

11

WPŁYW TERMICZNEGO UTLENIANIA NA WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIWE STOPU TI-6AL-7NB

11.1 WPROWADZENIE

Tytan występuje w skorupie ziemskiej w ilościach rzędu 0,61%, a jego postaciach mineralne – anataz, brukit, ilmenit, perowskit, rutyl, tytanit – są szeroko rozpowszechnione na świecie. Zazwyczaj obecny jest w rudach innych pierwiastków, głównie w rudach żelaza.

Stopy tytanu są wykorzystywane w przemyśle lotniczym (silniki odrzutowe, promy kosmiczne), okrętowym, chemicznym, militarnym, motoryzacyjnym, a zwłaszcza medycznym (protezy dentystyczne, ortopedyczne) [2]. Obecnie opracowanych i mających zastosowanie przemysłowe jest wiele stopów bazujących na tytanie.

Z punktu widzenia zapewnienia odpowiednich właściwości mechanicznych elementów wykonanych z danego materiału istotne wydaje się być dobranie najwłaściwszej obróbki powierzchniowej.

Ziemska atmosfera charakteryzuje się działaniem utleniającym, dlatego wszystkie metale za wyjątkiem złota ulegają utlenianiu w wyniku kontaktu z powietrzem. Tytan natomiast cechuje się wysoką reaktywnością i już krótki kontakt ze środowiskiem skutkuje powstaniem szczelnej warstwy tlenkowej, zwanej również warstwą pasywną, o grubości rzędu kilku nanometrów. Najistotniejszą zaletą tejże warstwy jest ograniczenie niepożądanego zjawiska korozji.

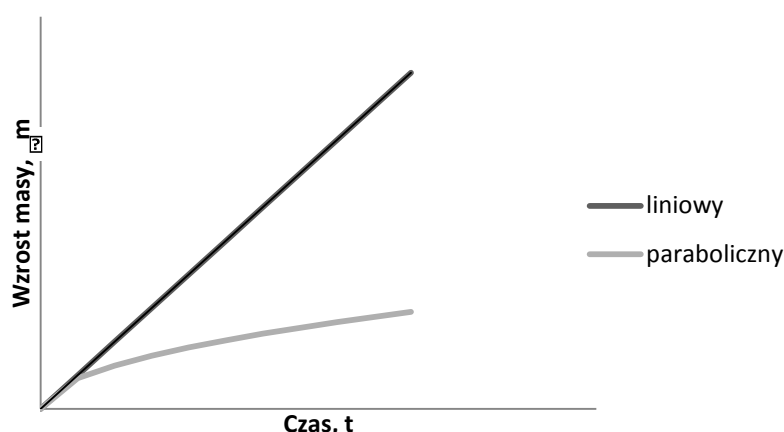
Samorzutnie powstająca warstwa pasywna na omawianych tu tworzywach jest zwarta, morfologicznie jednorodna i ma dobrą adhezję do podłoża. Jej grubość jest jednak bardzo mała i mieści się w zakresie od 1,8 do 10 nm. Jedną z metod, które pozwalają na modyfikację tej grubości jest proces utleniania izotermicznego, dzięki któremu uzyskuje się warstwy tlenkowe o grubości ponad 1 μm .

Tytan nie utlenia się do temperatury 2000°C. Dopiero w wyższych temperaturach pochłaniania gazy i jego własności plastyczne ulegają obniżeniu [7]. Inne źródło z kolei podaje, iż tytan do 5000°C nie ulega wpływowi powietrza [4]. Dopiero powyżej tej temperatury na powierzchni metalu wytwarza się dobrze przylegająca warstwa tlenków oraz azotków.

Powstawanie tlenku na podłożu metalowym w atmosferze powietrza jest procesem dłuższym aniżeli w przypadku środowiska wilgotnego, niemniej jednak czas

ten mierzony jest w milisekundach [5]. Utlenianie przebiega w taki sposób, że atomy tlenu są przyłączane do powierzchni materiału, a masa materiału zwiększa się proporcjonalnie do ilości utlenionego materiału [1]. Przyrost masy, Δm , można rejestrować w sposób ciągły zależny od czasu t . Wyróżnia się tutaj dwa typy takiej zależności – liniowy i paraboliczny (rys. 11.1).

W wyniku tego, iż atomy tlenu wchodzą w luki międzywęzłowe sieci tytanu, następuje sprężysta jej deformacja, a w konsekwencji umocnienie materiału [6]. Skład oraz struktura warstwy tlenkowej zarówno na samym tytanie jak i na stopach tytanu odpowiada rutyłowi lub połączeniu rutyłu z anatazem [3].



