

CNEA BUENOS AIRES	
SERVICIO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO
1	1974

04.74.09

CNEA-IN-12/154

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
AREA DE INVESTIGACION, DESARROLLO Y SERVICIOS

RELACION ENTRE LA CINETICA DE OXIDACION DE TITANIO Y LA MORFOLOGIA
DE LA LAMINA DELGADA DEL OXIDO FORMADO EN LA SUPERFICIE

X. LUCAS, E.A. GARCIA, G. BERANGER Y P. LACOMBE

VI Jornadas Metalúrgicas
I Jornadas Latinoamericanas
Sociedad Argentina de Metales
Buenos Aires, 20-26 de Octubre 1974

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires-Argentina
1974

CNEA-IN-12/154

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

AREA DE INVESTIGACION, DESARROLLO Y SERVICIOS

RELACION ENTRE LA CINETICA DE OXIDACION DE TITANIO Y LA MORFOLOGIA
DE LA LAMINA DELGADA DEL OXIDO FORMADO EN LA SUPERFICIE

X. LUCAS, E.A. GARCIA, G. BERANGER Y P. LACOMBE

VI Jornadas Metalúrgicas
I Jornadas Latinoamericanas
Sociedad Argentina de Metales
Buenos Aires, 20-26 de Octubre 1974

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires-Argentina
1974



RELACION ENTRE LA CINETICA DE OXIDACION DE TITANIO Y LA MORFOLOGIA DE LA LAMINA DELGADA DEL OXIDO FORMADO EN LA SUPERFICIE

X. Lucas*, E.A. García**, G. Beranger*** y P. Lacombe*

I. INTRODUCCION

El oxígeno disuelto en los metales de estructura hexagonal compacta, produce una fuerte modificación de las propiedades de estos metales, en particular sobre la resistencia a la oxidación, sobre los parámetros cristalinos y sobre las propiedades mecánicas.

Una cantidad considerable de trabajos ha sido realizada en circonio como consecuencia de su interés nuclear. Se ha tratado de generalizar este tipo de estudio al caso de los dos homólogos del circonio del grupo IV A, a saber, el titanio y el hafnio.

La elección del titanio se impuso casi naturalmente dado el interés que presenta este metal actualmente tanto en la industria química como en la aeronáutica.

La determinación del diagrama de equilibrio titanio-oxígeno ha sido objeto de numerosos trabajos (1-8). El titanio disuelve cantidades importantes de oxígeno, siendo de 34%at el límite de solubilidad en la fase α . Sin embargo, el dominio de dicha fase (0-34% atómico de oxígeno) a temperaturas inferiores a 900°C no está todavía bien estudiado, especialmente en lo que concierne a la cantidad y al tipo de fases formadas, una prueba de ello es la modificación propuesta por Kornilov (7) que establece la existencia de las fases ordenadas Ti_3O (25% atómico) y Ti_6O (14,3% atómico).

Esta zona del diagrama es particularmente importante para interpretar los resultados de oxidación de titanio. En efecto, durante la oxidación se observa la formación simultánea de una capa superficial que puede estar formada por uno o varios óxidos de titanio y una solución sólida por debajo de esta capa. Se han realizado una cantidad importante de trabajos sobre la oxidación de titanio (9-20), estudio de la cinética, identificación de óxidos formados, estructura de los mismos y puesta en evidencia de la solución sólida Ti-O. El conjunto de los resultados conocidos hasta el presente muestra que el problema es muy complejo. En lo que respecta particularmente a la cinética según Kofstad (20) se observan al menos cuatro tipos de leyes cinéticas que

* Universidad de París Sur, Centro de Orsay, Francia.

** Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.

*** Universidad Tecnológica de Compiegne, Francia.

dependen de la temperatura y de la duración del ensayo.

III. METODO EXPERIMENTAL

Las probetas utilizadas eran plaquetas de titanio Kroll de dimensiones 10x15x1 mm. El análisis químico del titanio utilizado está dado en la Tabla I.

El estado de la superficie tiene una influencia importante sobre las propiedades fisicoquímicas de los metales, por esta razón en una primera etapa se estudiaron diferentes tipos de pulido (mecánico, químico y electrolítico) determinando cada vez las concentraciones superficiales en elementos livianos tales como O, C, N y F con el objeto de seleccionar el mejor pulido superficial que además produzca contaminación mínima.

