



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

**Grau en Enginyeria Mecànica**

**COMPORTAMENT A ALTA TEMPERATURA D'ALIIATGES DE  
TITANI PER APLICACIONS EN EL SECTOR AEROESPACIAL**



**Memòria i Annexos**

**Autor:** Josep Margalef Solé  
**Director:** Gemma Fargas Ribas  
**Convocatòria:** Octubre 2017



## Resum

En aquest treball s'estudien els fenòmens d'oxidació que tenen lloc en l'aliatge de titani Ti-6Al-4V quan és sotmet a tractaments tèrmics cíclics a elevades temperatures, per tal de simular condicions en servei que pot patir aquest material durant la seva vida en servei en diversos sectors industrials, en especial en el sector aeroespacial.

Per a realitzar els tractaments tèrmics, les mostres s'introdueixen en un forn elevador a diferents temperatures: 500°C, 700°C i 593°C. Per a cada temperatura s'aplicaran 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 i 500 cicles, on cada cicle correspon a una hora de manteniment a temperatura elevada seguit d'un refredament a temperatura ambient durant 12 minuts. Cadascuna de les mostres resultants de cada condició (temperatura, cicle) s'ha analitzat mitjançant diverses tècniques de microscòpia òptica i electrònica. L'anàlisi de la capa d'òxid s'ha dut a terme mitjançant difracció de raigs X i per microscòpia de feix d'ions localitzats. Al mateix temps, s'ha determinat per a cada cas, l'espessor de la capa- $\alpha$  resultant de la difusió de l'oxigen i conseqüent efecte sobre la duresa en superfície.

Els resultats posen de manifest que es forma una capa d'òxid superficial, més abundant com més gran és el nombre de cicles tèrmics i més elevada és la temperatura, arribant-se a trencar en el tractament a 700°C. Tots els guanys de pes per unitat d'àrea van augmentant a mesura que transcorren els cicles i en els 3 casos són majors que els guanys observats en treballs anteriors en que es realitzaven tractament isotèrmics a les mateixes temperatures i temps de manteniment.

La formació de la capa- $\alpha$  s'ha observat en totes les condicions estudiades menys en els primers cicles del tractament a 500°C. Aquesta capa guanya espessor com més elevada és la temperatura i el nombre de cicles tèrmics aplicats, sent significativament més gran la formada a 700°C. Aquesta capa presenta una duresa més elevada si es compara amb la pròpia de l'aliatge.

**Paraules clau:** Aliatge de titani, tractament cíclic, oxidació, capa-  $\alpha$ .

## Resumen

En este trabajo se estudian los fenómenos de oxidación que tienen lugar en la aleación de titanio Ti-6Al-4V cuando es sometida a tratamientos cíclicos a altas temperaturas, simulando las condiciones en servicio que puede sufrir el material durante su vida en servicio en diversos sectores industriales, en especial en el sector aeroespacial.

Para realizar los tratamientos térmicos, las muestras se introducirán en un horno elevador a distintas temperaturas: 500°C, 700°C y 593°C. Para cada temperatura se aplicaran 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ciclos, donde cada ciclo equivale a 1 hora a temperatura elevada seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente durante 12 minutos. Cada una de las muestras resultantes de cada condición (temperatura y ciclo) se analizan mediante diversas técnicas de microscopía óptica y electrónica. El análisis de la capa de óxido formada se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X y por microscopía de iones localizados. Al mismo tiempo, se ha determinado por cada caso, el espesor de la capa- $\alpha$  resultante de la difusión del oxígeno y consecuente efecto sobre la dureza de la superficie.

Los resultados ponen de manifiesto que se forma una capa de óxido, más abundante como más grande es el número de ciclos térmicos y más elevada es la temperatura, llegando a romperse en el tratamiento a 700°C. Todas las ganancias de peso por unidad de área van aumentando a medida que transcurren los ciclos y en los 3 casos son mayores que los observados en trabajos anteriores en que se realizaban tratamientos isotérmicos en las mismas condiciones.

La formación de capa- $\alpha$  se ha observado en todas las condiciones estudiadas menos en los primeros ciclos del tratamiento a 500°C. Esta capa gana espesor como más elevada es la temperatura y el número de ciclos térmicos aplicados, siendo significativamente más grande la formada a 700°C. Esta capa presenta una dureza más elevada si se compara con la propia de la aleación.

**Palabras clave:** Aleación de titanio, tratamiento cíclico, oxidación, capa- $\alpha$



## Abstract

This project studies the phenomena of oxidation in the titanium alloy Ti-6AL-4V subjected at cyclic treatments at elevated temperatures, simulating the conditions in the industrial sector, in especial the aerospace sector.

To perform the thermal treatments, the samples were introduced in the oven in three temperatures: 500°C, 700°C and 593°C. For each temperature it will be applied 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 and 500 cycles, each cycle equals 1 hour in the oven and 12 minutes at ambient temperature. Each one of the resulting samples has been analyzed using various microscopy techniques. The analysis of the oxide layer it has been done using X-ray diffraction and FIB. At the same time, the thickness of the alpha case ( $\alpha$ ) have been determined for each case, resulting from the diffusion of the oxygen and consequent effect on the hardness in surface.

The results show a superficial layer of oxide, more abundant as bigger is the number of cycles and more elevated is the temperature, getting to break at 700°C. Every weigh gain per area increase as the treatment goes, and in each case this weigh gain is bigger than others weigh gain observed in previous works, using isothermal treatments.

The formation of the alpha case is formed when the alloy is subjected to high temperatures, appearing in all cases except the first cycles in the 500°C treatment. This layer is thicker at the highest temperatures and the highest number of cycles, significantly higher in the 700°C. This layer is harder than the rest of the sample.

**Keywords:** Titanium alloy, cyclic treatment, oxide, alpha case.

## Agraïments

Primerament, voldria agrair a la meva tutora del treball, Gemma Fargas, per haver-me ajudat, aconsellat i orientat durant el procés de realització d'aquest treball. M'ha suposat una ajuda fonamental, sense la qual hagués estat impossible la realització d'aquest treball. També per la seva amabilitat i disponibilitat cada cop que se m'ha presentat qualsevol dubte o dificultat. En definitiva, moltes gràcies per l'ajuda i dedicació mostrades durant l'elaboració del treball.

Al meu company Joan Morata, que realitzant un treball similar al meu, m'ha sigut de gran ajuda, aconsellant-me si em sorgia algun dubte i fent més amena la tasca experimental. També per les ajudes realitzades, ja sigui en la retirada d'algunes mostres o en l'ajuda en polir-les i devastar-les. Per la teva ajuda i cooperació, moltes gràcies.

A Fernando García, tècnic de CIEFMA, per formar-me i assistir-me en l'ús dels aparells necessaris per a la realització del projecte.

Per últim, a la Universitat Politècnica de Catalunya, i en concret a l'Escola d'Enginyeria de Barcelona Est (EEBE), per haver-me facilitat la realització del treball, així com per posar-me a la meva disposició tot l'equip i personal necessari.

A tots vosaltres, moltes gràcies.

# Índex

<b>RESUM</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>IV</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>1</b>
1.1. Origen del treball	1
1.2. Objectius del treball	1
1.3. Abast del treball	1
<b>2. EL TITANI I ELS SEUS ALIATGES</b>	<b>3</b>
2.1. Estructura cristal·lina del titani	3
2.2. Tipus d'aliatge	4
2.2.1. Aliatges tipus $\alpha$ i casi- $\alpha$	4
2.2.2. Aliatges $\alpha+\beta$	4
2.2.3. Aliatges tipus $\beta$ i casi- $\beta$	4
2.3. Microestructura	5
2.3.1. Estructura laminar	5
2.3.2. Estructura equiàxica	6
2.3.3. Estructura bimodal	6
2.4. Procés de fabricació	7
2.5. Oxidació del titani i els seus aliatges a altes temperatures	8
2.5.1. Principis de l'oxidació en metalls	8
2.6. Aliatges del titani en aplicacions en el sector aeroespacial	11
<b>3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL</b>	<b>13</b>
3.1. Preparació de les mostres	13
3.1.1. Tall de la mostra original	13
3.1.2. Numeració de les mostres	14
3.1.3. Desbast i polit	15
3.1.4. Muntatge en calent amb baquelita	16
3.2. Rugositat	17
3.3. Cinètica d'oxidació	19
3.4. Tractaments tèrmics	19