Rys. 11.1 Pomiar szybkości utleniania

Źródło: [1]

11.2 MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

W badaniach eksperymentalnych wykorzystano stop tytanu Ti-6Al-7Nb. Zgodnie z atestem dostarczone pręty z wyżej podanego stopu mają średnicę 12.0 mm i są w stanie po wyżarzaniu w temperaturze 7040°C w czasie 2h. Materiał jest stopem dwufazowym $\alpha+\beta$, co oznacza, iż zawiera określone pierwiastki stabilizujące fazę α – głównie aluminium - oraz pierwiastki stabilizujące fazę β – w tym przypadku jest to niob. Z atestu wynika specyfika materiału w stanie dostawy przedstawiona w tabeli 11.1.

Tabela 11.1 Skład chemiczny i właściwości mechaniczne materiału do badań wg atestu

Skład chemiczny [%]												
Oznaczenie	Al	V	O	Fe	C	N	H	Cu	Ni	Nb	Ta	Ti (reszta)
Wymagania	5,60-6,40	max 0,03	0,14-0,20	max 0,25	max 0,03	max 0,02	max 0,005	max 0,1	max 0,03	6,70-7,30	max 0,5	≥85,135
Wynik	6,24-6,25	0,0036	0,17	0,2	0,014-0,017	0,003-0,005	0,003	0,001	0,013	6,78-6,83	0,0024-0,0027	86,5047
Właściwości mechaniczne												
Oznaczenie	Rm [MPa]		Rp 0,2 [MPa]		A [%]		Z [%]					
Wartość	1030-1031 MPa		937 MPa		17-18%		45%					

Badania kinetyki utleniania

Utlenianie próbek przeprowadzono w oporowym piecu komorowym typu FCF22HM. Do badań przyjęto warianty temperaturowe: 5000°C, 6000°C, 7000°C i 8000°C, a do każdego z nich następujące warianty czasowe: 40 min, 2h, 6h, 24h, 48h, 72h. Kinetykę utleniania badano za pomocą pomiaru zmiany masy próbek w trakcie utleniania. Po określonym czasie utleniania w danej temperaturze próbki wyciągano kolejno z pieca i chłodzono na powietrzu.

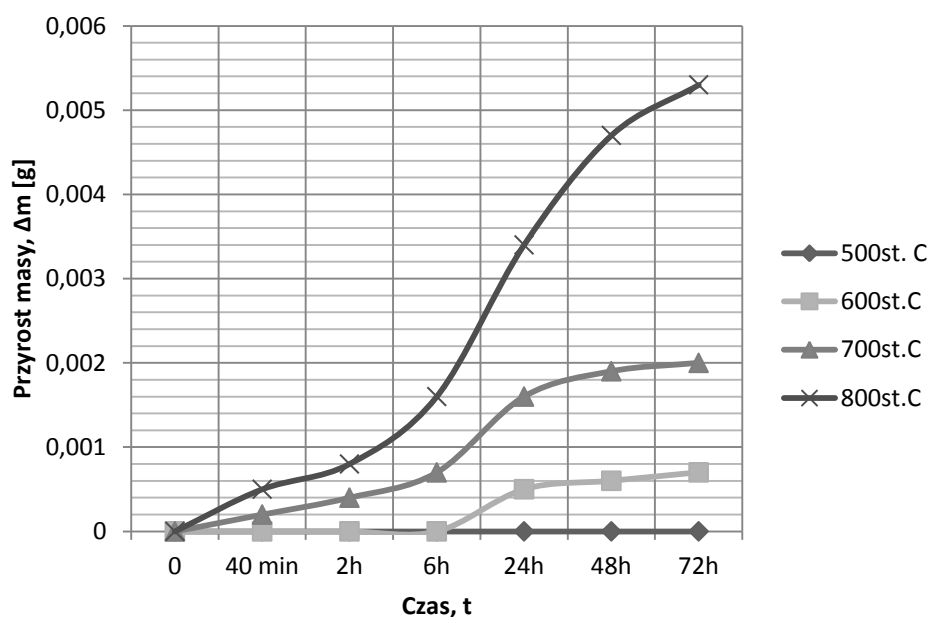
Statyczna próba rozciągania

Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono zarówno dla próbek w stanie dostawy jak i po utlenianiu w najdłuższym wariantcie czasowym, czyli 72h w każdej z temperatur: 6000°C, 7000°C i 8000°C. Badania wykonano na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 5982 sterowanej komputerowo przez oprogramowanie BLUEHILL. Maksymalny zakres siły wynosił 100 kN. W badaniach wykorzystano videoekstensometr w celu precyzyjnego pomiaru odkształcenia. Prędkość przesuwu trawersy maszyny wynosiła 1 mm/min. Próbki do rozciągania przygotowano zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1.