La determinación directa de la concentración superficial de los elementos antes mencionados, se realizó mediante la técnica de reacciones nucleares puesta a punto por G. Amsel (21, 22) y sus colaboradores (Groupe de Physique des Solides de l'E. N. S. Paris). En este caso en particular, las reacciones nucleares utilizadas fueron: $O^{16}(d,p)O^{17*}$, $N^{14}(d,\alpha)C^{12*}$ ó $N^{14}(d,\alpha)C^{12}$, $F^{19}(d,\alpha)O^{17*}$ ó $F^{19}(d,\alpha)O^{17}$ y $C^{12}(d,p)C^{13}$. Entre 17 diferentes tipos de pulido, el de menor contaminación y mejor estado superficial, Fig. I, corresponde al pulido electrolítico: 70 ml HF, 40 ml SO_4H_2 y 100 ml de ácido láctico a una temperatura de $-5^{\circ}C$ durante 10 minutos sometido a agitación con una diferencia de potencial de 15 voltios y $0,2 A/cm^2$ (23).

Dos tipos de balanza fueron utilizadas. Una tipo MacBain que permite determinar la cinética de oxidación en forma discontinua y otra marca Setaram de registro continuo, todos los ensayos han sido realizados a una atmósfera de presión de oxígeno puro.

Una observación sistemática de todos los óxidos formados durante el proceso de oxidación fue realizada con un microscopio electrónico a barrido marca Cameca MEB07.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los ensayos de oxidación realizados entre $650^{\circ}C$ y $850^{\circ}C$ bajo presión atmosférica de oxígeno puro, Fig. II, con la ayuda de una termobalanza tipo MacBain, muestran dos tipos de leyes cinéticas. Por debajo de $3 mg/cm^2$ son de tipo parabólico (proporcionales a \sqrt{t}) mientras que para valores superiores a $3 mg/cm^2$ se transforman en lineal. Estos resultados coinciden con los de otros autores. Por el contrario, las observaciones realizadas con la balanza Setaram (registro continuo) permite realizar un análisis detallado de toda la cinética. La cinética continua obtenida graficada en función de \sqrt{t} , Fig. III, muestra que tanto la parte parabólica como la parte lineal están compuestas por una serie de pequeñas parábolas, 20 aproximadamente, razón por la cual las dos grandes zonas antes denominadas parabólica y lineal serán llamadas pseudo parabólicas y pseudo lineal. Con el objeto de observar como varía

la constante k de cada una de estas pequeñas parábolas ($(\Delta m/s)^2 = kt$) es conveniente graficar la derivada del aumento de peso por unidad de superficie con respecto a la raíz cuadrada del tiempo, Fig. IV, $k \simeq (1,4 \text{ mg/cm}^2 \text{ seg}^{\frac{1}{2}})^2$ para todas las pequeñas parábolas correspondientes a la zona pseudo parabólica. En la zona pseudo lineal la \sqrt{k} aumenta linealmente con la \sqrt{t} . El incremento de masa correspondiente a cada pequeña parábola permanece constante durante toda la cinética y tiene el valor de $0,4 \text{ mg/cm}^2$.

Con el objeto de explicar la cinética particular de titanio se realizó un estudio morfológico y estructural de las capas de óxido formado.

Para ensayos de oxidación de corta duración, por ejemplo para duraciones inferiores a una hora de 836°C , el óxido es de color gris, para tiempos mayores el óxido cambia a blanco amarillento y no cambia más, para los tiempos y temperaturas consideradas en este trabajo. Es muy fácil despegar esta capa de óxido exterior, de ahora en más será llamado óxido blanco y observar que la probeta se encuentra cubierta por otra capa de óxido de color negro que es muy adherente al substracto metálico y que será llamada óxido negro. Es posible disolver el metal por un ataque en una solución de bromo en el acetato de etilo (23) y observar la superficie del óxido negro adherente al metal.

La observación de la superficie exterior del óxido blanco muestra figuras de crecimiento, Fig. V, que tienen diferente dirección de crecimiento dependiendo de la orientación de los granos superficiales de titanio con respecto a la superficie de la probeta. Estas figuras de crecimiento de aproximadamente 3μ son debidas a la difusión de titanio en el dióxido de titanio desde el metal hacia la interfase gas-óxido (24). La Fig. VI muestra el aspecto exterior que presenta toda la superficie oxidada de un monocristal.

La superficie interior del óxido blanco, Fig. VII, presenta un aspecto muy diferente al de la superficie exterior. El tamaño de grano de los cristalitos fue estimado en $0,3 \mu$.

La superficie exterior del óxido negro, es una réplica de la superficie interior del óxido blanco a la cual estaba adherida, tanto en tamaño de grano como en morfología. La superficie interior del óxido negro fuertemente adherida al metal, disuelto por la solución de bromo, Fig. VIII, muestra fisuras y desniveles a lo largo de los bordes de grano del metal al cual estaba pegada. La zona interior a estos bordes de grano presentan fisuras que tienen una dirección definida en cada grano, Fig. IX.

