

الله أكبر

۹۳۸۴



دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی متالورژی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی
گرایش خوردگی

خصوصیات فیلمهای اکسیدی تشکیل شده به روش اکسیداسیون
الکترولیتی پلاσμα (PEO) روی آلیاژ Ti-5Mo-4V-3Al

استاد راهنما:

دکتر عبدالحمید جعفری

۱۳۸۷ / ۲ / ۲۱

مؤلف:

مهدی وحیدی فر

شهریور ماه ۱۳۸۶

۹ ۳ ۱۵ ۳



دانشگاه شهید باهنر کرمان

این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط احراز کارشناسی ارشد به

گروه مهندسی متالورژی

دانشکده فنی و مهندسی

دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچگونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمی شود.

نام و نام خانوادگی :

امضاء :

۱۳۸۷ / ۵ / ۲۱

دانشجو : مهدی وحیدی فر

اساتید راهنما : دکتر عبدالحمید جعفری

داور ۱ : دکتر احتشام زاده

داور ۲ : دکتر حسینی

(دانشگاه شهید باهنر)

نماینده تحصیلات تکمیلی : مهتاس دادگری نژاد

دانشگاه

کرمان

حق چاپ محفوظ و مخصوص مؤلف است.

تقدیم به :

پدر و مادرم

تقدیر و تشکر :

تقدیر و تشکر از آقایان دکتر جعفری و مهندس حسین زاده عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی یزد و همچنین پرسنل محترم این دانشگاه و خانمها دادگری نژاد و بقایی که در انجام این پژوهش به ما یاری رساندند.

چکیده

این پژوهش در مورد فرایند و خواص ظاهری فیلمهای اکسیدی شکل گرفته روی آلیاژ $Ti5Mo4V3Al$ با استفاده از اکسیداسیون الکترولیتی پلازما (PEO) DC در الکترولیتهای حاوی آنیون های فسفات ، سولفات ، آلومینات ، سیلیکات و هیدروکسید با غلظتهای مختلف و بعضی از ترکیبات شان بحث می کند . ساختار ، ترکیب عنصری و فازی و خصوصیات مقاومت به خوردگی این فیلم ها به ترتیب توسط SEM ، EDS ، XRD و آزمونهای خوردگی پتانسیودینامیکی مورد مطالعه قرار گرفت . نتیجه ها این چنین شد که با افزودن یون سولفات به الکترولیت فسفات ، حفره های سطحی ریز تر و در نسبت های مساوی فسفات - سولفات مورفولوژی کاملاً تغییر می کند و این فیلمها عمدتاً از فازهای رتیل ، آناز و Ti_3S_4 تشکیل شده است . فیلمهای ایجاد شده در الکترولیتهای سیلیکات - هیدروکسید در نسبت های غلظتی کم هیدروکسید غیر یکنواخت و متخلخل هستند و عمدتاً از سیلیس آمورف تشکیل شده که با افزایش غلظت هیدروکسید از مقدار آنها کاسته می شود . فیلمهای شکل گرفته در الکترولیتهای آلومینات - فسفات یکنواخت و چسبنده هستند و عمدتاً از فاز TiO_2 به شکل رتیل و Al_2TiO_5 تشکیل شده است . فیلمهای ایجاد شده در الکترولیتهای هیدروکسید ظاهری کاملاً مجزا از فیلم های دیگر دارد و درصد فاز رتیل در آنها بیشتر است . تقریباً تمام فیلمها مقاومت به خوردگی خوبی در محلول نمک ۳/۵٪ دارند و حدوداً مقاومت به خوردگی آنها ۱/۵ برابر بهتر از آلیاژ بدون پوشش است . با افزودن یون سولفات به الکترولیت فسفات پتانسیل سطح کاهش می یابد . پتانسیل خوردگی فیلمهای ایجاد شده در الکترولیتهای سیلیکات - هیدروکسید ، با افزایش غلظت سیلیکات به مقادیر منفی انتقال پیدا می کند . افزایش یون آلومینات به الکترولیت فسفات تا نسبت ۲ به یک باعث بهبود مقاومت به خوردگی می شود و افزوده شدن بیشتر آلومینات تاثیری در این راستا ندارد .