11.3 WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań kinetyki utleniania

Przeprowadzone badania kinetyki utleniania izotermicznego umożliwiły wyznaczenie wpływu temperatury oraz czasu na proces tworzenia się warstwy tlenkowej na podłożu Ti-6Al-7Nb. Krzywe kinetyczne dla próbek ze stopu Ti-6Al-7Nb utlenionych w temperaturach: 5000°C, 6000°C, 7000°C i 8000°C przedstawiono na rys. 11.2.



Rys. 11.2 Kinetyka utleniania próbek ze stopu Ti-6Al-7Nb w zależności od czasu i temperatury utleniania

Analizując rys. 11.2 można zauważyć, że początkowo następował liniowy przyrost masy próbek utlenionych w temperaturach zarówno 7000°C jak i 8000°C przechodząc następnie w przebieg paraboliczny przy dużych czasach utleniania. W temperaturze 5000°C nie nastąpił przyrost masy próbek, dlatego ten wariant temperaturowy został odrzucony w dalszych badaniach. W temperaturze 6000°C dopiero dłuższy czas utleniania (powyżej 6h) spowodował pojawienie się przyrostu masy. W temperaturach wyższych, tj. 7000°C i 8000°C przyrost masy zaobserwowano już przy krótkich czasach utleniania próbek w piecu. Największy przyrost masy zaobserwowano w temperaturze 8000°C – ponad dwukrotnie większy aniżeli w przypadku utleniania w temperaturze 7000°C dla tego samego wariantu czasowego. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji powierzchni stwierdzono, że warstwy te były wyjątkowo kruche. Najlepszą adhezję wykazywały te wytworzone w temperaturze 6000°C. Zauważono, że ze wzrostem temperatury zwiększała się tendencja do odpryskiwania otrzymanych warstw.

Wyniki statycznej próby rozciągania

Przeprowadzone badania statycznej próby rozciągania z wykorzystaniem video-ekstensometru pozwoliły określić właściwości mechaniczne materiału w stanie dostawy. Zestawienie tych właściwości umieszczono w tabeli 11.2.

Tabela 11.2 Właściwości mechaniczne stopu Ti-6Al-7Nb w stanie dostawy

Nr próbki	R _m [MPa]	R _{0,2} [MPa]	Z [%]	Odkształcenie względne, A [%]
1	1051	963	45,9	17,7
2	1057	968	41,4	18,1
3	1057	965	44,8	17,0
4	1042	952	42,8	18,4
Wartości średnie	1052 ± 0,5%	962 ± 0,5%	43,8 ± 3,7%	17,8 ± 2,5%

Stop Ti-6Al-7Nb w stanie dostawy odznacza się wysoką wartością wytrzymałości na rozciąganie oraz wysoką umowną granicą plastyczności. Stosunek tych wartości do siebie jest bliski jedności. Wartości poszczególnych parametrów wyznaczonych w statycznej próbie rozciągania były zbliżone z danymi zamieszczonymi w tabeli 11.1).

Podobnie jak przy materiale w stanie dostawy, również w przypadku próbek utlenionych przeprowadzono badania statycznej próby rozciągania z użyciem video-ekstensometru. Określone w ten sposób właściwości mechaniczne zestawiono w tabeli 11.3.

Do badań wybrano próbki o najdłuższych czasach utleniania. Jak widać, parametry wytrzymałościowe próbek utlenionych – wytrzymałość na rozciąganie, umowna granica plastyczności – maleją wraz ze wzrostem temperatury utleniania. Wyniki otrzymane dla temperatury 6000°C są najbardziej zbliżone do wyników materiału w stanie dostawy. Zauważono, iż rozrzut wartości właściwości wytrzymałościowych ulegał

zmniejszeniu wraz ze wzrostem temperatury utleniania. Można więc stwierdzić, iż w wyższej temperaturze utleniania badany stop był dodatkowo ujednorodniony pod względem składu chemicznego i właściwości.

Tabela 11.3 Średnie wartości właściwości mechanicznych stopu Ti-6Al-7Nb po utlenianiu w temperaturach 6000°C, 7000°C i 8000°C

Temperatur a utleniania	Rm [MPa]	R0,2 [MPa]	Z [%]	Odkształcenie względne, A [%]
6000C	1043 ± 0,1%	957 ± 0,07%	42,0 ± 1,7%	15,4 ± 0,6%
7000C	932 ± 0,6%	831 ± 0,1%	40,5 ± 1,2%	15,3 ± 0,3%
8000C	906 ± 0,3%	790 ± 0,8%	40,3 ± 1,5%	14,5 ± 0,01%

PODSUMOWANIE

Na podstawie analizy kinetyki utleniania można stwierdzić początkowo liniowy, a następnie paraboliczny typ przyrostu masy. Przyrost ten widoczny był dopiero w temperaturze utleniania powyżej 6000°C i miał tendencję wzrostową wraz ze wzrostem temperatury.

