

الله أكبر

۹۲/۱۹



دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی متالورژی

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

خصوصیات فیلم های اکسیدی تشکیل شده روی تیتانیوم خالص تجاری به روش
اکسیداسیون الکترولیتی پلازما (PEO) تحت اثر نسبت آلومینات/فسفات

استاد راهنما:

دکتر عبدالحمید جعفری

۱۳۸۷ / ۱۲ / ۱۷

مؤلف:

مهدی اسدی زارچ

شهریور ماه ۱۳۸۶

۹۳ ۱۸۹



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:

دانشجو: مهدی اسدی زارچ

اساتید راهنما: دکتر عبدالحمید جعفری

دوره ۱: دکتر احتشام زاده

دوره ۲: دکتر حسینی

(دانشگاه شهید باهنر)

نماینده تحصیلات تکمیلی: مهندس دادگری نژاد

حق چاپ محفوظ و مخصوص مؤلف است

دانشگاه شهید باهنر
کرمان
اداره تحصیلات تکمیلی

تقدیم به دلسوزانم

پدر، مادر و برادرم

و همراهم

همسرم

تشکر و قدردانی

انجام پایان نامه حاضر ، بعد از لطف و عنایات الهی که در همه حال دست توانایش یار ماست ، مدیون تلاش افراد بی شماری است که در تمام دوران زندگی و تحصیل با جهت ، تشویق . آموزش و ... مرا مورد لطف خود قرار داده اند . بدین وسیله سپاس بی پایان خود را به پدر ، مادر و همسر م تقدیم می نمایم و برایشان همیشه و همه جا آرزوی سلامتی و موفقیت دارم .

از استاد راهنمای گرامی جناب آقای دکتر عبدالحمید جعفری و جناب آقای مهندس حسین زاده عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد یزد به خاطر همکاری بی دریغشان کمال تشکر را دارم .

چکیده

اکسیداسیون پلازما الکترولیت یکی از روشهای جدید در مهندسی سطح برای ایجاد پوششهای سرامیکی روی فلزاتی مانند تیتانیم، آلومینیم، زیرکونیم است که در محلولهای آبی تحت فشار اتمسفر و با گذاشتن نمونه در آند تحت ولتاژهای بالا انجام می شود. در این فرآیند ابتدا با اعمال ولتاژ گاز اکسیژن اطراف آند آزاد شده و سپس در یک ولتاژ خاص، لایه گازی اطراف نمونه را کاملاً فرا گرفته و ضخامت لایه گازی زیاد شده و جریان عبوری از الکترولیت به سمت نمونه به علت هدایت الکتریکی پایین لایه گازی افت کرده و بصورت جرقه ظاهر خواهد شد. در این لحظه گاز اکسیژن اطراف آند یونیزه و محیط پلاسمایی تشکیل می شود. مکانیزم این روش بر اساس برداشت لایه سطحی نمونه و دوباره نشانی آن همراه با یونهای موجود در الکترولیت می باشد. در این تحقیق برای انجام آزمایشات از محلول های آلومینات سدیم برای بالا بردن مقاومت به خوردگی تیتانیم، فسفات سدیم برای افزایش چسبندگی، سولفات پتاسیم و هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید سدیم برای افزایش هدایت محلول و کاهش پتانسیل جرقه زنی استفاده شده اند. نتایج نشان می دهد با استفاده از محلولهای فسفات/سولفات در نسبت خاص می توان از آن برای برداشتن لایه های نا خواسته سطحی به خوبی استفاده کرد و از آنجایی که وجود یون سولفات در سطح مضر میباشد مقاومت به خوردگی تیتانیم را پایین آورده و پتانسیل سطحی آنها به سمت مقادیر منفی میل کند. در محلولهای آلومینات/فسفات با افزایش غلظت آلومینات غلظت آلومینیم در فیلم های سطحی تیتانیم زیاد شده و به علت رشد پوسته آلومینات در مقابل فازهای حاوی تیتانیم و فسفات مورفولوژی تغییر می کند که در غلظتهای بالای آلومینات به علت قلوه کن شدن سطح مقاومت به خوردگی کم می شود. بررسی رفتار ولتاژ-جریان بیانگر نقش تعیین کننده لایه های اکسید سطحی در مقایسه لایه گازی است.