فهرست مطالب

فصل اول

مقدمه

۲

فصل دوم

تئوری

بخش اول : مفاهیم پایه

۱-۲ تاریخچه استفاده از تیتانیوم و خواص آن

۶

بخش دوم : اکسیدهای تیتانیوم

۱-۲-۲ انواع اکسیدهای تیتانیوم و شرایط پایداری آنها

۸

۲-۲-۲ انواع آلیاژهای تیتانیوم

۱۳

۳-۲-۲ اثر مولیدن در آلیاژهای تیتانیوم

۱۳

۴-۲-۲ کاربرد آلیاژهای تیتانیوم

۱۵

۵-۲-۲ مهندسی سطح TiO_2

۱۶

۱-۵-۲-۲ فرایند سل-ژل (Sol gel)

۱۸

۲-۵-۲-۲ رسوب فیزیکی / شیمیایی فاز بخار

۱۹

۳-۵-۲-۲ کاشت یونی (Ion Implantation)

۲۰

۴-۵-۲-۲ کاشت یونی توسط غوطه وری پلاسمایی

۲۰

۵-۵-۲-۲ پاشش پلازما

۲۱

۶-۵-۲-۲ اکسیداسیون سطحی

۲۲

بخش سوم : پلازما

۱-۳-۲ انواع پلازما

۲۳

۱-۱-۳-۲ پلاسمای حرارتی

۲۴

۲-۱-۳-۲ پلاسمای الکتریکی

۲۴

بخش چهارم : مهندسی پلازما

۱-۴-۲ اصول فیزیکی و شیمیایی الکترولیز پلازما

۲۶

۱-۱-۴-۲ شناخت فرایند

۲۶

۲۷	۲-۱-۴-۲ واکنش های شیمیایی پلاسما در فرآیند الکترولیز پلاسمایی / فرایند PEO
۲۸	۳-۱-۴-۲ رفتار جریان - ولتاژ در فرایند الکترولیتی پلاسما
۲۹	۴-۱-۴-۲ پارامترهای تخلیه
۳۰	۲-۴-۲ نقاط ولتاژ بحرانی
۳۲	۳-۴-۲ تشدید فرآیند های فیزیکی - شیمیایی تحت اثر پلاسما
۳۲	۱-۳-۴-۲ تکامل تدریجی حرارت در الکترولیز پلاسما
۳۵	۲-۳-۴-۲ اثرات انتقالی
۳۶	۴-۴-۲ انتخاب الکترولیت برای PEO
۳۸	۵-۴-۲ خواص و فواید فرایند فرایند PEO

فصل سوم

مروری بر تحقیقات گذشته

۴۳	۱-۳ خصوصیت فیلمهای اکسیدی ایجاد شده توسط روش PEO روی آلیاژ Ti-6Al-4V در الکترولیتهای مختلف
۴۳	۱-۱-۳ نقش نوع جریان و اثرات پتانسیل های کاتدی و آنودی
	۲-۱-۳ مورفولوژی پوشش های ایجاد شده
۴۶	۱-۲-۱-۳ اثر الکترولیت روی مورفولوژی
۵۵	۲-۲-۱-۳ اثر زمان فرایند روی مورفولوژی
۵۷	۳-۲-۱-۳ اثر ولتاژ آنودی و کاتدی روی مورفولوژی
	۳-۱-۳ ضخامت فیلم های اکسیدی
۵۸	۱-۳-۱-۳ اثر زمان فرایند روی ضخامت فیلم های اکسیدی
۶۰	۴-۱-۳ ترکیب فازی فیلم های اکسیدی
۶۴	۱-۴-۱-۳ اثر ولتاژ آنودی و کاتدی و زمان روی ترکیب فازی فیلم های اکسیدی
۷۰	۲-۴-۱-۳ اثر دما روی فازهای فیلم های اکسیدی
	۵-۱-۳ خواص مکانیکی فیلم های اکسیدی PEO
۷۱	۱-۵-۱-۳ مقدمه

۷۳	۳-۱-۵-۲ استحکام و سختی فیلم های اکسیدی
۷۶	۳-۱-۵-۳ عملکرد تریبولوژیکی و اصطکاکی فیلم های اکسیدی
	۳-۱-۶ خواص خوردگی فیلمهای PEO
۸۴	۳-۱-۶-۱ مقدمه
۸۵	۳-۱-۶-۲ مقاومت به خوردگی فیلمهای اکسیدی ایجاد شده در الکترولیتهای مختلف

فصل چهارم

آزمایشات

۸۹	۴-۱ آماده سازی نمونه ها
۸۹	۴-۲ الکترولیتهای مورد استفاده در آزمایشات
۹۰	۴-۳ آماده سازی محلول الکترولیت
۹۱	۴-۴ منابع نیرو برای فرایند الکترولیت پلازما
۹۱	۴-۴-۱ منبع DC
۹۲	۴-۴-۲ منبع جریان پالسی هترویلار
۹۳	۴-۴-۳ منبع جریان AC نامتوازن
۹۳	۴-۴-۴ منبع جریان (اتوترانس) استفاده شده در آزمایشات
۹۴	۴-۵ فرایند مونیتورینگ در PEO
۹۵	۴-۶ ظرف الکترولیت و کاتد مورد استفاده در آزمایشات
۹۵	۴-۷ پایه و سیستم نگه دارنده تجهیزات آزمایش
۹۷	۴-۸ آزمایشات انجام شده با استفاده از رژیم جریان DC
۹۹	۴-۹ آزمونهای انجام شده
۹۹	۴-۹-۱ پتانسیل سنجی سطح
۱۰۰	۴-۹-۲ بررسی های متالوگرافی
۱۰۰	۴-۹-۳ بررسی های مورفولوژی سطح توسط SEM
۱۰۰	۴-۹-۴ بررسی EDS فیلم های سطحی
۱۰۰	۴-۹-۵ بررسی های XRD لایه های اکسید سطحی

