ارزیابی اکسایش تکدمای لایه سطحی کامپوزیتی ایجاد شده بر زیر لایه تیتانیم خالص تجاری

روح الله یزدی[1]،سید فرشید کاشانی بزرگ[2] و لیلا معظمی[3]

چکیده:

در بررسی حاضرلایه های کامپوزیتی ایجاد شده دراثر عبور قوس تنگستن از مقابل لایه پیش نشستBN بر زیر لایه تیتانیم خالص تجاری مورد آزمایش تکدما در 700°C قرار گرفتند.مطالعات پراش سنجی پرتو ایکس همراه با تجزیه شیمیایی توسط سنجش شدت انرژی پرتو ایکس نشان داد که ساختمان های بلوری بر مبنای TiN،TiBوTi_3B_4 در لایه های سطحی کامپوزیتی حضور دارند.فاز بر مبنای TiN با مورفولوژی دندریتی و ترکیبات بر مبنای بور در بینابین دندریتها توسط میکروسکپ الکترونی روبشی مشاهده گردید.نتایج آزمایش اکسایش تکدما نشان داد که لایه های اکسیدی روی لایه های سطحی کامپوزیتی نازکتر از لایه اکسیدی تیتانیم خالص تجاری بود.لایه های اکسیدی همگی از نوع روتیل هستند ولیکن لایه های اکسیدی روی لایه سطحی کامپوزیتی چسبنده و متراکم تر می باشند. در مقابل لایه اکسیدی روی تیتانیم خالص تجاری میزان ترک وکندگی بیشتری نشان می دهد. بنظر می رسد که حضور TiN در فصل مشترک لایه اکسیدی با لایه کامپوزیتی میزان نفوذ اکسیژن بداخل را کاهش داده است.

کلید واژها: تیتانیم خالص تجاری، اکسایش تکدما، اکسید روتیل، کامپوزیت سطحی،BN

مقدمه

رفتار اکسایش تیتانیم خالص بدلیل عمل کردن همزمان چندین مکانیزم تقریبا پیچیده است که این رفتار وابسته به متغیرهای مختلف مثل دما، فشار جزیی اکسیژن و حضور یا عدم حضور بخار آب در محیط می باشد[1].

رفتار اکسایش تیتانیم در دماهای پایین تر از°C 650-600 توسط رشد روتیل (اکسید تیتانیم) کنترل

[1]کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد ، دانشگاه تهران

[2]دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد ، دانشگاه تهران

[3]کارشناس ، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد ، دانشگاه تهرا ن

مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی www.Iran-mavad.com

می شود. در حالی که در دماهای بالاتر سرعت اکسایش توسط حل شدن اکسیژن در آلیاژ کنترل می شود[2]. چندین معادله سرعت از جمله لگاریتمی ، پارابولیکی ، مکعبی و خطی می تواند برای شرح دادن و توصیف اکسایش تیتانیم استفاده شود.

در دماهای بالا به دلیل حل شدن اکسیژن زیاد در شبکه تیتانیم تردی اتفاق افتاده و این یک مشکل اصلی جهت استفاده تیتانیم وآلیاژهای آن در دماهای بالا به شمار می رود.

در تحقیقاتی که برای بهبود مقاومت به اکسایش تیتانیم در هوا انجام گرفت از عناصر آلیاژی Nb, [3] وTa[4و5] با مقدار معینی استفاده شد. اثر مفید هر دو عنصر با توانایی آنها در تثبیت یک لایه پیوسته نیتریدی محافظ در فصل مشترک فلز-پوسته اکسیدی مرتبط شده است[4]. این لایه نیتریدی از کاهش حلالیت و نفوذپذیری نیتروژن در آلیاژ حاصل می گردد که از نفوذ اکسیژن بیشتر در آلیاژ جلوگیری می کند. لذا اکسایش توسط تشکیل روتیل از لایه نیتریدی کنترل می شود و با توجه به مقاومت به اکسایش بالا تر نیترید های تیتانیم نسبت به تیتانیم خالص تجاری ، خواص اکسایشی بهبود می یابد[6و7].

با توجه به تحقیقات انجام گرفته، ایجاد یک لایه بهینه سطحی باعث افزایش مقاومت به اکسایش تیتانیم در دماهای بالا می شود. لازم به تذکر است که لایه سطحی مذکور باید در دماهای بالا پایدار باشد.

