

01.74.18

CNEA - IN - 9/151

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

AREA DE INVESTIGACION, DESARROLLO Y SERVICIOS
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

INFLUENCIA DE LA CURVATURA SUPERFICIAL SOBRE LA
ESTRUCTURA ESTRATIFICADA DEL TiO_2 , OBTENIDO
DURANTE LA OXIDACION A ALTA TEMPERATURA

Y.R. Simkin, C.A. Andreone, E.A. García

VI JORNADAS METALURGICAS
I JORNADAS LATINOAMERICANAS
SOCIEDAD ARGENTINA DE METALES
BUENOS AIRES, 20-26 OCTUBRE 1974

Buenos Aires - Argentina

1974

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

AREA DE INVESTIGACION, DESARROLLO Y SERVICIOS
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

INFLUENCIA DE LA CURVATURA SUPERFICIAL SOBRE LA
ESTRUCTURA ESTRATIFICADA DEL TiO_2 , OBTENIDO
DURANTE LA OXIDACION A ALTA TEMPERATURA

Y.R. Simkin, C.A. Andreone, E.A. García

VI JORNADAS METALURGICAS
I JORNADAS LATINOAMERICANAS
SOCIEDAD ARGENTINA DE METALES
BUENOS AIRES, 20-26 OCTUBRE 1974

Buenos Aires - Argentina

1974

INFLUENCIA DE LA CURVATURA SUPERFICIAL SOBRE LA
ESTRUCTURA ESTRATIFICADA DEL TiO_2 , OBTENIDO
DURANTE LA OXIDACION A ALTA TEMPERATURA

Y.R. Simkin, C.A. Andreone, E.A. Garcia

INTRODUCCION

Hace dos décadas se comenzó a estudiar sistemáticamente la oxidación del titanio. Esta investigación se ha intensificado en los últimos cinco años como consecuencia del interés particular que suscita este metal, tanto en la industria química como en la aeronáutica.

Recientemente se ha podido establecer (1-3) que el mecanismo que controla el crecimiento de la capa de óxido durante el proceso de oxidación, a presión atmosférica de oxígeno puro y a temperaturas cercanas a los 800°C , es la difusión de iones titanio de la interfase gas-metal hacia la interfase óxido-gas, produciéndose en ésta última figuras de crecimiento. Este mecanismo determina que el espesor de cada capa de óxido aumente en forma parabólica y además permite la difusión del oxígeno en el titanio subyacente.

Es sabido que los parámetros cristalinos del titanio aumentan con la concentración de oxígeno (4), registrándose un máximo del parámetro a a 25.9% atómico.

Al ser expuesto el titanio en atmósfera de oxígeno, a 800°C , éste difundirá, de acuerdo al diagrama de equilibrio en la fase α presentando un perfil de concentración entre 0 y 34% atómico.

Al lograrse la concentración de 25.9% atómico, a una profundidad crítica x_c de la superficie del metal, se originarán tensiones internas, causales de una fisura paralela a la misma. Como consecuencia de ello, se produciría el desprendimiento del metal de espesor x_c , juntamente con el óxido adherido al mismo hasta ese momento.