فصل پنجم

نتایج آزمایشات

	۱-۵ نتایج بررسی رفتار الکتریکی فرایند PEO آلیاژ $Ti_5Mo_4V_3Al$
۱۰۲	۱-۱-۵ نقش نوع الکترولیت روی رفتار الکتریکی فرایند
۱۰۲	۱-۱-۵ الکترولیت های فسفات / سولفات
۱۰۴	۱-۱-۵ الکترولیت های سیلیکات / هیدروکسید پتاسیم
۱۰۵	۱-۱-۵ الکترولیت های حاوی غلظت بالای هیدروکسید پتاسیم
۱۰۶	۲-۵ نتایج SEM و EDS فیلم های اکسیدی PEO روی آلیاژ $Ti_5Mo_4V_3Al$
۱۰۶	۱-۲-۵ الکترولیت های فسفات / سولفات
۱۰۷	۲-۲-۵ الکترولیت های سیلیکات / هیدروکسید
۱۰۸	۳-۲-۵ الکترولیت های آلومینات / فسفات
۱۰۸	۴-۲-۵ الکترولیت های حاوی هیدروکسید پتاسیم بالا
	۳-۵ نتایج بررسی های فازسنجی XRD از فیلم های PEO شکل گرفته روی آلیاژ $Ti_5Mo_4V_3Al$
۱۱۳	۱-۳-۵ الکترولیت های فسفات / سولفات
۱۱۳	۲-۳-۵ الکترولیت های سیلیکات / هیدروکسید
۱۱۳	۳-۳-۵ الکترولیت های آلومینات / فسفات
۱۱۶	۴-۳-۵ الکترولیت های حاوی هیدروکسید پتاسیم بالا
۱۱۸	۴-۵ ارزیابی مقاومت به خوردگی فیلم های PEO
۱۱۸	۱-۴-۵ ارزیابی خوردگی فیلم های PEO شکل گرفته روی آلیاژ $Ti_5Mo_4V_3Al$
۱۱۹	۱-۱-۴-۵ فیلم های حاصل از الکترولیت های فسفات / سولفات
۱۲۰	۲-۱-۴-۵ فیلم های حاصل از الکترولیت های سیلیکات / هیدروکسید
۱۲۲	۳-۱-۴-۵ فیلم های حاصل از الکترولیت های آلومینات / فسفات

فصل ششم

بحث و نتیجه گیری

- ۱۲۶ ۱-۶ رفتار الکتریکی فرایند روی آلیاژ $Ti_5Mo_4V_3Al$ در الکترولیت های مختلف
- ۱۲۸ ۲-۶ ساختار و ترکیب عنصری فیلم های ایجاد شده روی آلیاژ $Ti_5Mo_4V_3Al$ در الکترولیت های مختلف
- ۱۲۹ ۳-۶ ترکیب فازی فیلم های ایجاد شده روی آلیاژ $Ti_5Mo_4V_3Al$ در الکترولیت های مختلف
- ۱۳۱ ۴-۶ مقاومت به خوردگی فیلم های ایجاد شده روی آلیاژ $Ti_5Mo_4V_3Al$ در الکترولیت های مختلف
- ۱۳۲ ۵-۶ خلاصه نتایج

فصل هفتم

منابع و مراجع

۱۳۶

فصل اول

مقدمه

مقدمه

فلز تیتانیوم و آلیاژهای آن بواسطه ترکیبی از خواص مانند نسبت استحکام به وزن بالا، دمای ذوب بالا و مقاومت به خوردگی خوب، در صنایع هوا فضا، دریانوردی و زمینه های زیست پزشکی (بایومدیکال) بطور گسترده ای استفاده می شوند. در کاربردهایی از جمله هوا فضا، دریانوردی و در زمینه های زیست پزشکی (بایومدیکال)، قطعاتی که از آلیاژهای تیتانیوم ساخته می شوند، با فلزات و محیطهای مختلف در تماس هستند و تحت بارهای استاتیکی یا دینامیکی در دماهای مختلف قرار می گیرند. این بارهای تماسی باعث شکسته شدن پوسته اکسیدی تیتانیا (TiO_2) نازکی شده که بطور طبیعی روی سطح تیتانیوم ایجاد می شود و فلز پایه که پتانسیل الکتروود استاندارد ۱/۶۳- ولت نسبت به الکتروود هیدروژن دارد با فلزها و محیطهای در تماس بشدت واکنش می دهد که این واکنشها باعث اصطکاک شدید و حتی چسبندگی سطوح به هم، خوردگی گالوانیک و خوردگی شیاری به همراه تردی ناشی از خوردگی می شود [۱].