Con el objeto de determinar la influencia de la temperatura sobre las figuras de crecimiento formadas en la superficie exterior del óxido blanco, se realizaron oxidaciones a 834°C , 772°C y 500°C , Fig. X a, b y c, respectivamente. Todas estas oxidaciones se realizaron con la superficie inicial de titanio pulida con papel 600. A 834°C y a 772°C se forman figuras de crecimiento destruyendo la morfología exterior del metal pulido con papel, difusión preponderante de titanio hacia la interfase gas-óxido, mientras que a 500°C la capa de óxido se ha desarrollado conservando en su superficie las marcas de pulido, a esta temperatura la difusión de oxígeno hacia la interfase óxido-metal es el

mecanismo controlante. Esta temperatura de transición fue evaluada inicialmente por Kofstad (20) en 900°C. De esta observación se infiere que debe estar alrededor de los 700°C.

Observaciones transversales de la capa de óxido blanco, Fig. XI, muestran que ésta, a su vez, está formada por capas de espesor aproximadamente constante. Es interesante notar que la cantidad de estas capas coincide con la cantidad de pequeñas parábolas determinadas durante la cinética, resultado éste que justifica la existencia de las pequeñas parábolas y la razón por la cual a cada una le correspondía un aumento de masa constante de 0,4 mg/cm².

Las diferentes partes de la capa de óxido han sido examinadas por difracción de rayos X y electrónica en reflexión y transmisión respectivamente. La capa de óxido blanco está formada en su totalidad por TiO₂, tipo rutilo. La capa negra está compuesta de TiO₂ rutilo y de subóxidos TiO y Ti₂O₃; algunas rayas de difracción han sido atribuidas a TiO₂ de estructura anatasa. Los ensayos de difracción electrónica en reflexión muestran que la parte externa de la capa negra está enteramente constituida por la fase rutilo, de composición subestequiométrica debido a su color negro, es decir TiO_{2-x}. El contaje realizado en la microsonda electrónica sobre un corte diagonal en la capa negra mostró que la sucesión de óxidos de la superficie externa a la interna son TiO_{2-x}, Ti₂O₃ y TiO. Además, ensayos comparativos de contaje con cálculos de concentración sobre la fase rutilo del óxido blanco y del óxido negro, han revelado un porcentaje de titanio superior en el segundo caso en relación al primero. Esto estará igualmente en favor de la existencia de rutilo no estequiométrico TiO_{2-x}. El apartamiento de la estequiometría sería del orden de 1 a 2%. Es necesario señalar que el apartamiento de la estequiometría en el TiO₂ publicado por otros autores es muy pequeño, según Kofstad no se conoce bien todavía (25).

IV. CONCLUSIONES

La ley cinética de oxidación determinada con la ayuda de ensayos termogravimétricos presenta dos regímenes sucesivos, salvo un corto período al comienzo de la oxidación durante la cual las condiciones de presión y temperatura están muy mal definidas, debido a los inconvenientes inherentes a todo ensayo de oxidación. Después de este período inicial se distinguen sucesivamente:

- un régimen pseudo parabólico que, de acuerdo a la teoría de Wagner indicaría que el fenómeno está controlado por la difusión de iones a través de la capa de óxido.

- un régimen pseudo lineal que se produce después de una neta aceleración de la oxidación. Esta transición entre las leyes parabólica y lineal aparecen más rápido cuando más alta es la temperatura de oxidación; ella se produce sensiblemente para el mismo aumento de peso por unidad de superficie. Estos resultados están de acuerdo con los publicados anteriormente por otros autores, especialmente por Kofstad (20). Sin embargo,

ensayos complementarios realizados con una termobalanza de gran sensibilidad han revelado que estas dos leyes precedentes están, en efecto, constituidas de una sucesión de cortas leyes parabólicas. El aumento de peso correspondiente a cada una de estas leyes parabólicas es sensiblemente constante (del orden de $0,4 \text{ mg/cm}^2$). Este resultado importante sugiere la formación repetida de capas de óxido bajo la forma de estratos paralelos. El crecimiento de cada una de estas capas elementales está controlada por difusión iónica. Con el propósito de confirmar la hipótesis relativa a la formación sucesiva de capas paralelas de óxido y de completar la interpretación relativa a la cinética, se realizó un estudio metalográfico de la capa de óxido por microscopía óptica, microscopía electrónica a barrido y difracción de rayos X y de electrones. Estos ensayos han confirmado que el óxido está constituido por una serie de estratos paralelos de espesor sensiblemente constante. El óxido estratificado es de color blanco-amarillento, compuesto de TiO_2 de estructura rutilo. Además de estas diferentes capas paralelas se observa sobre la superficie de metal, y muy adherente a ésta una delgada capa de óxido de aproximadamente un micrón de espesor de color negro. Esta capa delgada está constituida de los óxidos TiO , Ti_2O_3 y del óxido subestequiométrico TiO_{2-x} de estructura rutilo.