فهرست مطالب

فصل اول

مقدمه

۳

۱-۱ خواص سطحی تیتانیوم TiO_2

۷

فصل دوم

تئوری

۱۰

مفاهیم اولیه

۱۱

۲-۱-۱ خواص فیزیکی تیتانیوم

۱۱

۲-۱-۲ کاربرد های تیتانیوم

۱۳

۲-۱-۲-۱ مهندسی شیمی

۱۳

۲-۱-۲-۲ مواد پزشکی (Bio Material)

۱۴

۲-۱-۲-۳ مقاومت به خوردگی

۱۴

۲-۱-۳ اکسیدهای تیتانیوم

۱۵

۲-۱-۴ فرآیند سل ژل (Sol-gel Process)

۱۷

۲-۱-۴-۱ رسوب فیزیکی و شیمیایی بخار

۱۸

۲-۱-۴-۱-۱ رسوب فیزیکی بخار (PVD)

۱۸

۲-۱-۴-۱-۲ رسوب شیمیایی بخار (Chemical Vapor Deposition)

۱۸

۲-۱-۴-۳ کاشت یونی (Ion Implantation)

۱۹

۲-۱-۴-۴ کاشت یونی توسط غوطه وری پلاسمایی

۱۹

۲-۱-۴-۵ پاشش پلازما (Plasma Spraying)

۲۰

۲-۱-۴-۶ اکسیداسیون سطحی

۲۱

۲-۱-۵ پلازما

۲۲

۲۲	۱-۵-۱-۲ پلاسمای حرارتی
۲۲	۱-۲-۵-۲ پلاسمای الکتریکی
۲۴	۲-۱-۶-۱-۲ الکترولیز پلاسمادر مهندسی سطح
۲۴	۲-۱-۶-۱-۲ اصول فیزیکی و شیمیایی الکترولیز پلاسما
۲۴	۲-۱-۶-۱-۲ شناخت فرآیند
۲۶	۲-۱-۶-۱-۲ رفتار جریان-ولتاژ
۲۸	۲-۱-۶-۱-۲ پارامترهای تخلیه
۲۹	۲-۱-۶-۱-۲ نقطه بحرانی ولتاژ
۳۰	۲-۱-۶-۱-۲ فرآیند های فیزیکی-شیمیایی تشدید یافته در اثر پلاسما
۳۰	۲-۱-۶-۱-۲ تکامل تدریجی حرارت در الکترولیز پلاسما
۳۴	۲-۱-۶-۱-۲ اثرات کاتافوریتیک
۳۴	۲-۱-۶-۱-۲ منابع تامین کننده ولتاژ برای فرایند PED
۳۴	(الف) منبع DC
۳۶	(الف-I) یکسوسازی جریان متناوب بایک دیود
۳۷	(الف-II) منبع جریان پالسی هتروپلار
۳۸	(الف-III) منبع DC پالسی
۳۸	(الف-IV) منبع AC
۳۹	۲-۱-۶-۱-۲ انتخاب الکترولیت برای PEO
۴۱	۲-۱-۶-۱-۲ خواص و فواید فرایند PED
۴۱	۲-۱-۶-۱-۲ کاربردهای پوششهای PED

فصل سوم

۴۴	مروری بر تحقیقات گذشته
۴۵	۳-۱ مراحل اکسیداسیون پلاسما الکترولیتی تیتانیوم
۴۹	۳-۲ خاصیت فیلم های فوتوکاتالیست تیتانیوم به روش MAO