فیلم تیتانیا ماده ای معروف است که کاربردهای زیادی در کاتالیزورها، سنسورها و سلولهای خورشیدی دارد. اخیراً، استفاده از آن به کاربردهای پزشکی نیز گسترش یافته است برای مثال، به عنوان قطعات کاشتنی ارتوپدی، دندان و دریچه قلب مصنوعی می توان اشاره کرد. اندازه دانه تیتانیا بسته به روش تولید می تواند از نانو تا میکرو متغیر باشد که اندازه نانو آن در مقایسه با تیتانیای درشت دانه متداول، دارای اندازه ای کمتر از ۱۰۰nm است و از نظر خواص هم نسبت به تیتانیای دانه درشت، خواص یکنواختی ارائه می دهد. تیتانیا به سه شکل وجود دارد: رتیل (Rutile)، آناتاز (Anatase) و بروکیت (Brookite). رتیل شکل پایدار تیتانیاست. آناتاز شبه پایدار است در دماهای بین ۱۲۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد تبدیل شده و رشد می کند. آناتاز در سیستم کاتالیزوری تیتانیا / وانادیا عملکرد بیولوژیکی بهتری ارائه می دهد بنابراین بسته به نوع کاربرد فاز مورد نظر باید با دقت فازها انتخاب شوند.

همچنین از اوایل دهه هفتاد میلادی، تمایل شدیدی به فتوشیمی نیمه هادیها به وجود آمد، زیرا

این مواد خاصیت پاکیزه سازی فتوکاتالیزوری خوبی در آب و هوا دارند. مواد نیمه هادی زیادی مانند TiO_2 ، ZnO ، WO_3 ، Fe_2O_3 ساخته شدند که از میان این مواد TiO_2 در دو دهه اخیر، مورد توجه زیادی قرار گرفته است زیرا این ماده پایدار و غیرسمی است و برای پاکسازی آلوده کننده های آلی مفید است [۲].

در سالهای اخیر روشهای مهندسی سطحی که بر روی تیتانیوم و آلیاژهای آن انجام شده است عبارتند از: اکسیداسیون سطحی؛ فرایندهای PVD/CVD و کاشت یونی که روشهای اخیر کاملاً پرهزینه هستند و بعلاوه در روش سوم یعنی کاشت یونی، لایه هایی با ضخامت کم بدست می آید و در روش دوم هم چسبندگی لایه ای کافی ایجاد نمی شود. بنابراین روش اول یعنی اکسیداسیون، مهمترین روش برای اصلاح سطح تیتانیوم و آلیاژهای آن به حساب می آید، این پوسته های اکسیدی را هم توسط عملیات حرارتی و یا اکسیداسیون آندی الکترولیتی می توان ایجاد کرد. در اکسیداسیون حرارتی قطعه توسط منبع حرارتی حجمی یا سطحی (مثل لیزر) به مدت ۱۳-۹ ساعت در دمای ۸۰۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد حرارت می دهند. در نتیجه لایه نازک اکسید تیتانیوم به ضخامت $30 - 15 \mu\text{m}$ از جنس فاز رتیل تشکیل می شود اما بواسطه حرارت دادن طولانی تیتانیوم در این روش، فرآیند نفوذ موجب تشکیل زیرلایه ای شامل محلول جامد اکسیژن در $\alpha\text{-Ti}$ ، افزایش جدایش فاز و تجمع ذرات، مخصوصاً در آلیاژهای پیرسخت شونده می گردد. در نتیجه فلز پایه ترد شده و خواص مکانیکی و خوردگی آن افت می کند.

در اکسیداسیون آندی متداول که در محلولهای مختلف انجام می شود، پوسته نازکی از اکسید هیدراته آمورف یا TiO_2 کریستالی به فرم آاناتاز تولید می شود. این پوسته ها، مقاومت خوردگی ضعیفی در اسیدهای احیایی و محلولهای هالیدی دارند اگرچه فاز رتیل معمولاً خواص محافظتی بهتری دارد. در پیشرفت های اخیر با استفاده از اکسیداسیون آندی در ولتاژهای بالا و نزدیک به دمای محیط، می توان پوسته های TiO_2 کریستالی شامل رتیل/آاناتاز را تشکیل داد [۱].

این روشهای عملیاتی الکتروشیمیایی جدید با عنوان کلی «الکترولیز پلاسمایی» معروف هستند. مزیت بخصوص این روشها به دلیل توانایی آن در بهبود کیفیت سطحی و پوشش است. با وجود تفاوتی در فلزاتی که تحت فرآیند الکترولیز پلازما قرار می گیرند و همچنین پارامترها و نتایج بدست آمده از آن، مشخص می شود که این فرآیندها باید به عنوان گروهی متفاوت در مهندسی سطح به دلیل وجود دو رفتار و پدیده خاص در نظر گرفته شوند. نخست الکترولیز در یک محیط مایع بوسیله اعمال پتانسیلهای الکتریکی متفاوت میان قطعه کار و الکترود کمکی، دوم این که ایجاد تخلیه الکتریکی در، یا مجاورت سطح قطعه کار [۳].