El óxido obtenido para temperaturas iguales o superiores a 700°C presenta en su superficie figuras de crecimiento. Ensayos complementarios realizados sobre probetas mono y policristalinas han mostrado que la forma y la orientación de esas figuras dependen fuertemente de la orientación del metal subyacente. Estas figuras de crecimiento se vuelven a encontrar sobre cada superficie externa de cada extracto elemental de óxido. Esto estaría en favor de un mecanismo repetido de crecimiento de óxido. Contrariamente, el óxido obtenido en oxidaciones a más bajas temperaturas (500 a 600°C) no presentan dichas figuras de crecimiento. Estos resultados pueden aportar elementos de información relativos a la naturaleza de los iones que difunden en la capa de óxido. En efecto, por analogía con lo que pasa en la oxidación de metales controlada por difusión catiónica y para las cuales se observan figuras de crecimiento, es posible pensar que la oxidación de titanio a altas temperaturas sería controlada por la difusión de iones titanio y el crecimiento del óxido se efectuaría a la interfase óxido-oxígeno; mientras que a baja temperatura la oxidación del titanio se efectuaría en la interfase metal-óxido como consecuencia de ser la difusión de oxígeno en el óxido el proceso más rápido, lo que explicaría la ausencia de las figuras de crecimiento.

BIBLIOGRAFIA

1. BUMPS, E.S., KESLER, H.D. y HANSEN, M. Trans. of the ASM, vol.45, 1953, p.1008.
2. SCHOFIELD, T.H. y BACON, A.E., J.Inst.of Metals, vol.84, 1955, p.47.
3. ANDERSSON, S., COLLEN, B., KUYLENSTIERNA y MAGNELLI, A., Acta Chem.Scand., vol.11, 1957, p.1641.
4. ANDERSSON, S., COLLEN, B., KRUISE, G., KUYLENSTIERNA, U., MAGNELLI, A., PESTMALIS, H. y ASBRINK, S., Acta Chem.Scand., vol.11, 1957, p.1653.
5. HOLMBERG, B., Acta Chem. Scand., vol.16, 1962, p.1245.
6. WAHLBECK, P.G., y GILLES, P.W., J.American Ceramic Soc., col.49, 1966, p.180.
7. KORNILOV, I.I., The Science, Technology and Application of Titanium, Pergamon Press (1970) p.407.
8. SIMONS, G.W. y SCHEIBNER, E.J., J.of Materials, vol. 5, 1970, p.933.
9. JENKINS, A.E., J.of the Inst.of Metals, vol.82, 1953, p.213.
10. SIMNAD, M, SPILNERS, A. y KATZ, O., Trans.AIME, vol.7, 1955, p.645.
11. KOFSTAD, P., HAUFFE, K. y KJOLLESDAL, H., Acta Chem.Scand.,vol 12, 1958, p.239.
12. HURLEN, T., J.of the Inst.of Metals, vol.89, 1960, p.128.
13. STRINGER, J., Acta Met. vol.8, 1960, p.758.
14. STRINGER, J., Acta Met., vol.8, 1960, p.810.
15. KOFSTAD, P., ANDERSSON, P.B. y KRUDTAA, O.J., J.Less-Common Metals, vol.3, 1961, p.89.
16. ROSA, C.J., Met. Trans., vol.1, 1970, p. 2517.
17. D'YACHKOV, V.I. y TIKHOMIROV, V.I., Fiz.Metal.Metalloved, vol.30, 1970, p.99.
18. AZZOPARDI, M., GALERIE, A. y BESSON, J., C.R. Acad.Sc.Paris, vol. 274, 1972, serie C, p.181.
19. COM-NOUGUE, J., Tesis, Paris 1972.
20. KOFSTAD, P., High-Temp. Oxyd. of Metals, John Wiley, 1966.
21. AMSEL, G., y SAMUEL, D., Anal.Chem., vol.39, 1967, p.1689.
22. AMSEL, G. y SAMUEL, D., Phys.Chem., vol.23, 1962, 1707.
23. GARCIA, E.A., Tesis, Paris, 1974.
24. GARCIA, E.A., LUCAS, X., BERANGER, G. y LACOMBE, P., C.R.Acad.Sc. Paris, vol.278, 1974, serie C, p.837.
25. KOFSTAD, P., Non-stoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxydes, John. Wiley, 1972.