3.5.	Microscòpia òptica confocal.....	21
3.6.	Microscòpia electrònica de rastreig (SEM) .....	23
3.6.1.	Detector d'electrons retrodispersats (BEI) .....	24
3.6.2.	Detector d'electrons secundaris (SEI).....	24
3.6.3.	Detector d'energia dispersiva (EDS) .....	25
3.7.	Difracció de raigs X (DRX) .....	26
3.8.	Microscòpia de força atòmica (FIB).....	27
3.9.	Assaig Vickers.....	29
3.10.	Espessor de la capa- $\alpha$ .....	30
3.10.1.	Atac químic.....	30
3.10.2.	Observació de la capa- $\alpha$ .....	31
<b>4.</b>	<b>RESULTATS EXPERIMENTALS</b> .....	<b>33</b>
4.1.	Resultats a 500°C.....	33
4.1.1.	Cinètica d'oxidació .....	33
4.1.2.	Rugositat .....	35
4.1.3.	Microscòpia confocal .....	36
4.1.4.	SEM .....	38
4.1.5.	DRX.....	44
4.1.6.	FIB.....	45
4.1.7.	Assaig Vickers.....	47
4.1.8.	Espessor de la capa- $\alpha$ .....	48
4.2.	Resultats a 700°C.....	53
4.2.1.	Cinètica d'oxidació .....	53
4.2.2.	Rugositat .....	55
4.2.3.	Microscòpia confocal .....	55
4.2.4.	SEM .....	59
4.2.5.	DRX.....	62
4.2.6.	FIB.....	63
4.2.7.	Assaig Vickers .....	63
4.2.8.	Espessor de la capa- $\alpha$ .....	64
4.3.	Resultats a 593°C.....	66
4.3.1.	Cinètica d'oxidació .....	66
4.3.2.	Rugositat .....	68
4.3.3.	Microscòpia confocal .....	69
4.3.4.	SEM .....	72
4.3.5.	FIB.....	80

---

4.3.6. Assaig Vickers .....	82
4.3.7. Espessor de la capa- $\alpha$ .....	83
<b>5. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL</b> .....	<b>86</b>
<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>87</b>
<b>PRESSUPOST I/O ANÀLISI ECONÒMICA</b> .....	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>91</b>
<b>ANNEX A</b> .....	<b>93</b>
A1. Cinètica d'oxidació del tractament cíclic del Ti-6Al-4V. ....	93
A2. Difractogrames del Ti-6Al-4V.....	94



# 1. Introducció

## 1.1. Origen del treball

L'origen d'aquest treball es basa en estudis previs realitzats en el grup de recerca on s'ha realitzat el projecte (centre CIEFMA). En aquests, l'aliatge de titani es sotmet a tractaments isotèrmics a 500, 593 i 700 °C amb la finalitat d'estudiar els fenòmens d'oxidació que tenen lloc.

Partint de la base d'aquests resultats i tenint en compte que aquest tipus d'aliatge és utilitzat en el sector aeroespacial, l'objectiu d'aquest treball pretén complementar els estudis previs, simulant condicions de servei mitjançant tractaments tèrmics cíclics en les mateixes temperatures i temps de manteniment però provocant refredaments a temperatura ambient de forma cíclica.

## 1.2. Objectius del treball

Estudiar els fenòmens d'oxidació de l'aliatge de titani Ti-6Al-4V que tenen lloc quan s'exposa a altes temperatures mitjançant tractaments cíclics.

Els objectius del projecte són:

- Determinar la cinètica d'oxidació i comparar-la amb l'obtinguda mitjançant tractaments isotèrmics.
- Mesurar i analitzar la capa d'òxid que es forma per a cadascuna de les condicions estudiades
- Quantificar la capa- $\alpha$  formada així com el seu efecte sobre la duresa

## 1.3. Abast del treball

En aquest treball s'estudiarà l'aliatge de titani Ti-6Al-4V i els fenòmens d'oxidació que tenen lloc quan es sotmet a tractaments cíclics amb la finalitat de comparar-lo amb estudis previs on es van dur a terme tractaments isotèrmics a les mateixes temperatures i temps d'exposició així com amb resultats obtinguts de forma simultània amb un altre tipus d'aliatge molt emprat també en el sector aeronàutic: Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo.



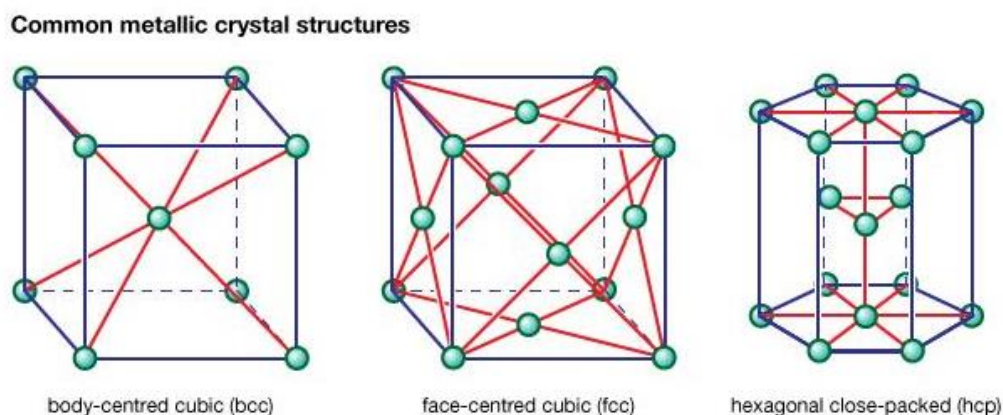


## 2. El titani i els seus aliatges

Aquest capítol presenta una bàsica introducció dels aspectes metal·lúrgics i de fabricació del titani i els seus aliatges. A més, també es presenta l'aplicació del Ti-6Al-4V per a la fabricació de components de motors del sector aeroespacial.

### 2.1. Estructura cristal·lina del titani

El titani pur pot existir en dues formes cristal·lines,  $\alpha$ -Ti (fase  $\alpha$ ) amb estructura hexagonal cristal·lina compacta (HCP) i  $\beta$ -Ti (fase  $\beta$ ) amb estructura cubica cristal·lina centrada en el cos (BCC). Veure **Figura 2.1.**



**Figura 2.1.** Estructures cristal·lines més comunes

L'estabilitat d'aquestes dues formes cristal·lines de titani depèn de la temperatura. A temperatura ambient i temperatures fins a 882 °C la fase  $\alpha$  és estable, per altra banda, a temperatures superiors a 882°C, la fase  $\beta$  roman estable. La temperatura a la qual la fase  $\alpha$  transforma en fase  $\beta$  es coneix com a temperatura  $\beta$  de transició, i depèn fortament de la puresa del titani, d'aquesta manera, afegint-hi diferents elements d'aliatge aquesta temperatura de transició pot ser modificada i ajustada. En general, l'existència de titani en dues fases i la factibilitat de controlar l'estabilitat d'aquestes fases a temperatura ambient és bàsic per als processos metal·lúrgics als quals es sotmet el titani i els seus aliatges.

## 2.2. Tipus d'aliatge

Els aliatges de titani estan dividits en 3 classes:  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  i  $\beta$ . A quina d'aquestes classes pertany cada aliatge de titani depèn de la fase que domini a temperatura ambient i això principalment depèn del tipus i la suma d'elements d'aliatge afegits.

A més, les classes  $\alpha$  i  $\beta$  estan dividides en dues subclasses: "casi  $\alpha$  i casi  $\beta$ ".

### 2.2.1. Aliatges tipus $\alpha$ i casi- $\alpha$

A aquesta classe pertanyen el titani pur i els aliatges que contenen fase  $\alpha$  i/o elements neutrals d'aliatge com poden ser O, Al o Sn. Els diferents graus difereixen únicament en el contingut de O. El contingut de O incrementa la resistència però al mateix temps redueix la ductilitat.

Aquesta classe d'aliatges de titani es caracteritzen per tenir una alta resistència a la corrosió i el seu ús principal està en les indústries químiques i petroquímiques.

Els aliatges casi  $\alpha$  contenen menors fraccions de "fase  $\beta$ ". Aquests aliatges són utilitzats en aplicacions en altes temperatures (500-550°C), ja que tenen una gran resistència a la fluència. Aquesta excel·lent resistència a la fluència és deguda a petites adicions de Si.

### 2.2.2. Aliatges $\alpha+\beta$

Els aliatges  $\alpha + \beta$  contenen elements  $\alpha$  (Al) i  $\beta$  (Mo o V) d'establiment en més gran mesura que en els aliatges casi-  $\alpha$ . Aquesta classe d'aliatges tenen una gran resistència i ductilitat comparada amb les dues altres classes de titani.

Ti-6Al-4V és l'aliatge més utilitzat, ja que té un bon equilibri de propietats i una gran colabilitat, tractabilitat tèrmica i soldabilitat. Aquest producte suposa més del 50% de la producció total d'aliatges de titani a tot el món.

### 2.2.3. Aliatges tipus $\beta$ i casi- $\beta$

Aquesta classe és coneguda com a aliatges  $\beta$  metaestables, ja que està localitzada en la regió de dues fases ( $\alpha + \beta$ ). La fase  $\beta$  no forma martensita després d'un refredament ràpid. Aquests tipus d'aliatges posseeixen una bona combinació de propietats incloent la resistència a la tracció més elevada de tots els aliatges de titani, un mòdul de Young baix i una alta duresa i resistència a la fatiga.