۴۹	۲-۳-۱ خاصیت فوتوکاتالیست تیتانیوم
	۲-۳-۲ تشکیل فیلم های فوتوکاتالیست تیتانیا بوسیله اکسیداسیون
۵۱	میکرو آرک (MAO) روی تیتانیوم و آلیاژ Ti-6Al-4V
	۳-۳ تشکیل فیلم های نانو کریستالی تیتانا حاصل از
۵۸	اکسیداسیون میکرو آرک (MAO)
	۳-۴ تشکیل پوشش های آپاتیت روی تیتانا توسط
۶۰	اکسیداسیون میکرو آرک (MAO)
۶۴	۳-۵ تهیه فیلم تیتانا آنا تاز متخلخل
۶۶	۳-۶ مقاومت به خوردگی فیلم های PEO
۶۶	۳-۶-۱ مقدمه
	۳-۶-۲ بهبود مقاومت به خوردگی فیلم های BaTiO ₃
۶۷	توسط اکسیداسیون پلازما الکترولیت (PEO)
	۳-۷ بهبود خواص الکتروشیمیایی تیتانیم به کمک اصلاح سطحی
۷۳	توسط اکسیداسیون میکرو آرک (MAO)
	۳-۸ اثر اکسیداسیون میکرو آرک در غلظت های مختلف KOH
۷۵	و اثر آن روی پتانسیل شکست لایه اکسیدی و ساختار اکسید تولید شده
	فصل چهارم
	آزمایشات
۷۷	
۷۸	۴-۱ آماده سازی نمونه ها
۷۸	۴-۲ آماده سازی محلول الکترولیت
۸۰	۴-۳ ظرف الکترولیت و جنس کاتد
۸۰	۴-۴ پایه و سیستم نگه دارنده
۸۱	۴-۵ منبع جریان یکسو شده (اتو ترانس)
۸۲	۴-۶ آزمایشات انجام شده بر روی تیتانیم توسط منبع تغذیه DC

- ۸۴ ۴-۷ آزمونهای انجام شده
- ۸۴ ۴-۷-۱ اندازه گیری پتانسیل سطحی
- ۸۵ ۴-۷-۲ بررسی متالوگرافی فیلمهای سطحی تشکیل شده به روش PEO
- ۸۵ ۴-۷-۳ بررسی مورفولوژی سطح و آنالیز عنصری توسط SEM و EDS
- ۸۵ ۴-۷-۴ بررسی فازهای ایجاد شده توسط XRD
- ۸۵ ۴-۸-۵ بررسی خوردگی پوشش های ایجاد شده در فرآیند PEO

فصل پنجم

نتایج آزمایشات

- ۸۶ ۵-۱ خصوصیات رفتار ولتاژ - جریان فرایند PEO
- ۸۷ ۵-۱-۱ الکترولیت های فسفات / سولفات
- ۸۸ ۵-۱-۲ نمونه های آزمایش شده در الکترولیتهای آلومینات / فسفات
- ۹۰ ۵-۱-۳ الکترولیتهای حاوی OH^- بالا
- ۹۱ ۵-۲ نتایج SEM و EDX
- ۹۱ ۵-۲-۱ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های فسفات/سولفات
- ۹۳ ۵-۲-۲ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های آلومینات / فسفات
- ۹۵ ۵-۲-۳ نمونه های آزمایش شده در الکترولیتهای حاوی OH^- بالا
- ۹۷ ۵-۳ نتایج XRD
- ۹۷ ۵-۳-۱ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های فسفات / سولفات
- ۹۸ ۵-۳-۲ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های آلومینات / فسفات
- ۱۰۰ ۵-۳-۳ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های حاوی OH^- بالا
- ۱۰۱ ۵-۴ ارزیابی های خوردگی
- ۱۰۱ ۵-۴-۱ اندازه گیری پتانسیل سطحی نمونه ها در الکترولیت های فسفات، سولفات و آزمایش پتانسیودینامیک
- ۱۰۱ ۵-۴-۲ اندازه گیری پتانسیل سطحی نمونه ها در الکترولیت های

۱۰۳ آلومینات، فسفات و آزمایش پتانسیودینامیک

فصل ششم

۱۰۵ بحث و نتیجه گیری

۱۰۶ ۶-۱ خصوصیات رفتار ولتاژ - جریان فرایند PEO

۱۰۶ ۶-۱-۱ الکترولیت های فسفات / سولفات و آلومینات / فسفات

۱۰۷ ۶-۱-۲ الکترولیت های حاوی OH^- بالا

۶-۲ نتایج SEM و EDX ۱۰۸

۱۰۸ ۶-۲-۱ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت فسفات / سولفات

۱۰۹ ۶-۲-۲ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های آلومینات / فسفات