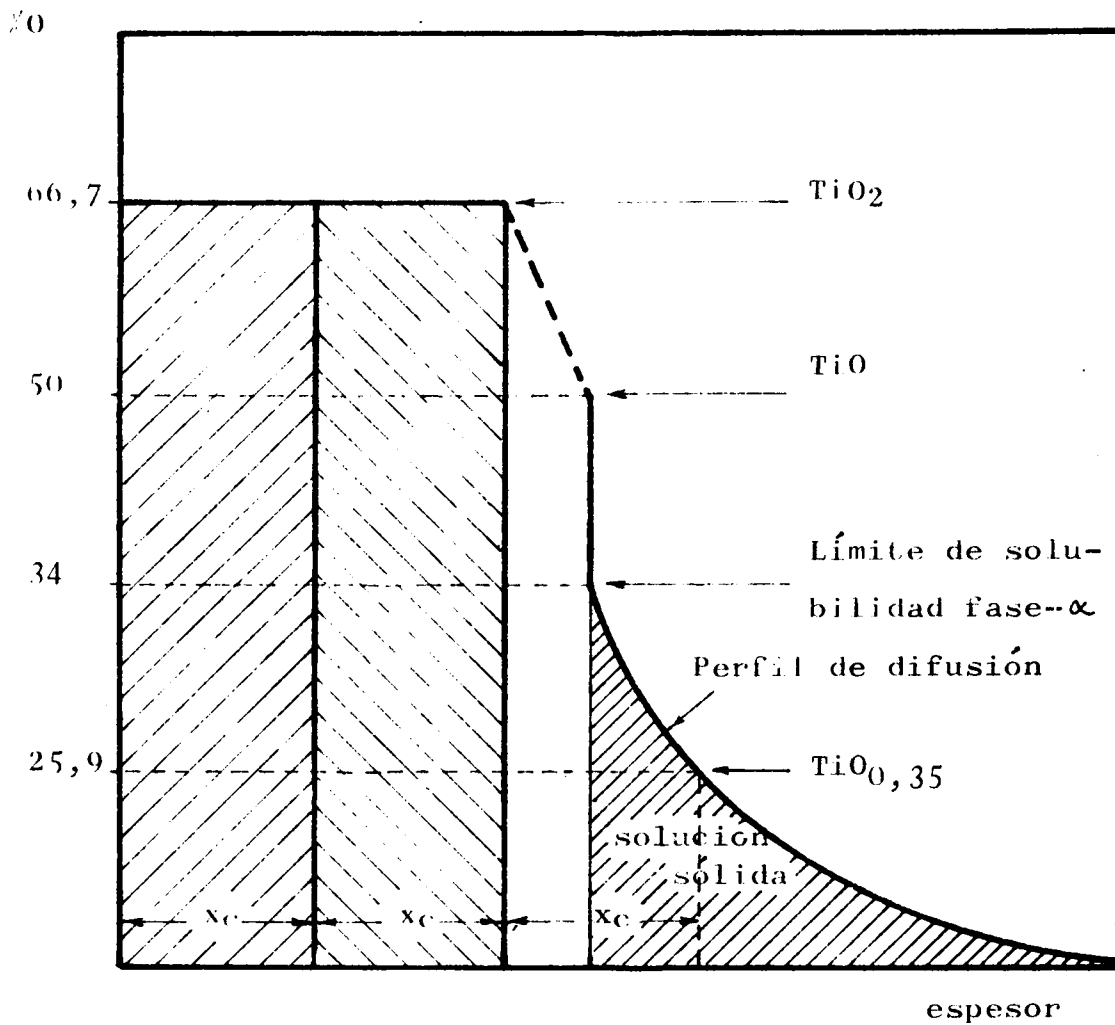


Figura 1

En la Fig. 1 se ha esquematizado el proceso: se muestran dos estratos de TiO_2 formados y desprendidos del metal, mientras un tercer estrato ha comenzado a formarse y pueden distinguirse, además, una primera zona subyacente a la superficie del metal, con concentraciones de oxígeno superiores a la de la solución sólida α y una segunda zona de solución sólida que va de la composición máxima del 34.0% hasta el 25.9% atómico; donde se produciría la fisura por tensiones internas, formándose así una nueva capa, que se enriquecería en oxígeno hasta la relación estequiométrica TiO_2 , al quedar aislada del metal.

Este mecanismo propuesto inicialmente por Kosfstad (5) fué retomado recientemente (2) para explicar la sucesión de estratos paralelos observados en el óxido de titanio.

Es evidente que la curvatura de la superficie debe jugar un papel importante, si el mecanismo propuesto es válido, debido a que el radio de curvatura de la misma determinará si las tensiones internas son relajadas o acentuadas, con lo cual la profundidad x_c , o lo que es lo mismo, el espesor de cada subcapa de óxido deberá ser una función del radio.

El propósito del presente trabajo es aportar evidencias que confirmen el citado mecanismo estudiando oxidaciones de placas y alambres de distintos diámetros.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizó placa y alambre de titanio de 99.88% de pureza.

El metal, previamente a la oxidación, fué recocido a 830°C , en un vacío de 10^{-6} Torr durante 2 h y luego pulido electrolíticamente (3).

Las experiencias de oxidación fueron realizadas a una temperatura de 800°C y a 1 atm de presión de oxígeno puro.

El espesor de la placa utilizada fué de 0.133 cm y el diámetro original del alambre de 0.15 cm. A partir de este diámetro se obtuvieron otros inferiores, hasta el de 0.045 cm.

Con el objeto de comparar el espesor de la capa de óxido formado y asegurar que el perfil de concentración del oxígeno en el titanio α pudiera ser considerado semejante e independiente del radio de curvatura de las probetas, fué preciso determinar cuidadosamente el tiempo de oxidación.

La condición de igualdad del perfil de difusión ha sido impuesta con el propósito de no introducir otra variable en la experiencia. Si los perfiles de concentración fuesen distintos no se podría establecer si la diferencia en x_c sería debida al cambio en el radio de curvatura o a variaciones de la tensión interna debida al cambio de perfil.