اگرچه پدیده تخلیه الکتریکی مرتبط با الکترولیز بیش از یک قرن پیش توسط اسلاگینو

(Sluginov) [۴] کشف شده و در سال ۱۹۳۵ میلادی بصورت دقیق تر توسط گانتزچالتز (Günterschultze) و بتز (Betze) [۵] بررسی شده بود، اما مزایای عملی آن در دهه شصت میلادی توسط مک نیل (McNiell) و گراس (Gruss) مورد استفاده قرار گرفت [۶، ۷]. این دو تن از تخلیه الکتریکی جرقه ای برای رسوب نیویبات کادمیم بر روی آند کادمیم در الکترولیتی شامل نیویوم استفاده کردند. در طول دهه هفتاد رسوب اکسید بر روی آند آلومینیوم در شرایط تخلیه قوس توسط مارکو (Markov) و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت [۳]. بعدها این روش توسعه پیدا کرد و با نام اکسیداسیون توسط جرقه های ریز (Micro Arc Oxidation) نامیده شد [۸]. در دهه هشتاد امکان استفاده از تخلیه سطحی در رسوب اکسید بر روی فلزات مختلف توسط سنخو کو (Snezhko) و همکارانش در روسیه مورد بررسی قرار گرفت [۹-۱۴]. اولین کاربردهای صنعتی توسط مارکو و همکاران [۱۵-۱۷]، فیدرو (Fyedorov) و همکاران [۱۸]، گوردینکو (Gordienko) و همکاران [۱۹-۲۱] و در آلمان کروزر (kurze) و همکارانش معرفی شد [۲۲-۲۵]. همچنین در چین و ایالات متحده آمریکا در این زمینه تحقیقاتی صورت گرفته است و در مطالعات گوناگون برای این روش واحد واژگان مختلفی به وجود آمده که عبارتند از: "اکسیداسیون میکروپلازما" (Micro Plasma Oxidation)، "الکترولیز جرقه ای آندی" (Anode Spark Electrolysis)، "فرآیند آندی الکترولیتی پلازما" (Plasma Electrolytic Anode Treatment)، "اکسیداسیون آندی تحت تخلیه جرقه" (Anode Oxidation Under Spark Discharge). تمام اصطلاحات فوق مثالهایی در مورد نام "اکسیداسیون الکترولیتی پلازما" (Plasma Electrolytic Oxidation) هستند.

تأثیر حرارتی تخلیه سطحی در الکترولیت مایع نیز از سوی لازارنکو (Lazarenko) [۲۶] مورد بررسی و از آن برای عملیات حرارتی فلزات استفاده گردید [۲۶-۲۸]. پدیده تأثیر نفوذ حرارتی در حین حرارت دهی الکترولیتی پلازما توسط دارادژی (duradzhy) و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۲۹-۳۱] که در آن نفوذ عناصر الکترولیت به سطح الکتروود مورد توجه می باشد بطوریکه در طول دهه هشتاد میلادی روشهای گوناگون با استفاده از این تأثیر برای اشباع کردن سطح فلزات از عناصر آلیاژی متفاوت ابداع شد. این امکان جدید برای کاربردهای صنعتی یعنی استفاده از روش "اشباع الکترولیتی پلازما" (Plasma Electrolytic Saturation) حاصل این امر است. پیشرفت بیشتر عملیات الکترولیتی پلازما برای کاربرد وسیع تر آن در عملیات سطحی، نیاز به فهم بهتر فیزیک و شیمی پلازما در حین الکترولیز دارد [۳].

این روش به وسیله توانایی آن در تبدیل سریع و آسان سطح فلز به لایه سرامیکی اکسید تیتانیوم، در حالی که دمای قطعه در حد دمای محیط بوده، و ترکیبات اکسیدی دیگری از محیط الکترولیت را

وارد لایه سرامیکی می کند، متمایز می شود.

تحقیقات جدید بر روی لایه های شکل گرفته الکتروپلاسمایی در آلیاژ Ti-6Al-4V که بیشترین آلیاژ تیتانیوم مورد استفاده می باشد نشان داده است که در زمینه مکانیکی و خوردگی این روش می تواند خواص عالی هر دو حالت فیلمهای اکسیدی آندی معمولی و حرارتی را از خود نشان دهند.

PEO معمولاً در پتانسیل آندی بالا انجام می شود، که پدیده های گوناگون تخلیه بر سطح مشترک فلز/الکترولیت باعث فاز پلاسمایی شدت یافته در مقایسه با فرآیند آندی معمولی می شود که تعریف کننده رفتار عملی و مهم فرآیند PEO یعنی سرعت رشد لایه تحت تأثیر واکنشهای الکتروشیمیایی و تأثیرات ترموشیمیایی پلازما است [۳۲].