در تحقیق حاضر لایه سطحی کامپوزیتی بر زیر لایه تیتانیم خالص تجاری با استفاده از لایه پیش نشست بر پایه پودر BN (نیترید بور) بتوسط فرایند قوس تنگستن ایجاد شده است و مقاومت به اکسایش تکدمای آن مورد ارزیابی قرار می گیرد.

مواد و روش تحقیق

ورقهای تیتانیم خالص تجاری به ابعاد 100mm×25mm و ضخامت 7mm جهت زیر لایه استفاده گردید. در ابتدا سطوح زیر لایه با الکل و استن در دستگاه اولتراسوند مورد شستشو قرار گرفت. سپس مخلوط پودرهای نیترید بور و تیتانیم با متوسط اندازه بترتیب حدود10 µm و 150 µm و خلوص 99.9 ٪ به نسبت 20 به 80 با میزان کمی چسب پلی ونیل الکل (PVA) به حالت خمیری در آمده بر روی ورقهای زیر لایه مالیده شد. سپس لایه پیش نشست، مسطح و تراز گردید. نمونه های آماده شده در درون کوره موفلی بمدت 180 دقیقه در دمای 110 ℃خشک شدند. ضخامت لایه پودر چسبانده شده بعد از خشک شدن در حدود 1-0/8 mm بود.

مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی www.Iran-mavad.com

به منظور تامین انرژی مورد نیاز فرایند ذوب سطحی از یک دستگاه قوس تنگستن (TIG) مدلOTC استفاده شد. نمونه ها به جهت جلوگیری از جذب عوامل محیطی در داخل محفظه گاز آرگن با خلوص ۹۹/۹۹٪ با عبور از مقابل قوس مورد ذوب سطحی واقع شدند.

جدول 1- متغیرهای تنظیم شده فرآیند ذوب سطحی با قوس تنگستن (TIG)

نوع جریان	ولتاژ، V	شدت جریان، A	سرعت، mm/min	زاویه مشعل، درجه	میزان گاز خروجی از مشعل، لیتر بر دقیقه
DCEN	15	75	200	55	8

از یک دستگاه پراش سنج پرتوX از نوع .Philips X'Pert Pro که مجهزبه واحد تولید کننده پرتوتکرنگ Cu-Kα تحت ولتاژ 40kV وجریان 30 mA جهت شناسایی ساختمانهای بلوری حاضر استفاده گردید.

مقاطع عرضی لایه های ایجاد شده جهت بررسی های ریز ساختاری قالبگیری و سپس با کاغذ های سنباده مسطح و آنگاه با محلول کلوئیدی آلومینای 0/5 میکرون بر روی نمد براق شدند. جهت حکاکی از محلول شامل اسید هیدرو فلوریک($10Cm^3$)، اسید نیتریک ($30\ Cm^3$) و آب ($50\ Cm^3$) استفاده شد. ازمیکروسکپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV2300 جهت بررسی های ریز ساختاری استفاده شد.

جهت انجام آزمایش های اکسایش تکدما نمونه هایی از لایه سطحی ایجاد شده به ضخامت 5 میلیمتر از مقاطع عرضی لایه ها توسط دستگاه برش با سیم برش داده شد. سپس کلیه نمونه ها با کاغذ سنباده تا شماره 800 مسطح شده و پس از تمیز شدن در دستگاه اولتراسوند و خشک شدن، بعد از قرار گرفتن در بوته های آلومینائی در هوای ایستای کوره در دمای°C 700 به مدت زمانهای 10، 30،50و 70 ساعت واقع شدند. دمای کوره توسط مدار الکترونیکی کنترل شده و میزان نوسان آن حداکثر°C 5 ± بود. بررسی مقاطع عرضی لایه های اکسیدی با میکروسکپ الکترونی روبشی صورت پذیرفت.