TABLA I
ANALISIS DEL TITANIO UTILIZADO

Elemento	p.p.m.
O	930
Fe	650
N	150
H	50
C	170
Si	250

LEYENDAS DE LAS FIGURAS

- Fig. I Aspecto micrográfico de la superficie de la probeta luego de efectuado el pulido electrofónico.
- Fig. II Cinética de oxidación de titanio obtenida con una termobalanza tipo MacBain (registro discontinuo).
- Fig. III Cinética de oxidación de titanio obtenida con una termobalanza Setaram (registro continuo).
- Fig. IV Cinética de oxidación de la Fig. III donde se ha representado la derivada del aumento de masa por unidad de superficie con respecto a la raíz cuadrada del tiempo en función de la raíz cuadrada del tiempo.
- Fig. V Superficie externa del óxido blanco de una probeta de titanio recocida en vacío durante dos horas a 850°C y oxidada durante 60 horas a 800°C.
- Fig. VI Superficie externa del óxido blanco de una probeta monocristalina de titanio oxidada durante 65 horas a 836°C.
- Fig. VII Superficie interna del óxido blanco de una probeta de titanio recocida durante 2 horas a 850°C y oxidada durante 20 horas a 850°C.
- Fig. VIII Superficie interna del óxido negro de una probeta de titanio recocida durante 2 horas a 850°C y oxidada 20 horas a 850°C.
- Fig. IX Detalle de la Fig. VIII donde se pueden observar las fisuras con una dirección definida dentro de cada grano de óxido.
- Fig. X Superficie externa del óxido blanco de una probeta oxidada.
a) durante 80 horas a 834°C.
b) durante 32 horas a 772°C.
c) durante 20 horas a 500°C.
- Fig. XI Corte transversal de una capa de óxido blanco.