## 2.3. Microestructura

Les dues fases dels aliatges de titani presenten diversos tipus de microestructures, com ara laminar, equiàxica i tipus bimodals. Aquestes microestructures poden ser obtingudes mitjançant diferents processos termo-mecànics. Principalment, aquests processos contenen 4 passos principals:

- 1) Homogeneïtzació
- 2) Deformació
- 3) Recristal·lització
- 4) Recuit

### 2.3.1. Estructura laminar

Les microestructures laminars poden ser obtingudes mitjançant el refredament de la fase  $\beta$ . Quan la temperatura cau per sota de la temperatura  $\beta$  de transició, comença a transformar-se en fase  $\alpha$  per nucleació en els límits de gra i després comencen a créixer com a laminats. El paràmetre més important per obtenir microestructura laminar és el refredament de la fase  $\beta$  durant la recristal·lització. Veure **Figura 2.2**.



**Figura 2.2.** Estructura laminar

### 2.3.2. Estructura equiàxica

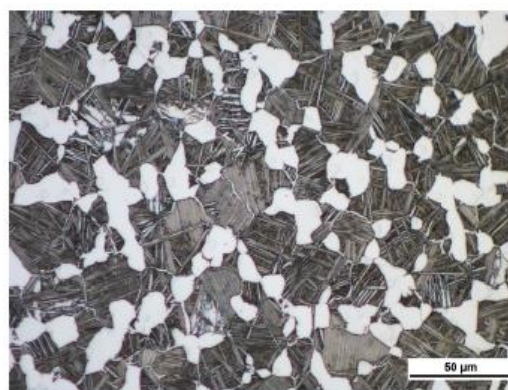
Per altra banda, per obtenir microestructura equiàxica, es refreda lentament des d'una temperatura lleugerament inferior a la temperatura de transició  $\beta$ . Això resultarà en una formació de grans primaris  $\alpha$  i grans  $\alpha$  no laminars sense grans  $\beta$ . Veure **Figura 2.3**.



*Figura 2.3. Estructura equiàxica*

### 2.3.3. Estructura bimodal

Una estructura bimodal és considerada com una combinació de microestructura laminar i equiàxica. L'obtenció de microestructura bimodal implica homogeneïtzació per sobre de la temperatura  $\beta$  de transició seguida per deformació plàstica en la fase  $\alpha + \beta$ , un tractament de recristal·lització i l'envelliment i/o alleujament de tensió a temperatures en la fase  $\alpha + \beta$ . Veure **Figura 2.4**.



*Figura 2.4. Estructura bimodal*

## 2.4. Procés de fabricació

La fabricació d'aliatges de titani és un procés complex i car que, de manera simplificada, pot ser descrit en els següents passos.

- 1) Extracció de l'esponja de titani per reducció de rutil ( $\text{TiO}_2$ ) o ilmenita ( $\text{TiFeO}_3$ ) utilitzant el procés de Kroll.
- 2) Purificació de l'esponja mitjançant destil·lació al buit per expulsar les restes de clorur de magnesi generades durant el procés Kroll.
- 3) Fusió de l'esponja purificada obtenint lingots.
- 4) Processat dels lingots utilitzant diferents mètodes per obtenir productes com plaques, barres, fulls, tires, etc.

Les propietats mecàniques dels aliatges depenen sobretot dels elements d'aliatge i dels diferents passos del procés com ara diversos tractaments termo-mecànics.

L'element d'aliatge és utilitzat per ajustar les propietats afegint i/o canviant la composició química de l'element. El processament equilibra les propietats mecàniques dels aliatges, obtenint així el tipus de microestructura desitjada i les propietats que compleixin els requisits per a dur a terme l'ampliació per la qual ha estat pensat.

En general, les propietats de les diferents classes d'aliatges de titani estan especificades per la disposició, per la fracció de volum i per les propietats individuals de les fases  $\alpha$  i  $\beta$ .

Les rutes del procés de fabricació dels components d'aliatge del titani involucren diferents processos termo-mecànics i tractaments tèrmics que podrien contaminar la superfície del titani. Un contaminant de la superfície és l'oxigen, ja que el titani és altament reactiu a l'oxigen.

El fresat químic i el decapatge són mètodes del processament necessaris per a eliminar la contaminació d'oxigen de la superfície, ja que podrien contenir components amb una geometria complexa. Els dos tractaments estan basats en el mateix principi: la immersió d'un component en una solució contenen àcid fluorhídric i àcid nítric per un període controlat de temps. La diferència entre fresat químic i decapat està en quina fase del procés de fabricació s'aplica.

El decapatge és aplicat entre els tractaments de formació i els tractaments tèrmics, durant la fabricació termo-mecànica.

Per altra banda, el fresat químic es realitza després dels processos termo-mecànics. El procés de fresat, normalment, està compost per 5 passos:

- 1) Netejar
- 2) Emmascarar
- 3) Traçar
- 4) Gravat químic
- 5) Desemascarar

## 2.5. Oxidació del titani i els seus aliatges a altes temperatures

### 2.5.1. Principis de l'oxidació en metalls

Tots els metalls, a causa del contacte amb oxigen o altres elements oxidants, sofreixen una degradació amb el pas del temps. Aquesta pot ser molt petita o insignificant si es produeix a temperatura ambient, però a temperatures elevades aquest efecte augmenta considerablement formant una capa d'òxid. Per aquesta raó, quan el metall està pensat per aplicacions a altes temperatures, és de vital importància conèixer els mecanismes d'oxidació del procés, i quantificar la degradació que sofrirà i saber de quins paràmetres depèn, per tal d'intentar evitar-la, en la mesura que sigui possible.

Aquesta oxidació pot seguir tres lleis: logarítmica, parabòlica, lineal i cúbica.

#### 2.5.1.1 Llei logarítmica

Consisteix en un gran creixement de l'òxid al principi, que va disminuint en el temps. Llei vàlida per la majoria de metalls a temperatures inferiors a 400°C.

$$x = k_{log}(t + t_0) + A \quad (\text{Equació 2.1})$$

*x*: espessor de la capa d'òxid  
*k<sub>log</sub>*: constant de velocitat  
*t*: temps  
*A*: constant

### 2.5.1.2. Llei parabòlica

Aplicable a metalls per sobre dels 400°C i consisteix en un creixement continu de la capa d'òxid.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad \text{(Equació 2.2)}$$

*x*: espessor de la capa d'òxid

*k<sub>p</sub>*: constant de velocitat parabòlica

*t*: temps

Integrant l'equació anterior:

$$x^2 = k_p * t + C \quad \text{(Equació 2.3)}$$

*x*: espessor de la capa d'òxid

*k<sub>p</sub>*: constant de velocitat parabòlica

*t*: temps

*C*: constant d'integració

### 2.5.1.3. Llei lineal

Llei lineal que succeeix quan hi ha una propagació d'esclatxes durant l'oxidació.

$$x = k_l * t + C \quad \text{(Equació 2.4)}$$

*x*: espessor de la capa d'òxid

*k<sub>l</sub>*: constant lineal de velocitat

*t*: temps

*C*: constant

### 2.5.1.4. Llei cúbica

A efectes pràctics, és molt complicat que un metall segueixi estrictament una de les lleis anteriors, i per això existeix una llei que és una combinació de les anteriorment descrites. La llei cúbica és una combinació de la logarítmica i parabòlica, que afecta metalls per sobre dels 400°C, veure **Figura 2.5**.

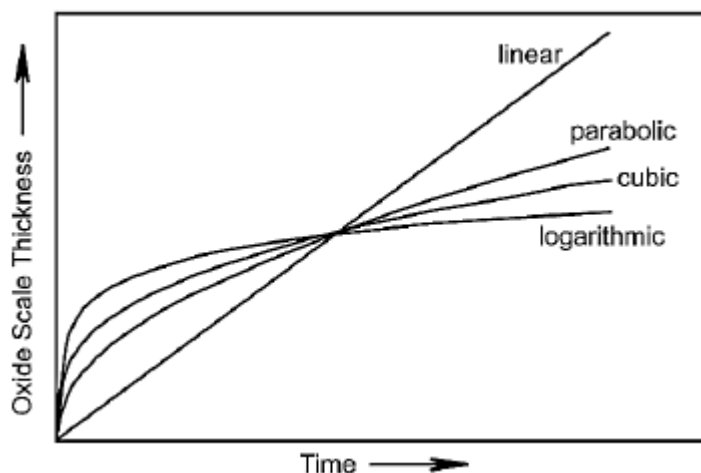


Figura 2.5. Representació en funció del temps de la formació d'òxid segons cada llei

### 2.5.2. Oxidació del titani i els seus aliatges

La formació d'òxid en el titani i els seus aliatges és uniforme i es coneix com a capa- $\alpha$ , ja que l'oxigen és un element estabilitzador i fa augmentar la temperatura de transició  $-\beta$ , i per tant, provoca una transformació en la superfície de fase- $\beta$  cap a fase- $\alpha$ . Aquesta capa d'òxid formada és dura i molt fràgil.