۱۰۹ ۶-۲-۳ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های حاوی OH^- بالا

۶-۳ نتایج XRD ۱۰۹

۱۰۹ ۶-۳-۱ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های فسفات / سولفات

۱۱۰ ۶-۳-۲ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های آلومینات / فسفات

۱۱۰ ۶-۳-۳ نمونه های آزمایش شده در الکترولیت های حاوی OH^- بالا

۱۱۰ ۶-۴ ارزیابی های خوردگی

۶-۴-۱ اندازه گیری پتانسیل سطحی نمونه ها در الکترولیت های

۱۱۰ فسفات، سولفات و آزمایش پتانسیودینامیک

۶-۴-۲ اندازه گیری پتانسیل سطحی نمونه ها در الکترولیت

۱۱۱ آلومینات، فسفات و آزمایش پتانسیودینامیک

فصل هفتم

۱۱۳ خلاصه نتایج

فصل هشتم

۱۱۸ منابع و مراجع

فصل اول

مقدمه

مقدمه

تیتانیوم و آلیاژهای آن در میان مواد مهندسی فلزی از جمله خوش آینده ترین مواد با کاربری های متنوع محسوب می شوند که بواسطه ترکیبی از ویژگی ها مانند نسبت استحکام به وزن و دمای ذوب بالا، مقاومت به خوردگی خوب جهت قطعات با کاربری های مکانیکی و یا بوسیله مهندسی سطح کاربرد زیادی داشته و در صنایع هوا فضا، دریانوردی و نیز زمینه های زیست پزشکی و بایومدیکال بطور گسترده ای استفاده می شوند.

جدول ۱-۱ خواص محصولات نوردی تیتانیوم خالص تجاری برحسب استانداردهای گوناگون [۱]

Designation	Chemical composition, % max							Tensile properties(a)				
	C	H	O	N	Fe	Other	Total others	Ultimate strength		Yield strength		Minimum elongation, %
								MPa	ksi	MPa	ksi	
JIS Class 1.....	...	0.015	0.15	0.05	0.20	275-410	40-60	165(b)	24(b)	27
ASTM grade 1 (UNS R50250)	0.10	(c)	0.18	0.03	0.20	240	35	170-310	25-45	24
DIN 3.7025	0.08	0.013	0.10	0.05	0.20	295-410	43-60	175	25.5	30
GOST BT1-00.....	0.05	0.008	0.10	0.04	0.20	...	0.10 max	295	43	20
BS 19-27/in. ²	0.0125	0.20	285-410	41-60	195	28	25
JIS Class 2.....	...	0.015	0.20	0.05	0.25	343-510	50-74	215(b)	31(b)	23
ASTM grade 2 (UNS R50400)	0.10	(c)	0.25	0.03	0.30	343	50	275-410	40-60	20
DIN 3.7035	0.08	0.013	0.20	0.06	0.25	372	54	245	35.5	22
GOST BT1-0.....	0.07	0.010	0.20	0.04	0.30	...	0.30 max	390-540	57-78	20
BS 25-35/in. ²	0.0125	0.20	382-530	55-77	285	41	22
JIS Class 3.....	...	0.015	0.30	0.07	0.30	480-617	70-90	343(b)	50(b)	18
ASTM grade 3 (UNS R50500)	0.10	(c)	0.35	0.05	0.30	440	64	377-520	55-75	18
ASTM grade 4 (UNS R50700)	0.10	(c)	0.40	0.05	0.50	550	80	480	70	20
DIN 3.7055	0.10	0.013	0.25	0.06	0.30	460-590	67-85	323	47	18
ASTM grade 7 (UNS R52400)	0.10	(c)	0.25	0.03	0.30	0.12-0.25 Pd	...	343	50	275-410	40-60	20
ASTM grade 11 (UNS R52250)	0.10	(c)	0.18	0.03	0.20	0.12-0.25 Pd	...	240	35	170-310	24.5-45	24
ASTM grade 12 (UNS R53400)	0.10	0.015	0.25	0.03	0.30	0.2-0.4 Mo, 0.6-0.9 Ni	...	480	70	380	55	12