Dla temperatury 6000°C przyrost masy odnotowano dopiero po upływie 6h wygrzewania. W tym wariacie temperaturowym powstała warstwa miała najlepszą adhezję, lecz nie wykazywała ciągłości na całej powierzchni próbki. Przy wyższych temperaturach tworzące się warstwy cechowała z kolei zwiększona kruchość i skłonność do łuszczenia się.

Badania parametrów wytrzymałościowych materiału po utlenianiu wykazały, że ulegają one pogorszeniu wraz ze wzrostem temperatury utleniania, jednak rozrzut właściwości ulegał równocześnie ujednorodnieniu. W temperaturze 6000°C parametry te były niemal porównywalne z właściwościami materiału w stanie wyjściowym. W wyższych wariantach temperaturowych stwierdzono spadek zarówno wytrzymałości na rozciąganie jak i umownej granicy plastyczności o około 10%.

Podsumowując uzyskane wyniki badań należy stwierdzić, że wpływ utleniania na właściwości mechaniczne stopu Ti-6Al-7Nb był niekorzystny, ale warto zaznaczyć, iż warstwy tlenkowe poprawiają właściwości korozyjne czy biokompatybilność materiałów implantacyjnych. Proces izotermicznego utleniania korzystnie wpływa na ujednorodnienie struktury, a dzięki temu na jednorodny rozkład właściwości mechanicznych. Poprzez sterowanie parametrami procesu utleniania, czyli czasem i temperaturą, można kształtować właściwości użytkowe stopów tytanu, obniżać moduł sprężystości, podnosić odporność korozyjną.

LITERATURA

- 1 Ashby M. F., Jones D. R. H.: Materiały inżynierskie. 1. Właściwości i zastosowania. Rozdział 21. Utlenianie materiałów. Wyd. Naukowo-Techniczne, 1995.
- 2 Dobrzański L. A.: Metalowe materiały inżynierskie. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2004.

- 3 Güleriyüz H., Çimenoglu H.: Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti-6Al-4V alloy. [w:] ELSEVIER. Biomaterials 25 (2004) 3325-3333.
- 4 Kaczyński J.: Tytan. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1961.
- 5 Lełątko J., Goryczka T.: Modyfikacja powierzchni stopów NiTi wykazujących pamięć kształtu. Rozdział 3.1. Warstwy tlenkowe. Wyd. Oficyna Wydawnicza Waclaw Walasek. Katowice, 2013.
- 6 Mierzwa M.: Versatile applications of titanium including the medical aspects. Management Systems in Production Engineering. Scientific and Technical Quarterly. ISSN 2299-0461. Nr 4(12) 2013. Wyd. PA NOVA S.A., Gliwice, 2013.
- 7 Przybyłowicz K.: Metaloznawstwo. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1992.

WPŁYW TERMICZNEGO UTLENIANIA NA WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIWE STOPU Ti-6Al-7Nb

Streszczenie: W niniejszej publikacji poddano analizie jedną z możliwych metod modyfikacji powierzchni stopu Ti-6Al-7Nb. Poruszono zagadnienia utleniania izotermicznego i jego wpływu na właściwości wytrzymałościowe. Dla określenia tego wpływu zbadano właściwości wytrzymałościowe samego materiału przed procesem utleniania oraz właściwości wytworzonej warstwy bezpośrednio po przeprowadzeniu utleniania.

Słowa kluczowe: Stopy tytanu, izotermiczne utlenianie, warstwy tlenkowe, właściwości wytrzymałościowe

EFFECT OF THE ISOTHERMAL OXIDATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF THE ALLOY Ti-6Al-7Nb

Abstract: In this publication, one of the possible methods of modifying the surface of the alloy Ti-6Al-7Nb was analyzed. The issues of the isothermal oxidation and its effect on mechanical properties were mentioned here. The mechanical properties before oxidation and the properties of the oxide layer were examined to determine the influence mentioned above.

Keywords: titanium alloys, isothermal oxidation, the oxide layers, mechanical properties

mgr inż. Marta ŁUCZUK

mgr inż. Marzena SZCZEPKOWSKA

Silesian University in Katowice

Department of The Computer Science And Theory About Materials

ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

e-mail: marta.luczuk@gmail.com, szczepkowska.marzena@gmail.com