از سوی دیگر تکنیک PEO، بر پایه رشد و شکست پی در پی فیلم آندی در اثر تخلیه جرقه های ریزی صورت می گیرد که در ولتاژهای بیش از ولتاژ شکست پوسته اکسیدی ایجاد و در سراسر آند به سرعت حرکت می کنند. از آنجا که این جرقه ها بسیار کوتاه و در حد 10^{-5} - 10^{-4} ثانیه به طول می انجامد و فلز را تنها تا حدود ۱۵۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد گرم می کند. حال آنکه در همین زمان دما و فشار موضعی در کانال تخلیه بترتیب 10^4 - 10^3 K و 10^3 - 10^2 MPa است که به اندازه کافی زیاد هست تا موجب واکنشهای ترموشیمیایی پلاسمایی بین فلز پایه و الکترولیت گردد. در نتیجه این واکنشها، اکسیدهای ذوب - کونچ شده و ترکیبات کمپلکس شامل اکسیدهایی از فلز پایه و عناصر موجود در الکترولیت تشکیل می دهند [۱]. تأثیر نوع الکترولیت روی تنوع فاز فیلم های PEO روی تیتانیوم قبلاً مطالعه شده است [۳۳].

در این مطالعه نشان دادن شده است که لایه های سطحی شامل فازهای رتیل، آاناتاز، رتیل / آاناتاز به همراه اکسید عناصر الکترولیت (مثل SiO_2 ، Al_2O_3)، هیدروکسیدها و اکسیدهای کمپلکس (شامل Al_2TiO_5 ، $AlPO_4$ ، $Na_2(TiO)SiO_4$ ، $AlNa(SiO_4)$) و فازهای غیر استوکیومتریکی (شامل Ti, Al_8, Mo, V ، $Al_3TiO_{0.8}V_{0.2}$ ، $Al_3V_{0.3}Ti_{0.66}$) می توانند تشکیل شوند و خصوصیات فرآیند و پوسته های سطحی تولیدی در روش PEO روی آلیاژ Ti-5Mo-4V-3Al با استفاده از رژیم DC بررسی می شود.

فصل دوم

تئوری

بخش اول : مفاهیم پایه

۲-۱ تاریخچه استفاده از تیتانیوم و خواص آن

تقریباً از دهه شصت میلادی به بعد نیاز جدی صنایع هوافضا به مواد جدیدی با نسبت استحکام به وزن زیاد در دماهای بالا، انگیزه ای برای توسعه آلیاژهای تیتانیوم شده است. نقطه ذوب بالای تیتانیوم ($1670 \pm 1^\circ \text{C}$) به عنوان ویژگی مناسب برای مقاومت خوب این آلیاژها در برابر خزش در محدوده وسیعی از دما مطرح گردید.

تحقیقات بعدی نشان داده است که این محدوده دمایی مقاومت به خزش از آنچه انتظار می رفت کوچکتر است، اما هم اکنون آلیاژهای تیتانیوم جایگاهی مهم در فهرست مواد به کار رفته در صنایع هوافضا یافته اند به طوری که ۸۰٪ از آلیاژهای تیتانیوم در این صنایع مصرف می گردند. اهمیت دیگر این آلیاژها به عنوان مواد مقاوم در برابر خوردگی در صنایع شیمیایی نیز مورد توجه واقع شده و بعلاوه در حرفه پزشکی پروتزهایی از آلیاژ تیتانیوم برای قرار دادن در بدن به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است. این آلیاژها با توجه به کاربردهای فوق الذکر مد نظر واقع شده و عمدتاً تکیه بر محصولات کارپذیر می باشد، زیرا مصرف قطعات ریختگی آلیاژهای تیتانیوم بسیار کم بوده و کم تر از ۲۰٪ تیتانیوم مصرفی را به خود اختصاص می دهد.

تیتانیوم دارای ویژگیهای خاصی به شرح زیر است که آنرا از فلزات سبک دیگر متمایز نموده که در درجه نخست توانائی استحاله های آن در دمای $882/5^\circ \text{C}$ است. تیتانیوم طی یک استحاله آلوتریک از فاز دمای پایین α که دارای ساختار هگزاگونال فشرده (hcp) است به فاز مکعبی مرکزدار β (bcc) تبدیل می شود که تا نقطه ذوب آن، پایدار است. با وجود این استحاله می توان آلیاژهایی با ریز ساختارهای α ، β و یا مخلوط α/β را طراحی نمود و در شکلی قابل قیاس با فولادها امکان استفاده از عملیات حرارتی به منظور گسترش محدوده فازهای متشکله وجود خواهد داشت. از سوی دیگر تیتانیوم جزء فلزات واسطه بوده که در ساختار اتمی آن لایه الکترونی تکمیل نشده وجود دارد و این امر به آن امکان تشکیل محلولهای جامد با عناصر جانشین با فاکتور اندازه در محدوده $\pm 20\%$ را می دهد. تیتانیوم و آلیاژهای آن با عناصر بین نشین متعددی شامل گازهای اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن واکنش می دهد که چنین واکنشهایی ممکن است در دماهای بسیار پایین تر از نقطه ذوب