www.Iran-mavad.com مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

یافته ها

1- بررسی لایه سطحی ایجاد شده

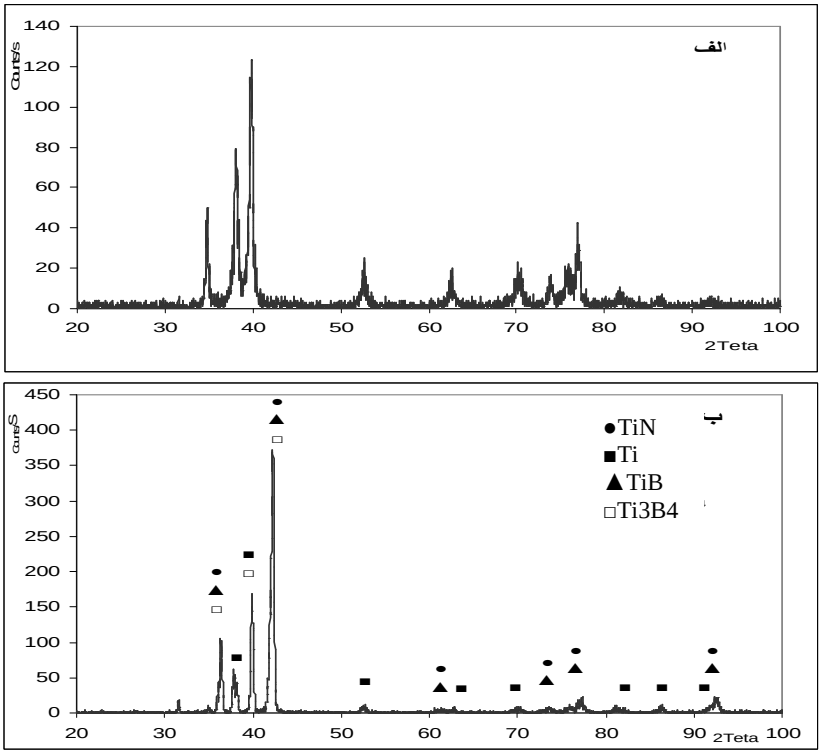
شکل های 1 الف وب به ترتیب الگوی پراش پرتو X زیر لایه تیتانیم خالص تجاری و لایه سطحی ایجاد شده را نشان می دهد. تعدادی از انعکاسهای تیتانیم (شکل1 الف) در شکل 1ب نیز مشاهده میشود. علاوه بر آن در شکل 1ب انعکاسهای متعدد دیگری نیز حضور دارند که در بررسی فهرست جامع اطلاعات پراش مواد (ICDD) با توجه به عناصر محتمل حاضر منطبق با ساختمانهای بلوری TiN،TiB وTi_3B_4 بودند. شدت انعکاسهای TiN و TiB بیشتر بوده که حاکی از حضور عمده آنها میباشد. همچنین مطالعه لایه سطحی آلیاژی با چشم غیر مسلح رنگ زرد طلائی آن را نمایان ساخت که رنگ زرد طلائی لایه سطحی آلیاژی حضور TiN را تداعی مینماید.

مورفولوژی دندریتی حاضر دال بر یک ساختار انجمادی در لایه سطحی ایجاد شده دارد. همچنین در بینابین دندریتها، سوزنهائی رویت می شود(شکل 2 الف وب). تجزیه شیمیائی دندریتها حاکی از حضور میزان قابل توجه نیتروژن و تیتانیم دارد و لذا با توجه به نتایج پراش سنجی پرتو ایکس دارای ساختمانی بر مبنای TiN می باشد. از آنجا که نقطه ذوب TiN در حدود 3000 °C است[8] و با توجه به سرعت سرد شدن بالنسبه زیاد لایه سطحی کامپوزیتی در مراحل اولیه انجماد دندریتهای TiN در مذاب تشکیل شده اند. تجزیه شیمیائی نقطه ای غلظت قابل توجهی از بور را در رسوبات سوزنی شکل آشکار نمود که هماهنگ با حضور ساختمان بلوری بر پایه TiB می باشد. رشد TiB به شکل منشورهای هگزاگونال در یک جهت فشرده صورت می پذیرد وبه شکل ستون هائی حاوی زنجیره ای با مرکزیت اتم های بورمی باشد[9].