Els passos de formació de la capa- $\alpha$  en el titani són els següents:

- Absorció d'oxigen: Ja sigui per fisorció (dipòsit de material a un pla o una superfície a causa de les forces atractives de Van der Waals) o quimisorció (formació d'enllaços químics en la superfície quan el metall i l'oxigen reaccionen).
- Nucleació de l'òxid: Un cop ja s'ha absorbit l'agent oxidant, es formen àtoms que comencen a nuclear en la superfície del metall.
- Creixement de l'òxid: Succeeix quan els àtoms d'oxigen ja han saturat i creixent damunt de la superfície del metall, formant el que es coneix com a capa- $\alpha$ .



## **2.6. Aliatges del titani en aplicacions en el sector aeroespacial**

Unes de les raons principals de la utilització d'aliatges del titani en aplicacions en el sector aeroespacial són:

- 1) Estalvi de pes, reemplaçant aliatges més pesats formats per ferro i níquel.
- 2) Estalvi d'espai, reemplaçant aliatges d'alumini.
- 3) Temperatura de servei, reemplaçant aliatges d'alumini.
- 4) Alta resistència a la corrosió, reemplaçant aliatge de ferro i alumini.
- 5) Compatibilitat amb compostos de matriu polimèrica, reemplaçant aliatges d'alumini i de ferro amb un escàs percentatge de carboni.

Els components d'aquest sector poden estar subjectes a altes tensions mecàniques i tèrmiques durant el seu servei. Aquestes condicions de servei tan exigents requereixen una selecció de materials que posseïxin una alta resistència i una elevada tolerància tèrmica, i els aliatges de titani ho fan.



### 3. Procediment experimental

L'objectiu d'aquest treball és conèixer la formació d'òxid en la superfície de l'aliatge de titani Ti-6Al-4V. Així que, per la correcta realització d'aquest estudi és fonamental la preparació de les mostres, tal com es duu a terme en la Tesis Doctoral de Birhan Sefer.

La composició química del material a estudiar es pot observar a la **Taula 3.1**.

Element	Al	V	Fe	O	C	N	H	Y	Ti
<b>min</b>	5.50	3.50	--	--	--	--	--	--	Bal.
<b>max</b>	6.75	4.50	0.3	0.20	0.08	0.05	0.015	0.005	Bal.

*Taula 3.1. Composició química de l'aliatge Ti-64*

#### 3.1. Preparació de les mostres

##### 3.1.1. Tall de la mostra original

El primer pas de la preparació de les mostres consisteix a tallar la mostra original de titani Ti-6Al-4V en 27 peces iguals de dimensions aproximades 10x10x5mm.

Aquesta operació es realitza utilitzant una *Streuers Accutom*, veure **Figura 3.1**, màquina de tall que utilitza un disc amb la vora recoberta de diamant per realitzar el tall evitant al màxim la pèrdua de material durant el procés.

És una màquina automàtica on s'introdueixin diversos paràmetres, com la distància a recórrer o la velocitat d'avanç. Durant el procés de tall, veure **Figura 3.2**, el disc és constantment lubricat per aigua destil·lada, per refredar la superfície de tall i evitar generar guspires produïdes pel fregament amb la peça a tallar.



**Figura 3.1.** Màquina de tall Struers Accutom



**Figura 3.2.** Struers Accutom realitzant un tall a una mostra de titani

### 3.1.2. Numeració de les mostres

Després de realitzar els talls, el següent pas consisteix a numerar les peces obtingudes, veure **Figura 3.3**, mitjançant un *signograph*, veure **Figura 3.4**, un aparell que grava mitjançant vibració, qualsevol geometria que es desitgi en la superfície d'un material. Aquest pas es realitza per tal de poder fer un seguiment de cada peça en etapes futures del procés.



**Figura 3.3.** Mostres de Ti-64 tallades i numerades



**Figura 3.4.** Signograph 25 Diamant Set

### 3.1.3. Desbast i polit

Un cop estan les mostres tallades, es procedeix a desbastar-les i polir-les per netejar i preparar la superfície a estudiar.

Primerament es procedeix a desbastar les mostres utilitzant diferents tipus de papers de desbast (P80, P320, P600 i P1200). Per realitzar tal operació, s'utilitza una polidora magnètica Sreuers, veure **Figura 3.5**. A mesura que canviem de paper cap a un amb una rugositat menor, girem 90 graus la mostra per tal d'evitar que quedin ratllades del paper anterior.



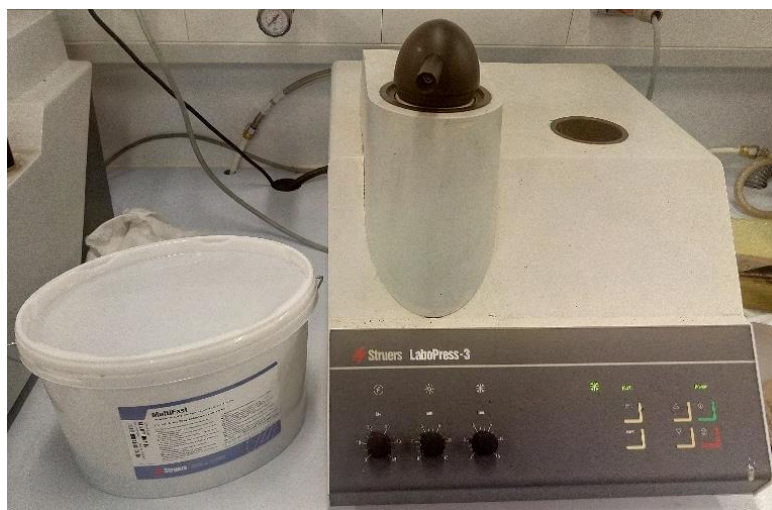
**Figura 3.5.** Polidora magnètica Streuers LaboPol-5

Després passem al polit, primerament amb un paper P2500 i després amb dos draps magnètics i introduint-hi partícules de polit, primer de  $3\mu\text{m}$  i seguidament una suspensió de Sílica. D'aquesta manera, aconseguim que la superfície a estudiar sigui completament pla-paral·lela per tal de poder estudiar la seva microestructura i facilitar la creació de la capa d'òxid que es formarà un cop s'introdueixin al forn elevador.

#### **3.1.4. Muntatge en calent amb baquelita**

Aquesta etapa ha estat realitzada després d'introduir les mostres al forn elevador, observar la seva cinètica d'oxidació i haver realitzat els estudis amb el microscopi òptic confocal, el microscopi òptic d'escombratge (SEM), la difracció de raig X (DRX) i el microscopi de força atòmica (AFM). La raó pel qual es fa en aquest moment, és perquè la mostra s'ha de tallar de manera transversal per poder estudiar el gruix de la capa d'òxid formada, mentre que els procediments abans esmentats, estudien la superfície de la mostra on s'ha format l'òxid.

Un cop tallada la mostra s'introdueix en la Struers LaboPress, veure **Figura 3.6**, i s'introdueix la baquelita en pols. Es tanca la màquina i es comença a escalfar la baquelita fins a uns  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadament durant 5 minuts i després es refreda durant 3 minuts, així es pot retirar la peça ja amb el motlle de baquelita sòlid, veure **Figura 3.7**.