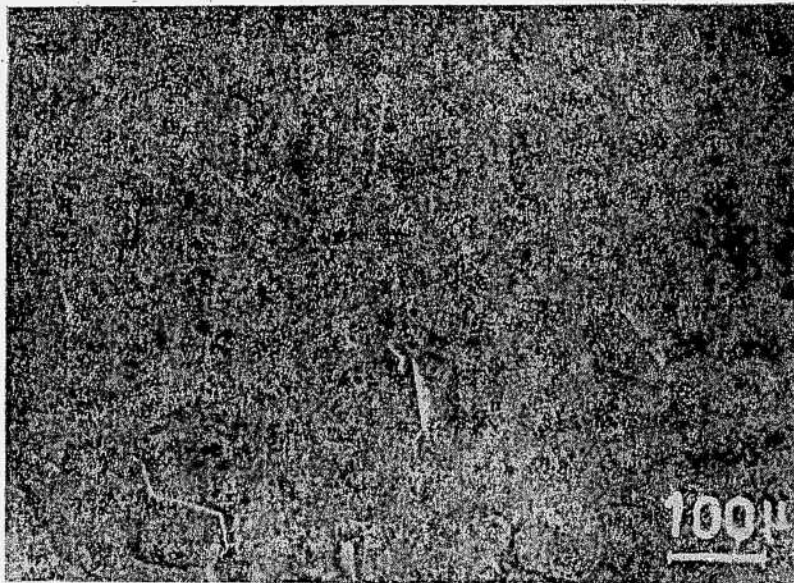


Figura I

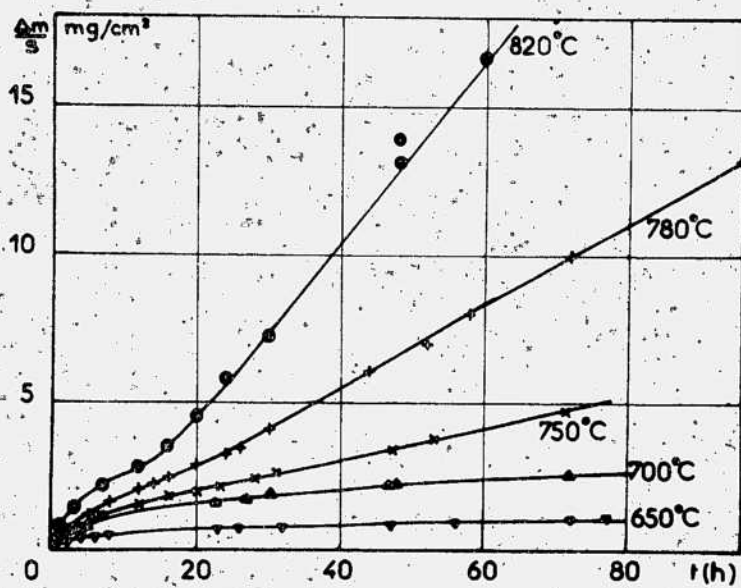


Figura II

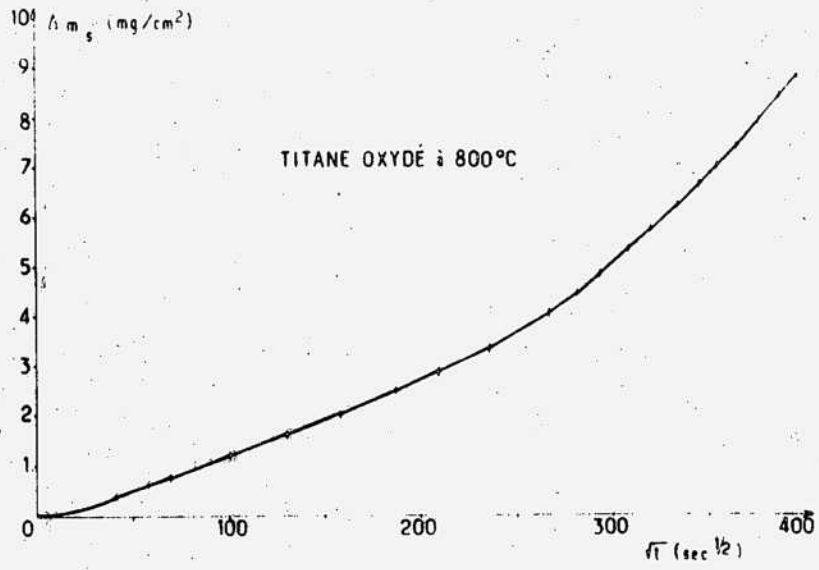


Figura III

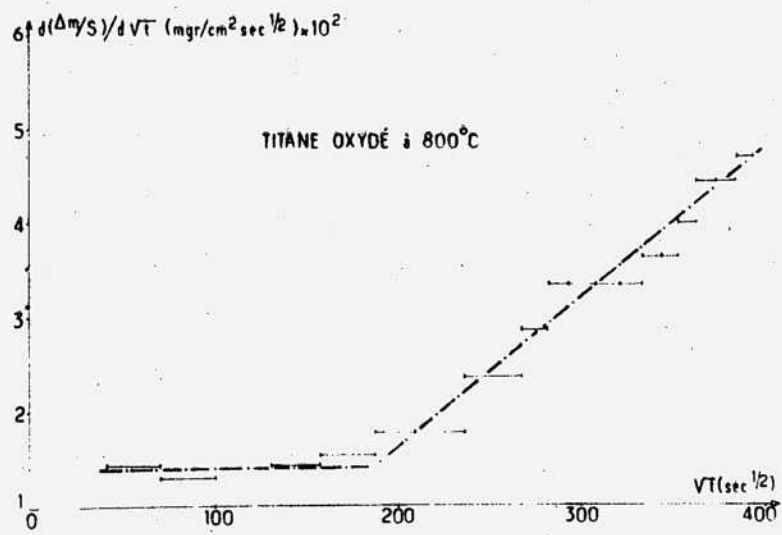


Figura IV