(a) Unless a range is specified, all listed values are minimums. (b) Only for sheet, plate, and coil. (c) Hydrogen limits vary according to product form as follows: 0.015H (sheet), 0.0125H (bar), and 0.0100 H (billet). Source: Adapted from Ref 1

تیتانیوم با خلوص های ۹۸/۶۳۵٪ و ۹۹/۵٪ به سبب مقاومت به خوردگی خوب خود استفاده می شوند و همچنین در مواردی که داکتیلیتی بالا مورد نیاز است نیز از آن استفاده می شود اما دارای استحکام پایین می باشد (جدول ۱-۱). از نظر مقاومت به خوردگی و واکنش پذیری شیمیایی، تیتانیوم جزو فلزات بسیار فعال بوده و به همین سبب میل ترکیبی آن با اکسیژن

برای تولید TiO_2 محافظ، چسبنده و پایدار روی سطح زیاد است. این فیلم اکسیدی زمانی تشکیل می شود که سطح فلز در معرض هوا و رطوبت قرار گیرد که پس از ایجاد آن مقاومت به خوردگی به شدت افزایش می یابد. در هر صورت عدم وجود اکسیژن و رطوبت ممکن است به تشدید خوردگی تیتانیوم بیانجامد. زیرا چنانچه فیلم محافظ خراب شود مجدداً تولید نشده و بویژه احتمال خوردگی شیاری زیاد می باشد. تیتانیوم و آلیاژهای آن ممکن است در دمای بالاتر از ۷۰ درجه سانتیگراد در محلول های هالوژنه اعم از کلر، برم، ید و فلوئور و نیز در حضور یون سولفات درون شیارها دچار خوردگی موضعی شوند. شیاری می تواند نتیجه فرآیند رسوب بخار یا اتصالات فلز-فلز، برای مثال طراحی اتصال ضعیف جوش، اتصالات لوله-ورقه لوله و واشر فلزی و اتصالات آب بندی باشد. مکانیزم خوردگی شیاری تیتانیوم مشابه با فولاد های زنگ نزن می باشد. سرعت خوردگی برای تیتانیوم غیرآلیاژی، تیتانیوم ۹۹/۲ درصد با اکسیژن کم، در جدول ۱-۲ آمده است. بسته به ترکیب شیمیایی، دما، زمان و فاکتورهای دیگر سرعت خوردگی تغییر می کند. مقاومت به خوردگی یک آلیاژ تنها با در نظر گرفتن این مقادیر ارزیابی نمی شود زیرا فرم های دیگر خوردگی مانند خوردگی موضعی نیز ممکن است رخ دهد. تردی هیدروژنی تیتانیوم در دمای محیط در محلول های رقیق اسیدی یا محلولهای هیدروژنی دیگر و در دماهای بالاتر در معرض اتمسفر کاهنده رخ می دهد [۱]. به عبارت دیگر اتمسفرهای گاز هیدروژن بدون آب بویژه در دما و فشار بالا هیدروژن را جذب می کنند. علاوه بر این تردی هیدروژن می تواند در غلظت های پائین هیدروژن درالکترولیت ها ولی در حضور تنش تحت شرایط خاصی رخ دهد. در اتمسفرهای دمای بالا همراه با آلودگی های اکسیژنی و نیتروژنی واکنش های اکسیداسیون شدید می تواند بین تیتانیوم و اکسیژن مایع یا اسید نیتریک دود کننده رخ دهد. آلیاژهای تیتانیوم در اسید نیتریک دود کننده مقاومت خوردگی بالایی نشان می دهند [۱]. کاربردهای متنوعی از جمله هوافضا، دریانوردی، زمینه های زیست پزشکی (بایومدیکال) و قطعاتی که از این آلیاژها ساخته می شوند در تماس با فلزات و محیط های مختلف و تحت بارهای استاتیکی یا دینامیکی قرار می گیرند و نیز در دماهای مختلف استفاده می شوند. بارهای تماسی می توانند باعث شکسته شدن پوسته اکسیدی نازکی که بطور طبیعی روی سطح تیتانیوم ایجاد می شود گشته و فلز پایه را که پتانسیل الکتروود استاندارد ۱/۶۳-

ولت بر حسب الکترو د استاندارد هیدروژن دارد، با محیطهای در تماس، بشدت وادار به واکنش نماید. این امر باعث اصطکاک شدید و حتی چسبندگی سطوح، خوردگی گالوانیک و خوردگی شیاری به همراه تردی ناشی از خوردگی می شود[۳].