آن روی دهد. بعلاوه تیتانیوم و آلیاژهای آن می توانند طی واکنشهایی با عناصر دیگر، محلولهای جامد و ترکیباتی با پیوند کووالانسی، فلزی و یونی تشکیل دهند.

آلیاژهای تیتانیوم عموماً به سه دسته کلی تقسیم بندی می شوند:

۱. آلیاژهای آلفا (α) که شامل عناصر آلیاژی خنثی از قبیل Sn و یا تنها پایدار کننده α از قبیل Al و O بوده و قابل عملیات حرارتی نیستند.

۲. آلیاژهای β که شبه پایدار بوده و شامل مقادیر کافی عناصر پایدار کننده β از قبیل Mo, V برای پایداری آن تا دمای کوئچ بوده و می توان به روی آن عملیات حرارتی انحلالی و پیرسازی برای دست یابی به افزایش استحکام زیاد انجام داد.

۳. آلیاژهای α/β که شامل ترکیبی از پایدار کننده های α و β بوده و در دماهای مختلف قابل عملیات حرارتی است.

جدول ۱-۲ بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی آلیاژهای قابل عملیات حرارتی تیتانیوم را در دمای اتاق ارائه می کند [۳۴].

بخش دوم: اکسیدهای تیتانیوم

۲-۱ انواع اکسیدهای تیتانیوم و شرایط پایداری آنها

آلیاژهای تیتانیوم بواسطه تشکیل فیلم اکسیدی پیوسته، پایدار و چسبنده، مقاومت به خوردگی عالی از خود نشان می دهند. از آنجا که فلز تیتانیوم بسیار فعال است و تمایل به واکنش با اکسیژن دارد، لذا این فیلم محافظ در مجاورت هوا یا رطوبت به سرعت روی سطح فلز تشکیل می شوند. همچنین فیلم اکسیدی آسیب دیده، در حضور هوا یا رطوبت می تواند خود را بازسازی کند. اما در غیاب اکسیژن، تیتانیوم خورده می شود زیرا فیلم محافظ در صورت تخریب، توانایی بازسازی خود را ندارد. شکل ۱-۲ دیاگرام فازی Ti-O را نشان می دهد که شرایط پایداری انواع اکسیدهای تیتانیوم را در محدوده (T - O%) ارائه می دهد.

طبیعت، ترکیب و ضخامت اکسید سطحی محافظ تشکیل شده بر روی سطح تیتانیوم و آلیاژهای آن بسته به شرایط محیطی دارد. در اغلب محیطهای آبی اکسید از نوع TiO_2 بوده ولی ممکن است شامل مخلوطی از اکسیدهای دیگر تیتانیوم از جمله TiO_3 ، Ti_2O_3 و TiO باشد که خصوصیات فیزیکی و ظاهری انواع این اکسیدهای در جدول ۲-۲ ارائه شده است.

اکسیداسیون در دماهای بالا باعث شکل گیری نوعی از اکسید تیتانیوم با نام رتیل می شود که بسیار مقاوم در برابر مواد شیمیایی بوده و دارای شکل کریستالی منظمی است. این پوسته اکسیدی در دماهای پایین به TiO_2 بی شکل به نام آاناتاز و یا مخلوطی از رتیل و آاناتاز تبدیل می شود.

جدول ۱-۲. ترکیب شیمیایی، دانسته‌های نسبی و نمونه خواص کششی در دمای اتاق برخی آلیاژهای قابل عملیات حرارتی تیتانیوم [۳۴].