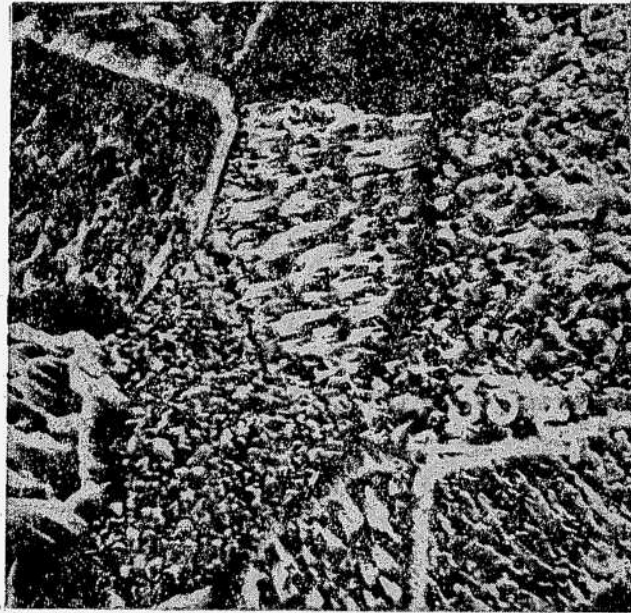


Figura V

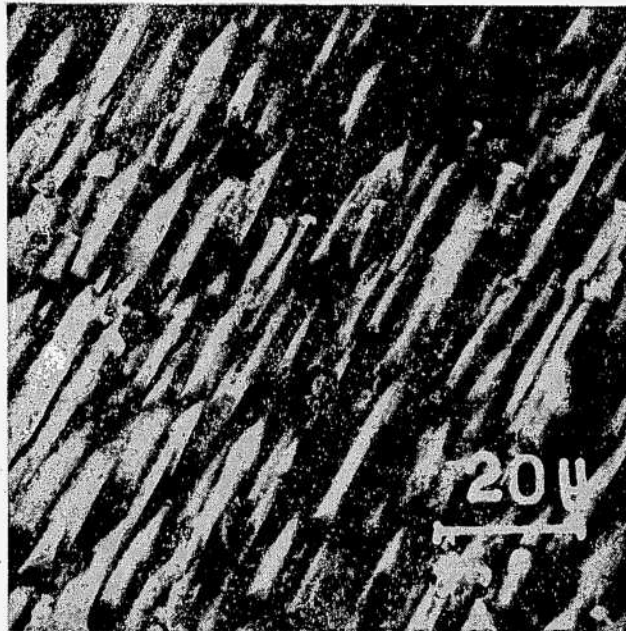


Figura VI

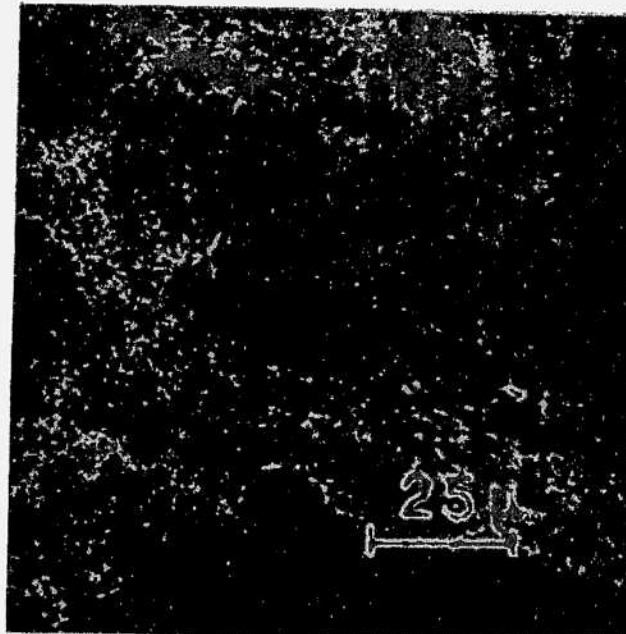


Figura VII

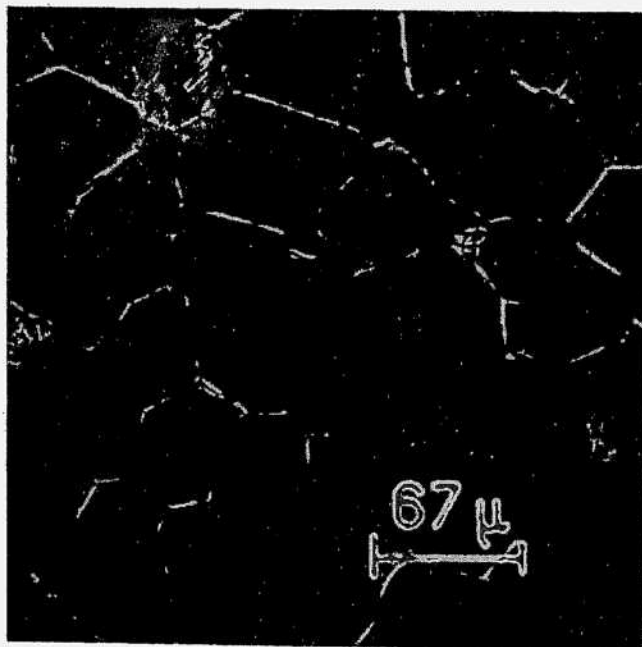


Figura VIII