*Figura 3.6. Struers LaboPress-3*

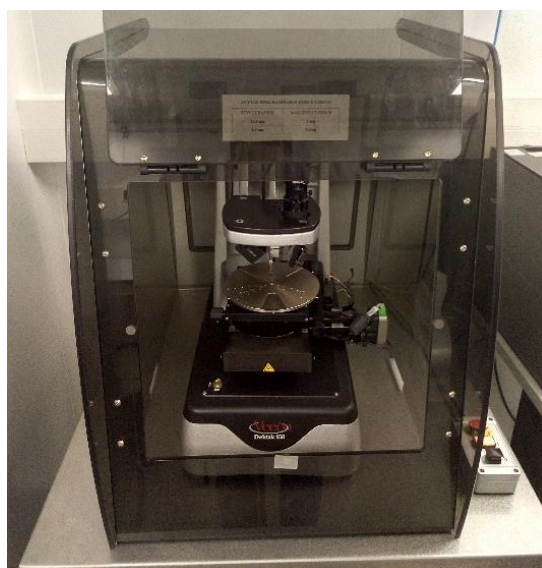


*Figura 3.7. Mostra de titani embaquelitada*

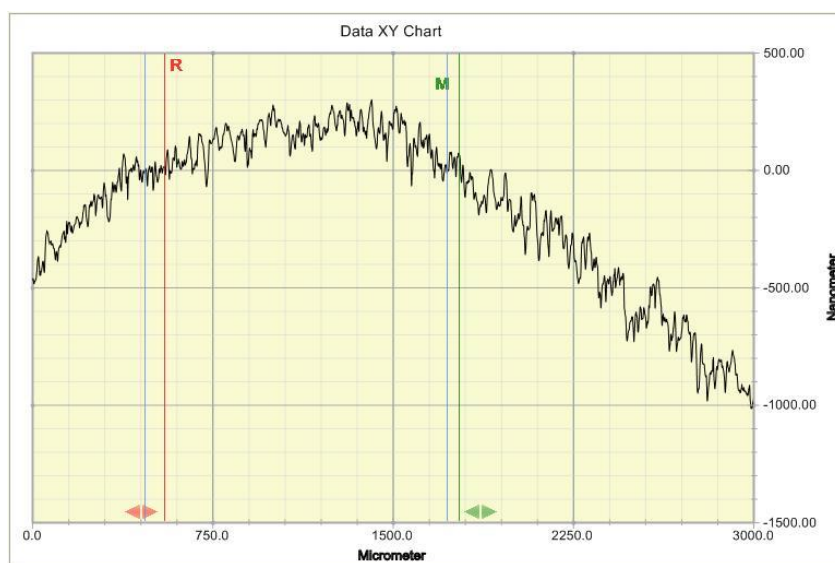
## 3.2. Rugositat

Després de l'etapa de desbast i polit es procedeix a mesurar la seva rugositat, per tal de garantir que aquesta està per davall de  $100\ \mu\text{m}$  i per tant, el polit ha estat executat de manera correcta.

Utilitzant el perfilòmetre Dektak 150, veure **Figura 3.8**, i mitjançant un ordinador, es selecciona la zona d'estudi i la punta del perfilòmetre la recorre, obtenint d'aquesta manera la rugositat de la distància recorreguda, veure **Figura 3.9**.



**Figura 3.8.** Perfilòmetre Dektak 150



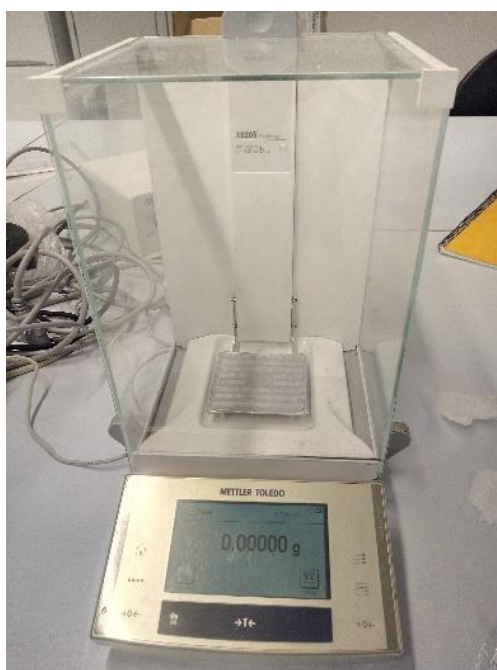
**Figura 3.9.** Representació gràfica de la rugositat obtinguda a partir del perfilòmetre Dektak 150



### 3.3. Cinètica d'oxidació

Per poder estudiar la capa d'òxid que es forma a la superfície de les mostres després de sotmetre-les als tractaments tèrmics, es pesaran abans i després d'introduir-les al forn. D'aquesta manera, podrem quantificar aquesta capa basant-nos el guany de pes que experimenten les mostres.

Per dur a terme aquesta operació s'utilitzarà una balança analítica Mettler XPE, veure **Figura 3.10**, amb una precisió de fins a 0.005mg.



*Figura 3.10. Balança analítica Mettler XPE*

### 3.4. Tractaments tèrmics

Un cop estan les mostres degudament preparades i pesades, es procedeix a realitzar els tractaments tèrmics.

Aquests tractaments es duen a terme en un forn elevador, veure **Figura 3.11**, a 3 temperatures diferents (500°C, 593°C i 700°C) i per cada temperatura s'intruiran 9 mostres de titani Ti-64, veure **Figura 3.12**.



**Figura 3.11.** Forn Elevador



**Figura 3.12.** Mostres dipositades al forn elevador

Aquests tractaments estaran basats en cicles (iguals per cada una de les tres temperatures) programats en el forn. Cada cicle dura 1 hora i després la plataforma baixa i deixa refredar les mostres durant 12 minuts, moment en el qual tornen a pujar i comença el següent cicle. D'aquesta manera, es van retirant les mostres d'una en una en el cicle corresponent.

El nombre de cicles i hores a les quals s'han sotmès les mostres es pot observar a la **Taula 3.2**.

Temperatura (°C)	Cicles	Hores sotmeses
500, 593, 700	5	6
500, 593, 700	10	12
500, 593, 700	25	30
500, 593, 700	50	60
500, 593, 700	100	120
500, 593, 700	200	240
500, 593, 700	300	360
500, 593, 700	400	480
500, 593, 700	500	600

**Taula 3.2.** Nombre de cicles i hores a les quals s'han sotmès les mostres de Ti-64

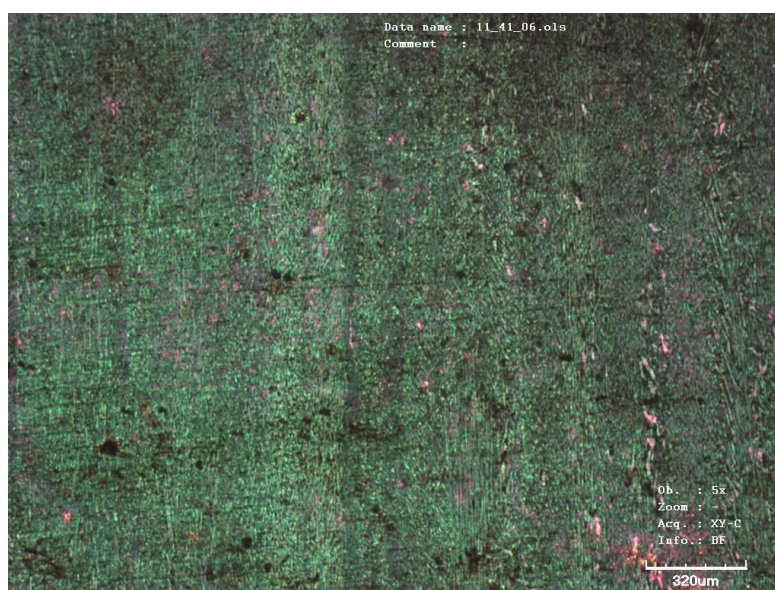
### 3.5. Microscòpia òptica confocal

Aquests tipus de microscopis, veure **Figura 3.13**, utilitzen una tècnica òptica que et permet reconstruir la zona que s'està estudiant de forma tridimensional utilitzant un "pinhole". Aquest permet evitar la llum exterior, la de la superfície que no s'està enfocant en cada moment, i així obtenir imatges molt més nítides, i a més a més, et permet observar la rugositat de la superfície a estudiar.



**Figura 3.13.** Microscopi òptic confocal Olympus LEXT

La microscòpia confocal et permet fer dos tipus d'anàlisi, no solament en 2D, sinó també en 3D. Primerament, es procedeix a treure fotografies en 2D, veure **Figura 3.14**, en diferents augments, per observar de forma clara l'òxid format a la superfície. Tot i això, en ser una superfície rugosa, a causa de l'òxid que s'hi ha dipositat a sobre, alguna imatge es pot veure borrosa o no totalment enfocada. Per això es realitza l'anàlisi en 3D, veure **Figura 3.15**, què permet extreure imatges totalment nítides de superfícies rugoses. A més a més de les imatges, es pot extreure el valor de la rugositat de la superfície estudiada.