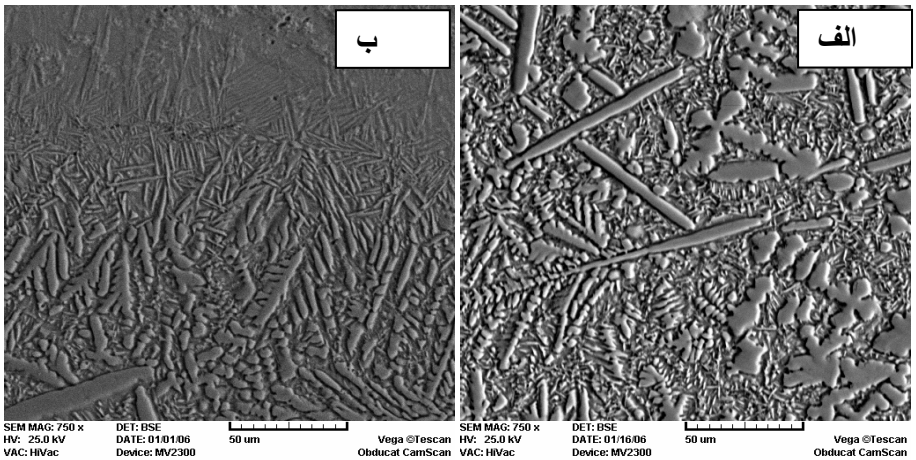
2-بررسی لایه های سطحی اکسیدی

شکل3 نرخ اکسایش زیر لایه تیتانیم خالص تجاری و لایه کامپوزیتی ایجاد شده را در دمای700°C نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود دراین دما لایه سطحی کامپوزیتی ایجاد شده توسط پودر BN از نرخ اکسایش کمتری نسبت به تیتانیم خالص تجاری برخوردار می باشد و لذا لایه کامپوزیتی سطحی به میزان چشمگیری مقاومت به اکسایش را نسبت به زیر لایه افزایش داده است.

www.Iran-mavad.com مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی



شکل 1- الگوی پراش پرتو X الف –زیر لایه تیتانیم خالص تجاری - ب- لایه سطحی آلیاژی

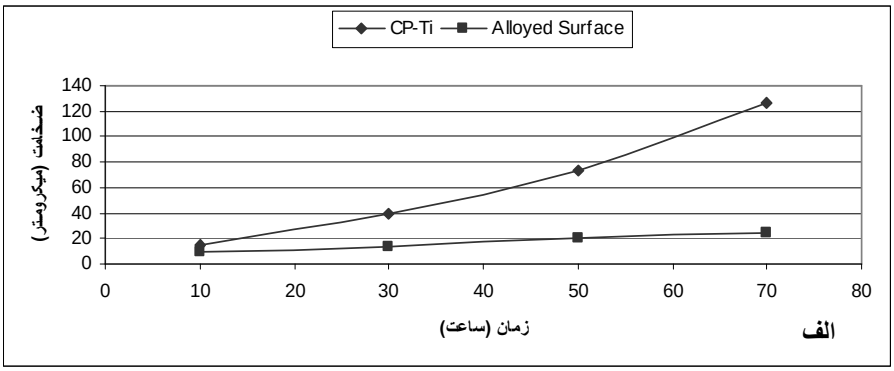


شکل2- تصویر الکترونهای برگشتی از- الف- لایه سطحی ایجاد شده –ب- از فصل مشترک لایه کامپوزیت شده سطحی با زیرلایه که نشانگر دندریت های بر مبنای TiNو ساختار سوزنی بر پایه TiB

شکل4-الف و4-ب تصاویر میکروسکپی الکترونی مقاطع عرضی لایه های اکسیدی تشکیل شده به ترتیب روی نمونه های تیتانیم خالص تجاری ولایه سطحی کامپوزیتی ایجاد شده بعد از70 ساعت در دمای 700 °C نشان می دهند. مشاهده می شود که لایه های اکسیدی تشکیل شده بر لایه سطحی