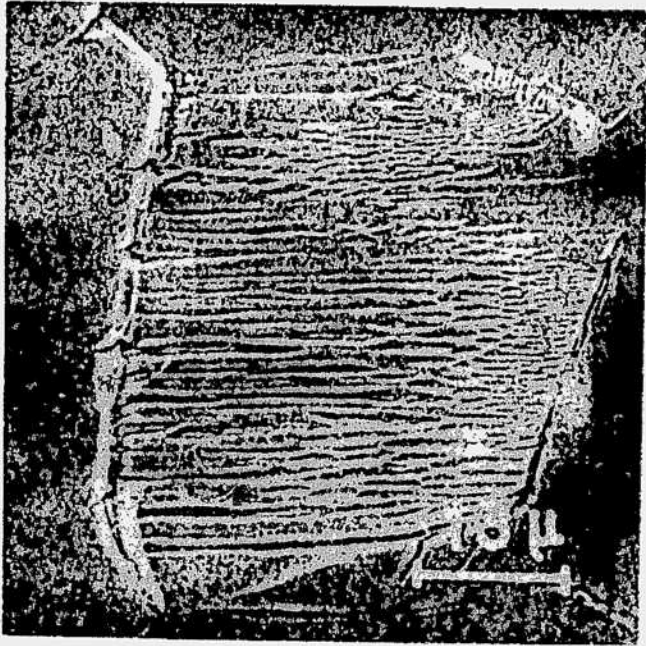


Figura IX

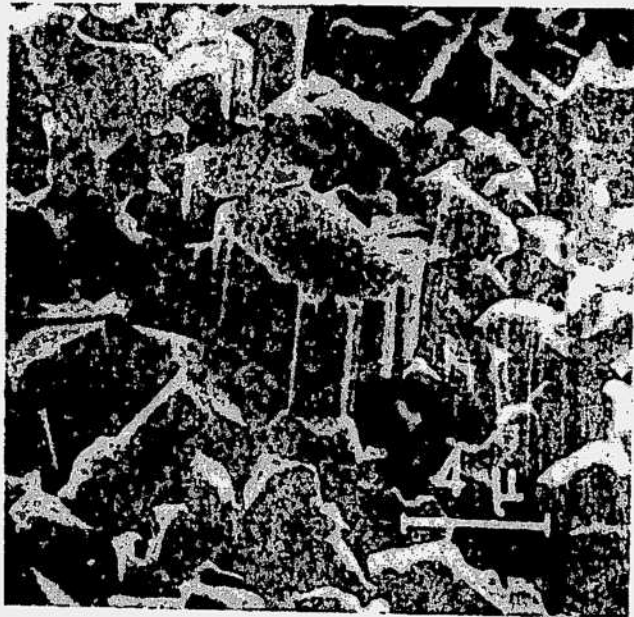


Figura X a



Figura X b

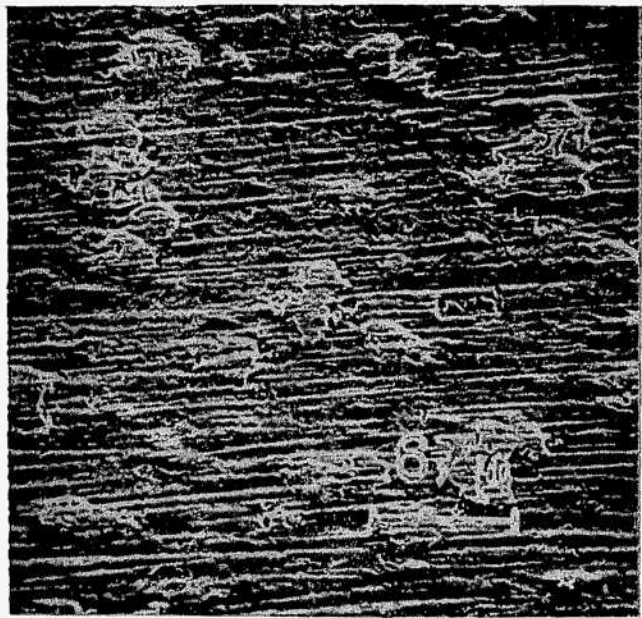


Figura X c

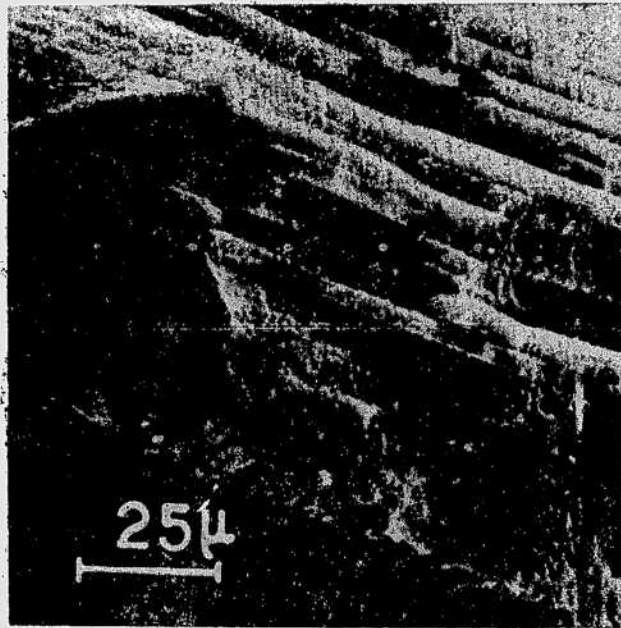


Figura XI