**Figura 3.14.** Imatge 2D de Ti-64 extreta amb microscòpia òptica confocal

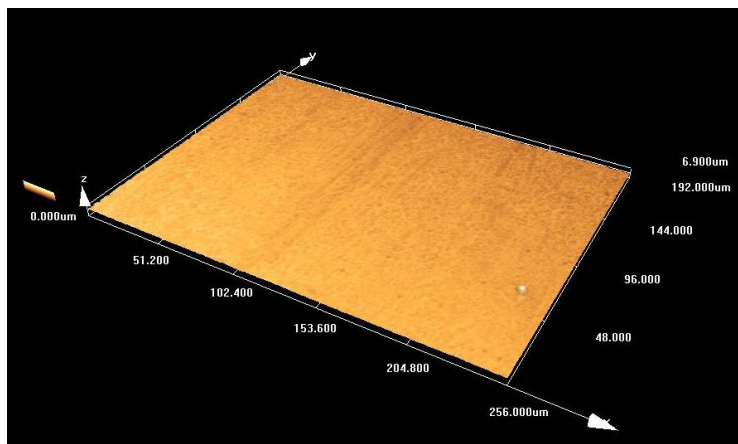


Figura 3.15. Imatge 3D de Ti-64 extreta amb microscòpia òptica confocal

### 3.6. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

La microscòpia electrònica de rastreig o SEM ( Scanning Electron Microscope), veure és una tècnica de microscòpia electrònica que proporciona una imatge de la mostra sobre la qual s'envia un feix d'electrons, emesos per un càtode de tungstè, que passen per unes lents electromagnètiques i concentren el feix en un diàmetre de 0.1 nm. Aquests interaccionen amb la superfície de la mostra, llavors es dispersen arreu, es localitzen mitjançant un detector i es projecten en una pantalla que hi ha al costat. Aconseguint així observar zones molt més petites que amb el microscopi òptic, veure **Figura 3.16.**

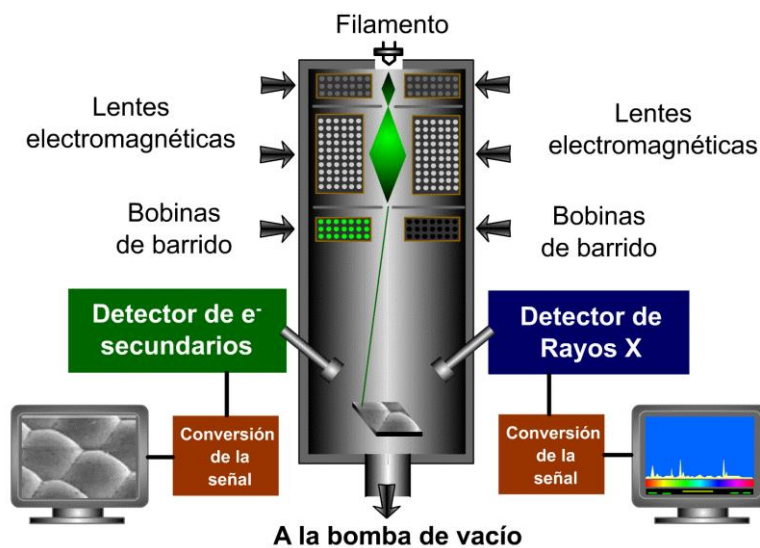
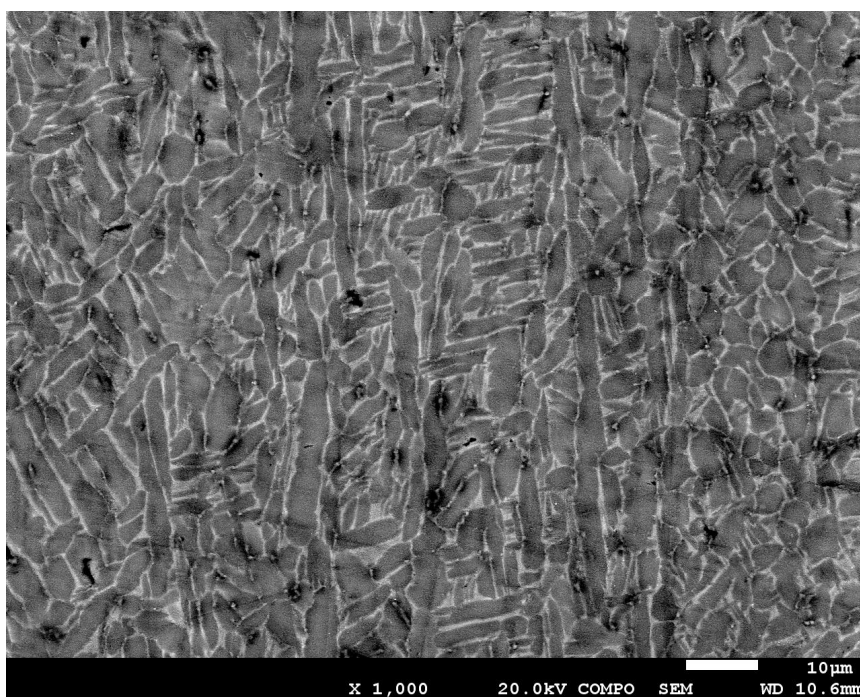


Figura 3.16. Esquema del funcionament del SEM



### 3.6.1. Detector d'electrons retrodispersats (BEI)

El mètode detector d'electrons retrodispersats o BEI (Backscattered Electron Image) ens permet conèixer la variació atòmica dels elements en la superfície estudiada. D'aquesta manera es mostraran els elements més pesats en una tonalitat grisa més clara i els més lleugers adquiriran un color més fosc, veure **Figura 3.17**.



**Figura 3.17.** Mostra de Ti-64 analitzada mitjançant BEI

Això succeeix, ja que els elements amb un al nombre atòmic són més pesats, es retrodispersen més fortament i per tant, obtenen una brillantor major en ser mostrats al monitor que els elements de baix nombre atòmic.

### 3.6.2. Detector d'electrons secundaris (SEI)

Aquest mètode utilitza els electrons de baixa energia que són expulsats de la mostra, a pocs nanòmetres de la superfície, a causa de les interaccions de dispersió inelàstiques.

Aquests electrons, anomenats electrons secundaris, són capturats en una reixeta polaritzada i s'acceleren, i d'aquesta forma emetre més llum que és mostrada pel monitor. D'aquesta forma, s'obtenen unes imatges de la superfície de la mostra tridimensionals i amb una alta resolució, veure **Figura 3.18**.

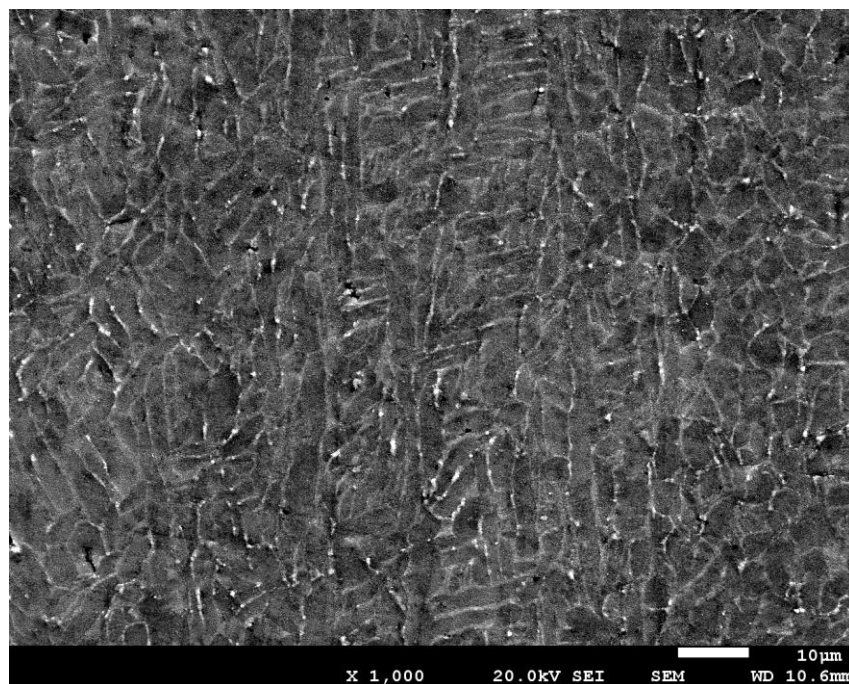


Figura 3.18. Mostra de Ti-64 analitzada mitjançant SEI

### 3.6.3. Detector d'energia dispersiva (EDS)

Aquest mètode permet conèixer la composició química de la superfície de la mostra estudiada. Es basa en un feix d'electrons projectats sobre la superfície i despendre raigs X característics de cada element, fent possible quantificar l'espectre del material de la mostra, veure **Figura 3.19**.