جدول ۲-۱ سرعت های خوردگی تیتانیوم غیر آلیاژی در محیطهای انتخابی [۱]

Corrosant	Concentration, %	Temperature		Corrosion rate			
		°C	°F	µm/yr	mil/yr		
Acetic acid	5, 25, 75	100	212	nil	nil		
	50, 99.5	100	212	0.25	0.01		
Aluminium chloride, anhydrous	25	25	77	<2	<0.1		
	5, 10	60	140	<2.5	<0.1		
	10	100	212	<2.5	<0.1		
	1, 10, saturated	20-100	68-212	<15	<0.5		
Ammonium sulfate	5	25	77	nil	nil		
	Saturated + 5% H ₂ SO ₄	25	77	25	1		
Aqua regia (3:1)	100	25	77	nil	nil		
	100	77	170	890	35		
Calcium chloride	28	100	Boiling	nil	nil		
	5, 10, 20			<25	<1		
Calcium hypochlorite	Saturated	25	77	nil	nil		
	2.6	100	212	1.3	0.05		
Chlorine	Saturated with H ₂ O	25	77	125	5		
	More than 0.013% H ₂ O	79	175	nil	nil		
	Dry	32	90	Rapid	Rapid		
	Dry	25	77	nil	nil		
Copper nitrate	Saturated	100	Boiling	nil	nil		
Cupric chloride	20, 40			nil	nil		
Ferric chloride	10, 20			25	77	nil	nil
	5			60	140	nil	nil
	10-40	Boiling	nil	nil			
Ferric sulfate	30	99	200	nil	nil		
	10-30	100	212	<13	<0.5		
	5 + 10% NaCl	100	212	<13	<0.5		
	10	25	77	nil	nil		
	Saturated	25	77	nil	nil		
Ferrous sulfate	Saturated	25	77	nil	nil		
Hydrochloric acid	5	35	95	<30	<1		
	10	35	95	1000	40		
	20	35	95	4400	175		
Hydrochloric acid plus copper sulfate	10 + 0.05	65	150	<50	<2		
	10 + 0.1	65	150	<25	<1		
	10 + 0.2, 0.25, or 0.5	65	150	nil	nil		
	10 + 1	65	150	<25	<1		
Hydrogen sulfide	Saturated water	25	77	<125	<5		
Lactic acid	10-85	100	212	<125	<5		
	10-100	Boiling	<125	<5			
Lead acetate	Saturated	25	77	nil	nil		
Magnesium chloride	5-40	100	Boiling	nil	nil		
	5-40			<125	<5		
Nitric acid	5	100	212	<25	<1		
	10	100	212	<30	<1		
	40-50, 69.5	100	212	<25	<1		
	65	175	347	<125	<5		
	40	200	392	<1250	<50		
	70	270	518	<1250	<50		
	20	290	554	300	12		
	5-30	25	77	<50	<2		
Phosphoric acid	35-85	25	77	<1250	<50		
	85	38	100	1000	40		
	5-35	60	140	<1250	<50		
	10	79	175	1250	50		
	5	100	212	<1250	<50		
Seawater	...	25	77	nil	nil		
Silver nitrate	50	25	77	nil	nil		
Sulfuric acid	15	25	77	nil	nil		
	1	60	140	nil	nil		
	3	60	140	1.3	0.05		
	5	60	140	750	29		
Zinc chloride	Saturated	25	77	nil	nil		
	10	100	Boiling	nil	nil		
	20			<125	<5		

۱-۱ خواص سطحی تیتانیوم و TiO_2

از اوایل دهه ۱۹۷۰ میلادی، توجه شدیدی به فرآیندهای فتوشیمی نیمه هادی ها به وجود آمده زیرا این مواد خاصیت پاکیزه سازی فتوکاتالیزوری خوبی هم در آب و هم در هوا دارند. مواد نیمه هادی زیادی مانند TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_2 ساخته شدند که از میان آنها TiO_2 در سه دهه اخیر، مورد توجه زیادی قرار گرفته زیرا این ماده علاوه بر پایداری، غیرسمی است و برای پاکسازی آلوده کننده های آلی مضر بسیار مفید است گرچه اکسیدهای TiO_2 متداول بعد از واکنش به سختی جدا می شوند [۳].