نماد رایج آلیاژهای α	Al	Sn	Zr	Mo	V	Si	سایر عناصر نسبی	دانشیه شرایط	تنش تسلیم استحکام ازدیاد			
									(MPa)	%/۲ کشی	طول نسبی (%)	
CPTi۹۹/۵% ، IMI۱۱۵								آئیل شده (۶۷۵°C)	۴/۵۱	۱۷۰	۲۴۰	۲۵
Ti-۳۵A								آئیل شده (۶۷۵°C)	۴/۵۱	۳۸۰	۵۵۰	۱۵
CPTi۹۹% ، IMI۱۱۵								آئیل شده (۶۷۵°C)	۴/۵۱	۳۱۵	۴۲۵	۲۵
Ti-۷۵A								آئیل شده (۶۷۵°C)	۴/۵۱	۳۱۵	۴۲۵	۲۵
IMI۶۰							۰/۲Pd	آئیل شده (۶۷۵°C)	۴/۵۱	۳۱۵	۴۲۵	۲۵
IMI۳۱۷	۵							آئیل شده (۱۰۰°C)	۴/۲۶	۸۰۰	۸۶۰	۱۵
IMI۱۲۰							۲/۵Cu	آئیل شده (۱۰۰°C)	۴/۲۶	۸۰۰	۸۶۰	۱۵
								پیرسازی دوبله در ۴۰۰°C و ۲۷۵°C	۴/۵۶	۶۳۰	۷۹۰	۲۴
آلیاژهای نزدیک به α												
A-۱-۱	۸				۱			آئیل شده (۷۸°C)	۴/۳۷	۹۸۰	۱۰۶۰	۱۵
IMI۶۷۹	۲/۲۵		۵		۱		۰/۲۵	پیرسازی شده در (۵۰°C)	۴/۸۲	۹۹۰	۱۱۰۰	۱۵
IMI۶۸۵	۶		۵					پیرسازی شده در (۵۵°C)	۴/۲۹	۹۹۰	۱۱۰۰	۱۲
۶-۲-۲-TS	۶		۲		۲			آئیل شده (۵۱°C)	۴/۵۴	۹۶۰	۱۰۲۰	۱۵
Ti-۱۱	۶		۲		۱		۰/۱	پیرسازی (۷۰°C)	۴/۲۵	۸۵۰	۹۲۰	۱۵
IMI۳۰۹	۵/۵		۲				۱Nb	پیرسازی (۶۷۵°C)	۴/۶۱	۸۶۰	۹۶۰	۱۵
Ti۱۱۰۰	۶		۲/۷۵					پیرسازی (۶۰°C)	۴/۵۰	۸۹۵	۱۰۰۰	۱۰
IMI۳۳۴	۶		۲/۵				۰/۷Nb، ۰/۳۵	پیرسازی	۴/۵۹	۸۹۵	۱۰۰۰	۱۰
							۰/۰۶C	پیرسازی (۶۲۵-۷۰۰°C)	۴/۵۹	۹۰۵	۱۰۳۵	۱۰
آلیاژهای β												
IMI۳۱۸/۶-۴	۶				۴			آئیل (۷۰۰°C)	۴/۲۶	۹۳۵	۹۹۰	۱۴
IMI۵۵۰	۴							پیرسازی در ۵۰°C	۴/۶۰	۱۱۰۰	۱۱۷۰	۱۰
IMI۶۸۰	۲/۲۵						۰/۵	پیرسازی در ۵۰°C	۴/۶۰	۱۱۰۰	۱۱۰۰	۱۴
۶-۶-۲	۶						۰/۲	پیرسازی در ۵۰°C	۴/۸۶	۱۱۹۰	۱۲۱۰	۱۵
۶-۲-۴-۶	۶						۰/۷ (Fe, Cu)	پیرسازی در ۵۵°C	۴/۵۴	۱۱۷۰	۱۲۷۵	۱۰
IMI۵۵۱	۴							پیرسازی در ۵۱°C	۴/۶۸	۱۱۷۰	۱۲۷۰	۱۰
TiMn	۴						۰/۵	پیرسازی در ۵۵°C	۴/۶۲	۱۲۰۰	۱۳۱۰	۱۳
آلیاژهای β							۸Mn	آئیل در ۷۰۰°C	۴/۷۲	۸۶۰	۹۲۵	۱۵
۱۳-۱۱-۳	۳						۱۱Cr	پیرسازی ۴۸°C	۴/۸۷	۱۲۰۰	۱۲۸۰	۸
Beta III	۶							پیرسازی ۴۸°C	۴/۸۷	۱۲۰۰	۱۲۸۰	۸
۸-۸-۲-۳	۳						۲Fe	پیرسازی در ۶۰°C	۴/۸۵	۱۲۲۰	۱۳۱۰	۸
Transage ۱۷۹	۲							پیرسازی در ۵۸°C	۴/۸۱	۱۲۸۰	۱۴۰۰	۶
Beta C	۲						۶Cr	پیرسازی در ۵۴°C	۴/۸۲	۱۲۲۰	۱۳۲۵	۱۰
۱۰-۲-۳	۳						۲Fe	پیرسازی در ۵۸°C	۴/۶۵	۱۲۵۰	۱۳۲۰	۸
Ti metal ۲۱S	۳						۲VNb، ۰/۲	پیرسازی در ۵۶°C	۵/۳۴	۱۱۷۰	۱۲۲۰	۸

† $ST(\alpha)$ ، $ST(\alpha + \beta)$ و $ST(\beta)$ به ترتیب مطابق با عملیات محلولی در محدوده‌های نازی $\alpha + \beta$ است
 ‡ عملیات آئیل کردن معمولاً به زمانهایی کوتاهتر از عملیات پیرسازی نیاز دارد