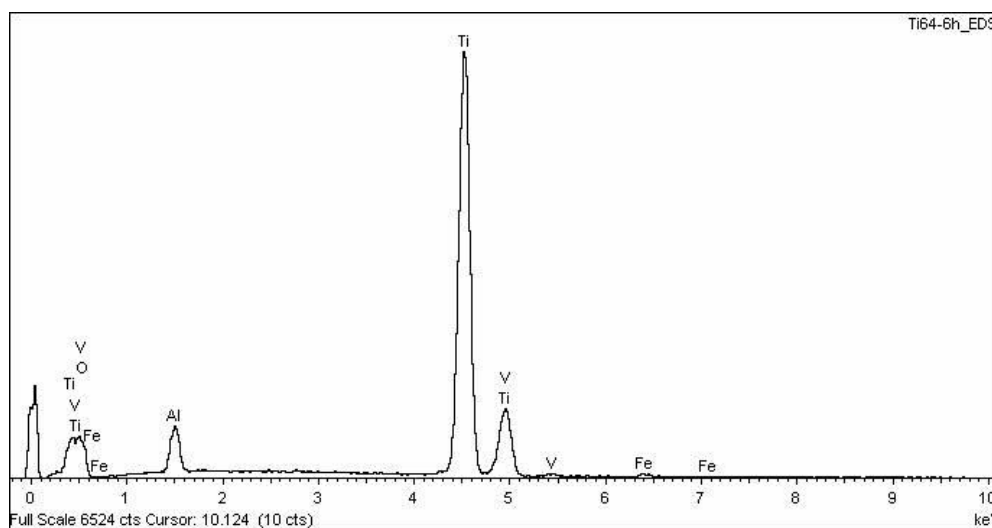


Figura 3.19. Composició química d'una mostra de Ti-64 analitzada mitjançant EDS

### 3.7. Difracció de raigs X (DRX)

La difracció de raigs X es produeix en desviar-se els electrons, un cop han xocat amb la superfície de la mostra, sense patir una pèrdua d'energia i conservant la seva longitud d'ona inicial. L'equació que permet estudiar les direccions en què la difracció produeix ones constructives sobre la superfície es coneix com a Llei de Bragg.

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta \quad (\text{Equació 3.1})$$

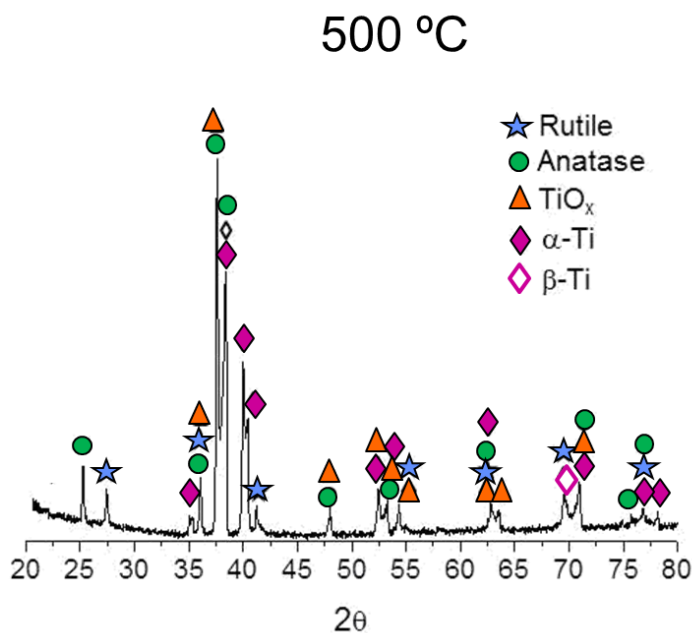
$n$ : ordre de difracció

$d$ : distància entre plans

$\theta$ : angle d'incidència

$\lambda$ : longitud d'ona

El difractograma capta les intensitats produïdes en funció de l'angle d'incidència, creant així un seguit de pics d'intensitats, que ens permeten identificar i quantificar les fases cristal·lines del material estudiat. Es normalitzen els valors dels pics, donant el valor de 100 al més elevat, i interpolant a partir d'aquest, veure **Figura 3.20**.



**Figura 3.20.** Espectre de difracció

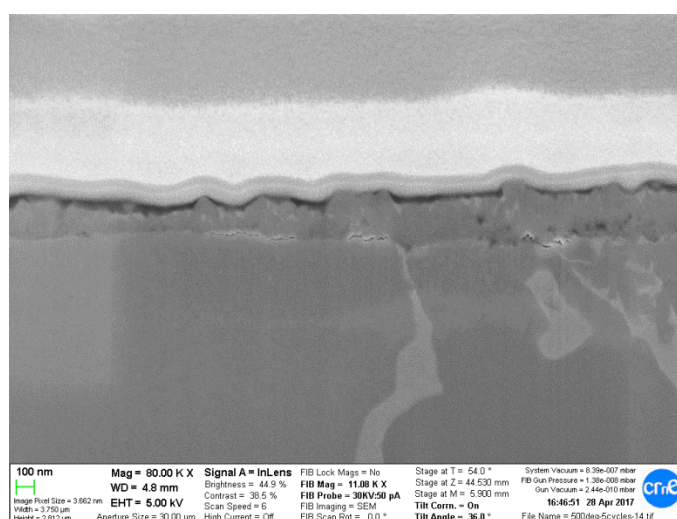


### 3.8. Microscòpia de força atòmica (FIB)

La microscòpia de força atòmica o FIB (*Focused Ion Beam*), veure **Figura 3.21**, és una tècnica de microscòpia amb moltes similituds amb el *SEM*. En aquest cas, per l'obtenció de la imatge s'utilitza un feix d'ions, generalment gal·li, en lloc d'electrons. Aquest feix d'ions incideix en la mostra i arranca partícules d'aquesta. Es poden arribar a obtenir imatges amb una alta resolució, fins a aproximadament uns trenta mil augments. Mitjançant aquest mètode es pot identificar la microestructura de la mostra segons la profunditat, veure **Figura 3.22**.

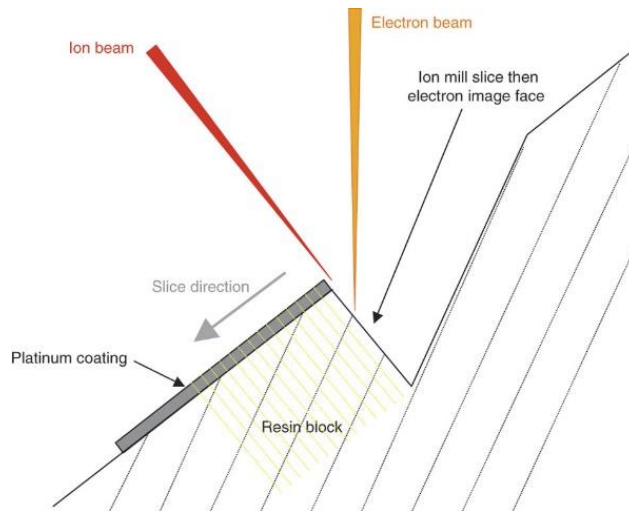


**Figura 3.21.** Microscopi de força atòmica



**Figura 3.22.** Imatge de l'aliatge Ti-64 obtinguda mitjançant microscòpia de força atòmica

Per una correcta aplicació d'aquest mètode, s'ha de protegir la superfície del material a analitzar, adherint-hi una fina capa de platí. Després s'inclina la mostra 54° respecte la vertical, veure **Figura 3.23**, per poder iniciar el bombardeig amb el feix d'ions, arrancar el material de la mostra i així poder veure la superfície obtinguda en major profunditat.



**Figura 3.23.** Inclinació de la mostra per l'estudi FIB

Per poder analitzar degudament les mostres mitjançant aquest mètode, primerament es procedeix a netejar les mostres mitjançant la neteja per ultrasons. Consisteix a introduir les mostres de titani en un vas de precipitats amb acetona i sotmetre'l als ultrasons.

Aquests ultrasons es transmeten per l'aigua fins a la mostra submergida en l'acetona i són capaços de netejar la superfície i eliminar qualsevol tipus de substància contaminant que pugui entorpir la revelació de la capa- $\alpha$ . Aquest procés de neteja es coneix com a cavitació. Veure **Figura 3.24**.



**Figura 3.24.** Aparell on es realitza la neteja per ultrasons

### 3.9. Assaig Vickers

L'assaig de duresa Vickers és un mètode utilitzat per mesurar la duresa dels materials. Les mostres un cop tractades tèrmicament, es sotmeten a aquests assaig per determinar la duresa de la capa d'òxid formada al forn elevador, veure **Figura 3.25**.



**Figura 3.25.** Duròmetre Vickers Akashi

Consisteix en penetrar la superfície utilitzant un indentador de diamant en forma piramidal rectangular. Aquest diamant al incidir a la superfície forma un rombe i coneixent el valor de les diagonals, i mitjançant una fórmula matemàtica, s'obté el valor de la duresa Vickers.

$$H = 2 \operatorname{sen}(68) * \frac{P}{d_1 * d_2} \quad \text{(Equació 3.2)}$$

*H: duresa Vickers*

*P: carga aplicada (100g)*

*D: diagonals*

### 3.10. Espessor de la capa- $\alpha$

Després de realitzar tots els estudis anteriorment descrits, observarem i estudiarem l'espessor i les característiques de la capa- $\alpha$  creada en les mostres després dels tractaments tèrmics aplicats. Aquesta capa es generada per la difusió de l'oxigen cap a l'interior de la mostra, creant una zona més fràgil i amb una duresa superior que les corresponents al material sense tractar.