Estimación del tiempo de oxidación: La solución de la ecuación para un medio semi-infinito, superficie plana (radio de curvatura infinito) es:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (1)$$

donde C_0 es la concentración inicial de oxígeno y C_1 es la concentración en la superficie (en este caso interfase metal-óxido) que se mantiene constante para todo tiempo (t).

La solución para un alambre de radio $\underline{a}$, es:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_1(\alpha_n a)} e^{-D \alpha_n^2 t} \quad (2)$$

donde C_0 y C_1 tienen igual significado que en (1). $\alpha_n = \beta_n/a$ definidos por $J_0(\beta_n) = 0$.

Para ambas ecuaciones D es el coeficiente de difusión y t el tiempo de la experiencia.

Es necesario encontrar una aproximación de (2) equivalente a (1) en las condiciones experimentales más desfavorables: a (mínimo) $= a_1 = 0.025$ cm y D (800°C) $= 3.2 \times 10^{-11}$ cm²/seg. (según (2)).

Para t pequeño y $\frac{r}{a} \approx 1$ la ecuación (2) puede escribirse según (6) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = & \left(\frac{a}{r}\right)^{1/2} \operatorname{erfc} \frac{a-r}{2\sqrt{Dt}} + \frac{(a-r)(Dt a)^{1/2}}{4 a r^{3/2}} i \operatorname{erfc} \frac{a-r}{2\sqrt{Dt}} + \\ & + \frac{(9a^2 - 7r^2 - 2ar) Dt}{32 a^{3/2} r^{5/2}} i \operatorname{erfc} \frac{a-r}{2\sqrt{Dt}} + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Por otra parte se comprobó que en una oxidación de 40 hs se obtenía una capa de óxido posible de manipular y observar convenientemente en un microscopio de barrido, tanto en el caso de la placa como en el del alambre. Este hecho determina una duración mínima de la experiencia.

Bajo estas condiciones, la ecuación (3) puede ser aproximada por la siguiente:

$$\frac{C - C_o}{C_1 - C_o} = \left(\frac{a}{r}\right)^{1/2} \operatorname{erfc} \frac{a-r}{2\sqrt{Dt}} \quad (4)$$

Para estimar los términos que no se han tomado en cuenta, se consideró el valor de r tal que $(a-r) = 2\sqrt{Dt}$. La ecuación (3) así calculada para el caso más desfavorable: $a_1 = 0.025$ cm resulta:

$$\frac{C - C_o}{C_1 - C_o} = 1.098 \left[0.157299 + 2.236 \times 10^{-4} + 1.2145 \times 10^{-5} \right] \quad (5)$$

lo que demuestra que la ecuación (4) es una buena aproximación y dado $(a_1/r)^{1/2} = 1.098$ se puede escribir

$$\frac{C - C_o}{C_1 - C_o} = \operatorname{erfc} \frac{q}{2\sqrt{Dt}} \quad (6)$$

donde $q = a-r$, es la distancia desde la interfase, tomada en la dirección radial.

La ecuación (6) para el alambre es igual, bajo las condiciones señaladas en la ecuación (1), correspondiente a una superficie plana. De esta forma el tiempo mínimo de 40 hs resulta ser suficientemente pequeño como para que las ecuaciones (1) y (2) sean consideradas equivalentes.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las capas de óxido formadas, en una serie de sucesivas experiencias de oxidación a 800°C durante 40 hs., fueron despegadas mecánicamente del metal y montadas, en forma adecuada,

para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido.

De esta manera fué posible fotografiar la sección transversal de la capa de TiO_2 , para las diferentes superficies de titanio con radio de curvatura especificadas.

Las figuras 3, 4 y 5 corresponden a alambres de diámetros progresivos, mientras que la figura 6 fué obtenida para la capa de óxido de la placa. La parte superior de las mismas corresponden a la superficie externa del óxido y la inferior a la superficie interna, contigua al metal.

De las fotografías se puede obtener el ancho total de cada capa así como también el número y espesor de cada estrato. Debe advertirse que, a consecuencia de un proceso de recristalización en las capas de TiO_2 formadas, se hace a veces dificultoso observar la separación entre diferentes subcapas, siendo ésto mucho más marcado en aquellas subyacentes a la superficie externa del óxido, por ser las primeras en formarse y, por lo tanto, permanecen mayor tiempo a temperatura.

Efectuadas las mediciones se han agrupado los resultados en la Tabla I.