www.Iran-mavad.com مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

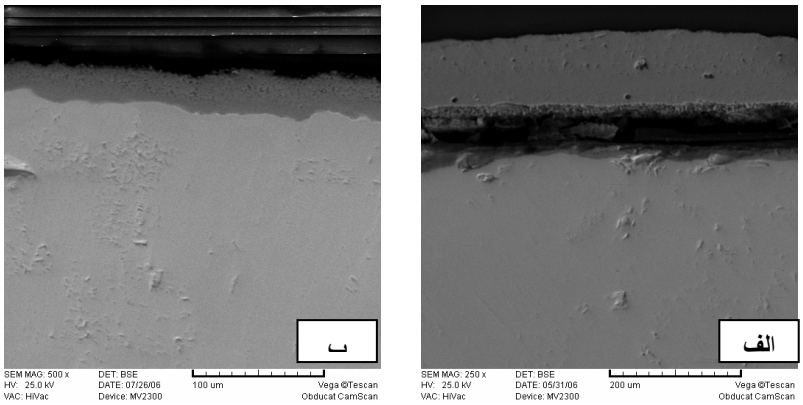
کامپوزیتی در مقایسه با تیتانیم خالص تجاری از ضخامت کمتری برخوردار می باشند. همچنین چسبندگی بالنسبه بهتری را به زیر لایه نشان داده و متراکم تر می باشند.



شکل3- نرخ اکسایش نمونه های تیتانیم خالص تجاری و لایه سطحی کامپوزیتی ایجاد شده در دما ی 700 °C

بحث

همانطور که در شکل 4 -الف ملاحظه می شود، لایه اکسیدی روی تیتانیم خالص تجاری از زیر لا یه جدا شده و ترکهای متعددی در آن حضور دارد. این امر را می توان به نسبت Pilling-Bedworth بالنسبه زیاد اکسید تیتانیم (1/87) نسبت داد[10و11] که باعث ایجاد تنش های فشاری در لایه اکسیدی و تنش کششی در فصل مشترک با زیر لایه شده و با ضخیم شدن لایه اکسیدی موجب تشکیل ترک های متعدد را می نماید.این موارد ورآمدن و جدا شدن لایه اکسیدی و تخریب تدریجی تیتانیم خالص تجاری را به دنبال دارد.

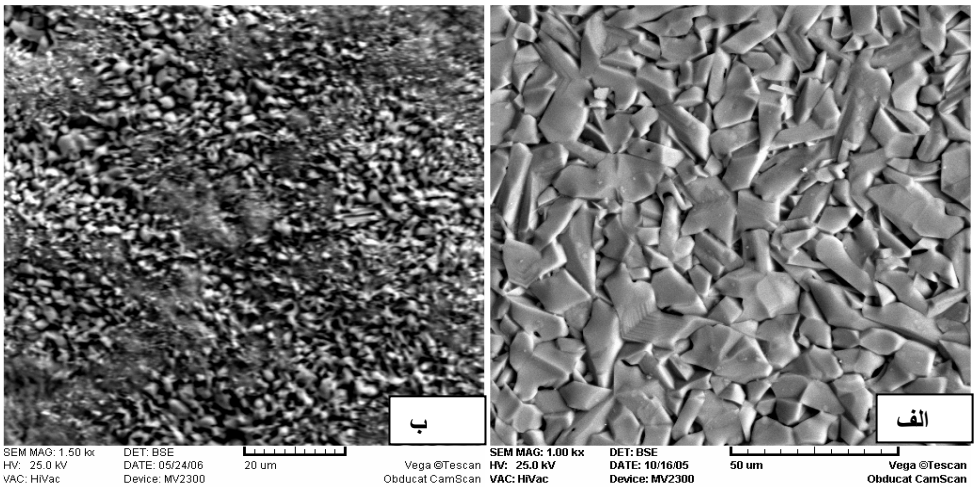


4- تصویر میکروسکوپ الکترونی مقطع عرضی لایه اکسیدی تشکیل شده -الف- روی تیتانیم خالص تجاری بعد از 70 ساعت -ب- روی لایه سطحی کامپوزیتی ایجاد شده با استفاده از پودر BN بعد از 70 ساعت