تکنیک های مهندسی سطح که مدت ها روی تیتانیوم انجام شده اند عبارتند از اکسیداسیون سطحی، لایه نشانی PVD/CVD و کاشت یونی که تکنیک های اخیر کاملاً پرهزینه هستند و علاوه در مورد تکنیک سوم لایه های نسبتاً کم ضخامتی بدست می آید. در مورد تکنیک CVD چسبندگی لایه ای کافی ایجاد نمی شود. بنابراین روش اکسیداسیون از مهمترین تکنیک ها برای اصلاح سطح آلیاژهای تیتانیوم به حساب می آید. این پوسته های اکسیدی را می توان توسط عملیات حرارتی و یا اکسیداسیون آندی الکترولیتی ایجاد کرد. در اکسیداسیون حرارتی قطعه را توسط منبع حرارتی حجمی یا سطحی (مثل لیزر) به مدت ۱۳-۹ ساعت در دمای ۴۵۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می دهند. در نتیجه لایه ای نازک از اکسید تیتانیوم به ضخامت $30-15 \mu m$ از جنس فاز رتیل (Rutile) تشکیل می شود اما بواسطه زمان طولانی حرارت دادن، فرآیند نفوذ موجب تشکیل زیر لایه ای شامل محلول جامد اکسیژن در $\alpha-Ti$ ، افزایش جدایش فاز و تجمع ذرات مخصوصاً در آلیاژهای پیرسخت شونده می شود. در نتیجه، فلز پایه ترد شده و خواص مکانیکی و خوردگی آن افت می کند.

در اکسیداسیون آندی متداول که در محلول های مختلف انجام می شود، پوسته نازکی از اکسید هیدراته آمورف یا TiO_2 کریستالی به فرم آناتاز (Anatase) تولید می شود. این پوسته ها، مقاومت خوردگی ضعیفی در اسیدهای احیایی و محلول های هالوژنه داشته اما فاز رتیل معمولاً خواص محافظتی بهتری دارد. در پیشرفت های اخیر از اکسیداسیون آندی در ولتاژهای بالا ولی در دماهای نزدیک به دمای محیط جهت تشکیل پوسته های TiO_2 کریستالی شامل

رتیل/آناز استفاده شده است. این روشهای عملیاتی الکترو شیمیایی جدید با عنوان کلی «الکترولیز پلاسما» معروف هستند. تأکید بخصوص به دلیل توانایی آن در بهبود کیفیت سطحی و پوشش است. با توجه به تفاوت های عملی و پارامترها و نتایج جدید و همچنین به دلیل وجود دو رفتار و پدیده خارق العاده در این فرآیند باید آن را به عنوان گروهی متفاوت در مهندسی سطح در نظر گرفت زیرا این تکنیک مبنی بر الکترولیز در یک محیط الکترولیتی توسط اعمال پتانسیل الکتریکی به قطعه کار و الکتروود کمکی و یا بواسطه تخلیه الکتریکی در مجاورت سطح قطعه کار رخ می دهد [۴].