TABLA I

Oxidación realizadas a 800°C durante 40 horas				
Radio de curvatura (cm)	Espesor de la capa de TiO_2 (μ)	Número de subcapas	Espesor x_c de cada subcapa (μ)	Figura N°
0.025	19.0	2.5	7.6	3
0.037	21.0	4	5.25	4
0.066	34.5	8	4.3	5
∞	42.0	21	2.0	6

Con el objeto de aportar mayores evidencias sobre la influencia de la curvatura superficial en la cinética de oxidación del titanio, se montaron, en forma independiente, dos experiencias por gravimetría en las mismas condiciones de oxidación.

Para ello se pesó una placa y un alambre de 1.32 mm de diámetro (radio 0.066) antes y después de una oxidación a 800°C durante 40 hs.

Las relaciones de incremento de masa por unidad de superficie fueron las siguientes:

$$\left(\frac{\Delta m}{s} \right)_{\text{cilindro}} = 6.0 \text{ mgr/cm}^2$$

$$\left(\frac{\Delta m}{s} \right)_{\text{placa}} = 6.7 \text{ mgr/cm}^2$$

Estos resultados muestran una diferencia en la oxidación del alambre y la placa que presenta acuerdo con las obtenidas por medidas de espesor de capas en las dos últimas filas de la Tabla I.

CONCLUSIONES

De los resultados ordenados en la Tabla I es evidente que el radio de curvatura de la superficie de oxidación modifica el espesor total de la capa de óxido, así como también el número de subcapas que la constituyen.

Para explicar este fenómeno se ha supuesto que el mecanismo que controla la oxidación es el mismo tanto en la placa como en el alambre, en lo que se refiere al desplazamiento de la interfase metal-óxido. Mientras que la profundidad x_c

a la cual las tensiones internas antes mencionadas producen la fisura y formación de una subcapa, dependen del radio de curvatura. Una disminución del radio de curvatura determina un aumento en el espesor de cada subcapa, es decir un aumento de x_c , según se puede observar en la Tabla I, también produce una disminución del número de estratos para tiempos iguales de oxidación.

Esto confirma la hipótesis mencionada anteriormente sobre la no modificación del mecanismo de control de cada estrato que, según un trabajo previo (2), responde a una ley parabólica.

La figura 2 esquematiza la formación de subcapas para la placa y el cilindro, donde la ley de crecimiento $\frac{\Delta m}{s} : \sqrt{kt}$ es la misma en ambos casos.