www.Iran-mavad.com مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

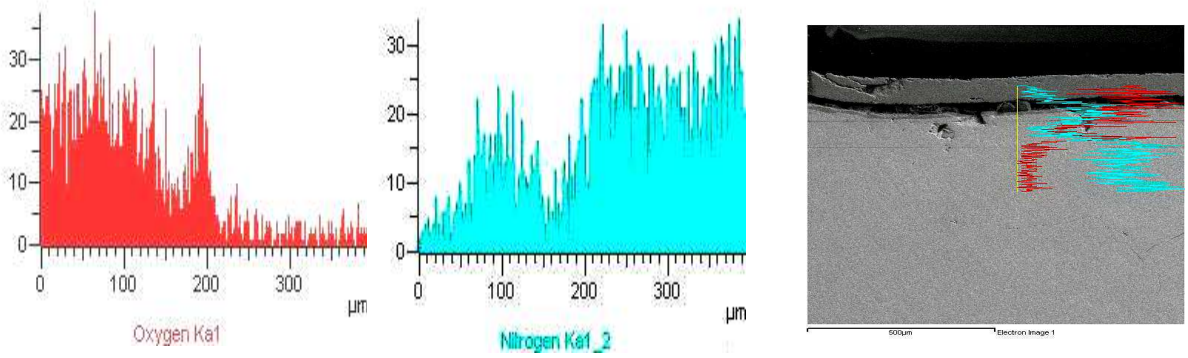
در شکل 5 (الف و ب) مورفولوژی سطحی لایه اکسیدی بعد از 70 ساعت در دمای $700\ ^{\circ}C$ روی نمونه تیتانیم خالص و نمونه کامپوزیتی سطحی نشان داده شده است. با مقایسه شکل 5-ب با شکل 5-الف مشاهده می شود که ذرات اکسیدی روی نمونه های کامپوزیت شده سطحی ریزتر بوده که به دلیل سرعت اکسایش کم در نمونه های کامپوزیت شده سطحی است . از طرف دیگر نفوذ اکسیژن از بین ذرات ریزتر اکسیدی در نمونه کامپوزیتی نسبت به تیتانیم کاهش می یابد. بنابراین این عامل هم کنترل کننده سرعت اکسایش درنمونه آلیاژی شده سطحی است. ضمنا بررسی مقطع عرضی لایه اکسیدی روی لایه سطحی کامپوزیتی ایجاد شده با میکروسکپ نوری برق زرد طلایی در فصل مشترک لایه سطحی کامپوزیتی با لایه اکسیدی را نشان می دهد. بررسی بیشتر با میکروسکپ الکترونی روبشی با بکار گیری باریکه متمرکز تجزیه شیمیائی روی فصل مشترک غلظت زیادی از نیتروژن را نشان می دهد (شکل 6). علیرغم حضور انعکاسهای ساختمان بلوری TiN در الگوی پراش پرتو ایکس لایه اکسیدی تشکیل شده روی لایه سطحی کامپوزیتی بنظر می رسد که ساختمان بلوری بر مبنای TiN در فصل مشترک لایه سطحی کامپوزیتی با لایه اکسیدی تشکیل شده روی آن حضور دارد.

نسبت Pilling-Bedworth در خصوص TiN، 1/1 ذکر شده است. این امر چسبنده بودن آنرا توجیح می نماید. همچنین طبیعت فلزی نیتریدها از جمله TiN تحمل تنش های بیشتری را نسبت به ترکیبات یونی باعث می شود و لذا میزان ترکهای لایه اکسیدی تقلیل می یابد[12].



شکل 5 - مورفولوژی سطحی لایه اکسیدی روی نمونه های الف) تیتانیم خالص تجاری، ب) لایه سطحی کامپوزیتی انجام شده بعد از زمان 70 ساعت

www.Iran-mavad.com مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی



ج ب الف

شکل 6- الف- کنتراست الکترونهای برگشتی مقطع لایه اکسیدی روی نمونه آلیاژی شده سطحی به همراه تجزیه شیمیایی خطی به ترتیب ب- نیتروژن و ج- اکسیژن ، روی خطی عمود بر فصل مشترک اکسید با زیر لایه با بکارگیری پرتو های Kα-N وKα-O.

نتیجه گیری

1-با عبور زیر لایه تیتانیم خالص تجاری با لایه پیش نشست بر پایه پودر BN از مقابل قوس تنگستن لایه سطحی کامپوزیتی ایجاد گردید.

2-ساختمانهای بلوری بر پایه TiN، TiB و Ti_3B_4 دریک زمینه با مورفولوژی مارتنزیتی در لایه سطحی آلیاژی شناسائی شدند.

3- بدلیل سد نفوذی لایه کامپوزیت شده سطحی در برابر نفوذ اکسیژن، نرخ اکسایش در سطح کاهش یافت.

4- لایه های اکسیدی تشکیل شده سطحی بر خلاف تیتانیم خالص تجاری چسبنده و عاری از ترک بود.

