–140, 2005.
 28. Li J., Lu Y., Zhang H., Xin L., Effect of grain size and hardness on fretting wear behavior of Inconel 600 alloys, *Tribol. Int.*, 81, 215–222, 2015.