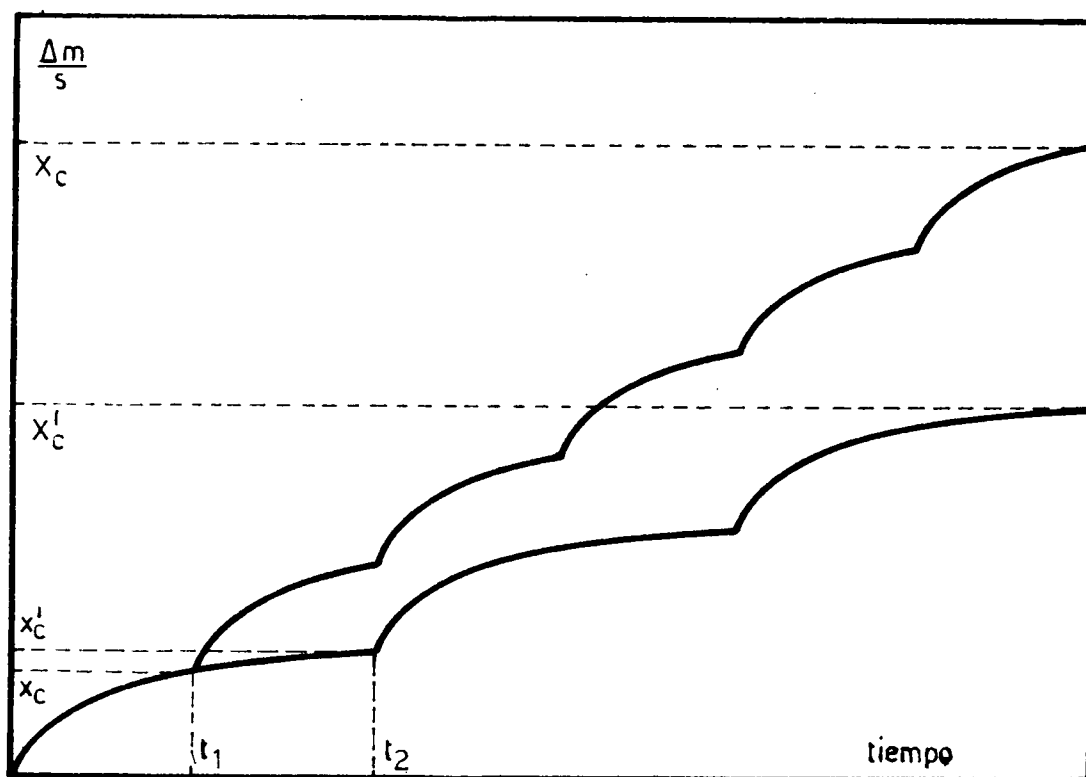


Figura 2

A un tiempo t_1 las tensiones generadas en la placa, por el incremento del parámetro cristalino, son suficientes para producir la rotura de la capa superficial, mientras que en el cilindro, al relajarse en mayor medida las tensiones creadas, la cinética de difusión continúa hasta un tiempo posterior t_2 . En la placa, con un espesor menor x_c del primer estrato, se reiniciará al tiempo t_1 la formación de una segunda subcapa, mientras que en el cilindro la primer subcapa formada tendrá un espesor mayor x'_c cuando se alcance el tiempo t_2 en que recomienza la formación de la segunda subcapa.

Como resultado final, luego de un tiempo determinado de oxidación, se obtendrá un espesor mayor de la capa total de óxido X_c de la placa respecto a la X'_c del cilindro, teniendo éste último un número menor de cinéticas parabólicas, cada una de mayor duración: es decir, un número menor de subcapas de mayor espesor.

AGRADECIMIENTOS

Al Servicio de Microscopía Electrónica por Barrido (CONICET) y a los Sres. Natalio De Vincenzo y Guillermo Garbino por su valiosa colaboración en la obtención de las microfotografías del presente trabajo.

Al Laboratorio de Metalurgia de la Universidad de Orsay, Francia, por habernos facilitado la placa y el alambre de Titanio.



Figura 3



Figura 4

Cortes transversales de TiO_2 obtenidos de la oxidación de alambre de titanio puro, durante 40 hs a 800°C .

Figura 3: Radio de curvatura $r = 0.025$ cm

Figura 4: Radio de curvatura $r = 0.037$ cm

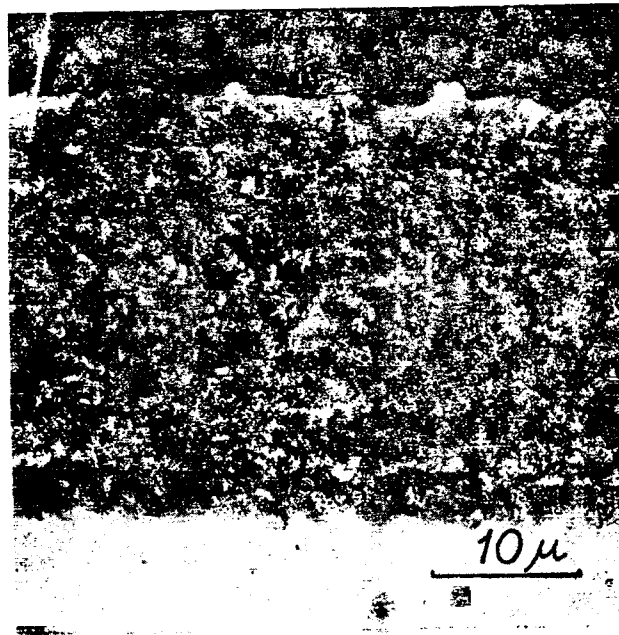


Figura 5



Figura 6

Cortes transversales de TiO_2 obtenidos de la oxidación de alambre y placa de titanio puro, durante 40 hs a 800

Figura 5: Radio de curvatura $r = 0.066$ cm

Figura 6: Radio de curvatura $r = \infty$ (placa)

BIBLIOGRAFIA

- 1) E.A. GARCIA, Y. LUCAS, G. BÉRANGER y P. LACOMBE -
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 278, Serie C-1974, p. 837-840.
- 2) E.A. GARCIA - Tesis. Paris 1974.
- 3) Y. LUCAS, E.A. GARCIA, G. BÉRANGER y P. LACOMBE -
II Jornadas Metalúrgicas S.A.M. Bs.As. Arg. 1974.
- 4) S. ANDERSSON, B. COLLEN, U. KUYLENSTIERNA y A. MAGNELI-
Acta Chem. Scand. Vol. 11, 1957, p. 1653.
- 5) P. KOFSTAD, P.B. ANDERSON and O. KRUDTAA - J. Less -
Common Metals, 3 (1961), p. 89.
- 6) J. CRANCK - The Mathematics of Diffusion, Oxford, 1957.