اگرچه پدیده تخلیه الکتریکی مرتبط با الکترولیز بیش از یک قرن پیش توسط اسلاگینو (Sluginov) [۵] کشف و در سال ۱۹۳۵ میلادی بصورت دقیق تر توسط گانتروشولتز و بتز (Gunterschultze and Betz) [۶] بررسی شده بود، اما مزایای عملی آن در دهه شصت میلادی توسط مک نیل و گراس (McNiell and Gruss) مورد بررسی قرار گرفت [۷]. این دو تن از تخلیه الکتریکی جرقه ای برای رسوب نیوبات کادیمم بر روی آند کادیمم در الکترولیتی شامل نیوبیوم 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 که بعدها این روش توسعه و «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 سنخوکو (Snezhko) [۹، ۱۰] و همکاران و مارکو (Markov) [۱۱، ۱۲] و همکاران و فیدرو (Fyedorov) در روسیه مورد بررسی قرار گرفت [۱۳]. اولین کاربردهای صنعتی این روش ها توسط گوردینکو (Gordienko) و همکاران [۱۴، ۱۵] و در کشور آلمان توسط کروز (Kurze) و همکارانش پیشنهاد شد [۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹]. در کشورهای چین و ایالات متحده آمریکا نیز در این زمینه تحقیقاتی صورت گرفته است. به دلیل پراکندگی اطلاعات و نیز تفاوت های تشخیص در مورد شناخت روش و در بعضی موارد دانش ناکافی در مورد تکنیک های بکار رفته و از گمانی متفاوت که همیشه هم از نظر فیزیکی درست نبوده اند در مطالعات برای این روش واحد به وجود آمده که برخی از آنها عبارتند از: اکسیداسیون میکروپلاسما (Micro Plasma Oxidation)، الکترولیز جرقه ای آندی

(Anode Spark Electrolysis)، فرآیند آندی الکترولیتی پلازما (Plasma Electrolysis Anode Treatment)، اکسیداسیون آندی تحت تخلیه جرقه (Anode Oxidation under Spark Discharge) که تمام اصطلاحات فوق تنوع هایی در مورد نام واحد اکسیداسیون الکترولیتی پلازما (Oxidation Plasma Electrolysis) یا PEO هستند. این روش به وسیله توانایی آن در تبدیل سریع و آسان فلز سطح، به لایه سرامیکی اکسید تیتانیوم (رتیل) تحت دمای بالا، در حالی که دمای قطعه در حدود دمای محیط نگه داشته شده و نیز ترکیبات اکسیدی دیگر که از محیط الکترولیت وارد پوسته می شود، شناخته می شود. در عمل، کاربرد محلول آلومینات در روش PEO روی تیتانیوم باعث بوجود آمدن لایه های سطحی شامل هر دو نوع اکسید و تیتانات آلومینیوم می شود.

همچنین میتوان گفت که در تکنیک PEO، رشد و اصلاح در فیلم آندی توسط تخلیه جرقه های ریز صورت می گیرد که در ولتاژهای ورای ولتاژ شکست پوسته اکسیدی ایجاد و در سرتاسر آند به سرعت حرکت می کنند. از آنجا که این جرقه ها به سرعت ایجاد شده و از بین می روند، زمان ماندی بین 10^{-5} - 10^{-4} s داشته و فلز را تنها تا حد $150 - 100$ درجه سانتیگراد گرم می کند. در همین موقع دما و فشار موضعی در کانال تخلیه بترتیب $10^3 - 10^4$ درجه کلوین و $10^3 - 10^2$ Mpa است که به اندازه ای زیاد می باشد که موجب واکنش های ترموشیمیایی پلاسمایی بین فلز پایه و الکترولیت میگردد. در نتیجه این واکنش ها، اکسید ذوب - کوئچ شده و ترکیبات کمپلکس شامل محلول اکسیدهایی از فلز پایه و عناصر موجود در الکترولیت تشکیل می شوند [۲۰]. تأثیر الکترولیت روی تنوع فاز فیلم های PEO تشکیل شده روی تیتانیوم قبلاً مطالعه شده است [۵۶]. در این مطالعات لایه های سطحی شامل رتیل، آاناتاز، رتیل/آاناتاز به همراه اکسید عناصر الکترولیت (مثل Al_2O_3)، هیدروکسیدها و اکسیدهای کمپلکس (شامل Al_2TiO_5 ، $AlPO_4$) و فازهای متفرقه Na_2TiO_3 ، $NaTi_2(PO_4)_3$ می توانند تشکیل شوند. در این پژوهش خصوصیات فرآیند و پوسته های سطحی تولیدی در روش PEO روی تیتانیوم خالص با استفاده از رژیم DC بررسی می شود.

فصل دوم

تئوری