5-به دلیل سرعت اکسایش کم در نمونه های کامپوزیت شده سطحی، اندازه ذرات اکسیدی کاهش یافت.

مراجع

1. N.Briks, G.H. Meier, "Introduction To High Temperature Oxidation of Metals", Edward Arnold, 1985

2. P. Perez , " Influence Of Nitriding on The Oxidation Behaviour of Titanium Alloys At 700 °C", Surface Coatings & Technolegy, 2005, 191 , 293-302

3. P. Kofstad, " High Temperature Oxidation of Metals", Willy, N.Y, 1996

www.Iran-mavad.com مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

4. P. Pérez, V. A. C. Haanappel and M. F. Stroosnijder, "The Effect of Niobium on The Oxidation Behavior of Titanium In N2/20% O2 Atmospheres" , Materials Science and Engineering: A, 84, 2000, , 126-137

5. Huiren Jiang, Mitsuji Hirohasi, Yun Lu and Hitoshi Imanari, " Effect of Nb on The High Temperature Oxidation of Ti–(0–50 at.%)alloy " , Scripta Materialia, 46, 2002, 639-643

6. Bin Zhao,Jiansheng Wu,Jian Sun,Bijun Tu,Fei Wang, " Effect of Nitridation on Oxidation Behavior of TiAl-based Intermetallic alloys", Intermetallics, 9, 2001 , 697-703

7. A. Mitsuo a, S Uchida, N. Nihira, M. Iwaki, "Improvement of High Temperature oxidation Resistance of Titanium Nitride and Titanium Carbide Films by Aluminum Ion Implantation", Surface coatings & Technology, 103, 1998 , 98-103

8. J. Senthil Selvan, K.Subramanian a, A.K. Nath, Harish Kumar, C. Ramachandra,S.P. Ravindranathan, " Laser Boronising of Ti–6Al–4V as a Result of Laser Alloying With Pre-placed BN" , Materials Science and Engineering A, 260, 1999, 178-187

9. M.E. Hyman, C. Mccullough, J.J Valencia, C.G Levi, R.Mehrabian , "Microstructure Evolution in TiAl alloys With B Additions: Conventional Solidification" , Metallurgical Tras.A, 20A, 1989, 1847-1859

10. A. Y. Fassasi, S.K.Roy, A. Galerie, M. Pons and Caillet, "laser surface alloying of Ti-6Al-4V with silicon for improved hardness and high – temperature oxidation resistance" , Materails letters, 13, 1992, 204-211

11. J. Majumdar, B.Mordike, S.K.Roy , I. Manna, " High- Temperature Oxidation of Laser surface-Alloyed Ti With Si and Si+Al, Oxidation of Metals",57, 2002, 473-498

12. T.K.Roy, R.Balasubra maniam and A.Ghosh, "Effect of Nitrogen on the Oxidation Behavior of Ti3Al-based Intermetallic alloy", Metal. Trans. A, 27A, 1996, 4003-4009

www.Iran-mavad.com مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی

Isothermal Oxidation Assessment of a Surface Composite Layer Produced on CP-Titanium

R. Yazdi[1] (ryazdi@snira.com), F. Kashani Bozorg[2] (fkashani@ut.ac.ir) and L. Moazzami[3] (moaazami163@gmail.com)

Abstract

Isothermal oxidation of a surface composite layer on CP-titanium was investigated at 700 ºC. The surface composite layer was produced on pre-placed CP-titanium substrate with BN powder using tungsten inert gas technique. X-Ray diffractometry and energy dispersive spectroscopy experiments showed TiN, TiB, Ti_3B_4 crystal structure in the surface composite layer. TiN was found dendrite and Boron based compound within the interdendritic regions. The oxide layers on surface composite layer and Cp-titanium were found to be rutile. The oxide layers on surface composite layer were thinner and more adherent than them on the CP-titanium. It is presumed that the presence of TiN at the oxide/surface composite layer interface reduced the diffusive of oxygen.

Key words :CP-Titanium, Isothermal Oxidation, Rutile, Surface Composite, BN

-

[1] M. Sc
[2] Ph. D
[3] B. Sc

www.Iran-mavad.com مرجع دانلود رایگان مهندسی مواد و متالورژی