#### 3.10.1. Atac químic

Un cop s'ha realitzat la neteja de les mostres, es procedeix a atacar les mostres amb la finalitat de revelar la capa- $\alpha$ . Aquest atac químic es divideix en dos passos:

- *Kroll's reagent*: es barreja en un vas de precipitats Fluorur de Hidrogen (HF) 40% (1-2 ml), Àcid Nítric ( $\text{HNO}_3$ ) 65% (2-3 ml) i dissolt en aigua destil·lada (100 ml). Un cop obtinguda aquesta mescla es frega la superfície de la mostra on es troba la capa a revelar amb l'ajuda d'una porció de cotó.
- *Weck's reagent*: es barregen en un vas de precipitats 3 grams de bifluorur d'amoni ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) en 100 ml d'aigua destil·lada. Després s'introdueixen les mostres en aquesta solució fins que reaccionin. Per identificar aquesta reacció, es formen petites bombolles de la superfície al reaccionar. En el cas del titani Ti-64 aquests temps era de aproximadament 30 segons.

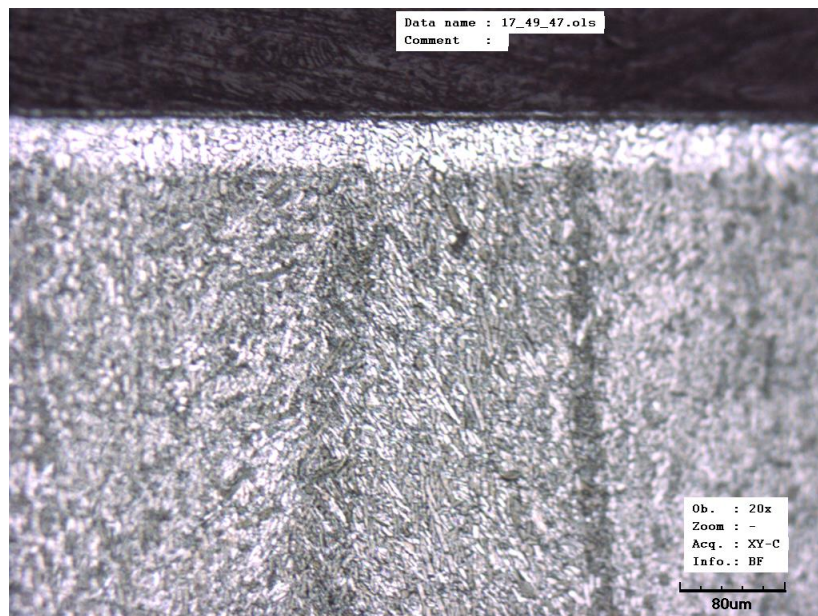
Ambdós processos s'han realitzat en un entorn adequat, veure **Figura 3.26**, i utilitzant totes les precaucions necessàries, com ara guants i ulleres de protecció, ja que aquests reactius poden ser nocius per a la salut.



**Figura 3.26.** Recinte tancat adequat per realitzar l'atac químic amb garanties i seguretat

### 3.10.2. Observació de la capa- $\alpha$

Un cop s'ha realitzat l'atac químic a les mostres, s'analitza utilitzant el microscopi confocal per veure si s'ha revelat la capa d'òxid esperada, i en cas afirmatiu, poder-la estudiar mitjançant la microscòpia òptica, veure **Figura 3.27**.



**Figura 3.27.** Imatge de la capa- $\alpha$  obtinguda en el microscopi òptic confocal





## 4. Resultats experimentals

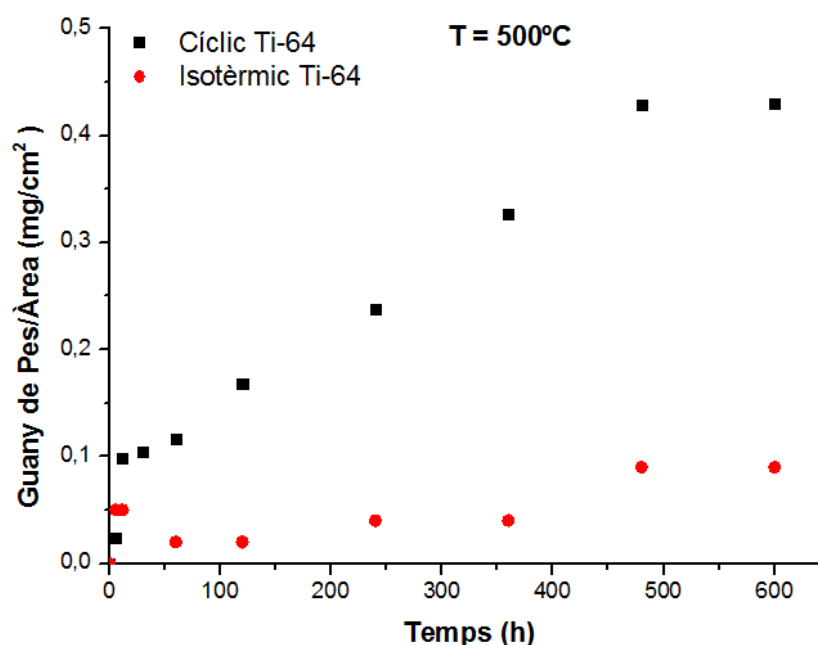
Un cop analitzades les mostres de Ti-64 mitjançant els mètodes anteriorment descrits, es presenten els següents resultats.

### 4.1. Resultats a 500°C

#### 4.1.1. Cinètica d'oxidació

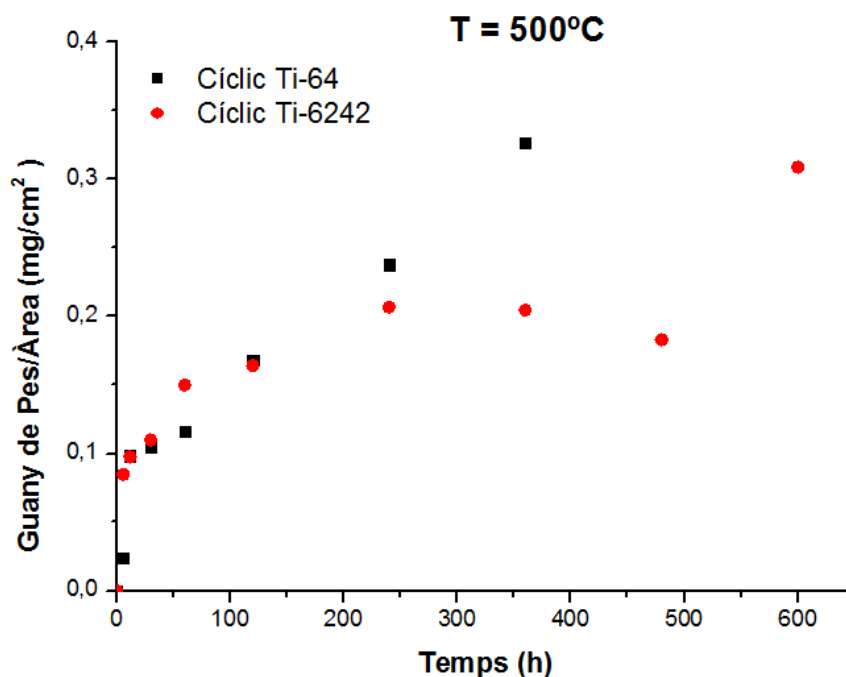
El guany de pes per unitat d'àrea augmenta amb el pas del temps, degut a la formació d'òxid, tant per les mostres cícliques, estudiades en aquests treballs, com per les mostres isotèrmiques, estudiades en la tesi de Birhan, veure **Figura 4.1**.

Aquest és el comportament esperat ja que al estar sotmeses més temps a altes temperatures, la capa d'òxid creada es major, i per tant, també és més gran el pes. Una altra cosa a observar és que aquesta capa és major en el tractament cíclic realitzat en aquest treball que no pas el tractament isotèrmic de la tesi de Birhan.



**Figura 4.1.** Guany de pes per unitat d'àrea segons el tractament cíclic i isotèrmic a 500°C del titani Ti-64

Comparant ara el resultat cíclic del Ti-64 amb el de l'aliatge Ti-6242, realitzat en el projecte de Joan Morata, veure **Figura 4.2**, veiem que l'aliatge Ti-64 té un guany de pes significativament major que el del Ti-6242, sobretot a partir de les 250 hores de tractament. Podem concloure que a temperatures elevades el Ti-64 presenta una capa d'òxid major i que per tant resisteix pitjor a altes temperatures que el Ti-6242.



**Figura 4.2.** Guany de pes per unitat d'àrea pels aliatges de titani Ti-64 i Ti-6242 en tractament cíclic a 500°C

Analitzant únicament la mostra cíclica de Ti-64 i realitzant-li una regressió lineal amb escala logarítmica del guany de pes per unitat d'àrea, podem obtenir el valor del paràmetre  $n$ , veure **Figura 4.3**. Aquest paràmetre mostra la llei d'oxidació que segueix aquest aliatge, tal i com s'ha descrit a l'apartat **2.5.1**.



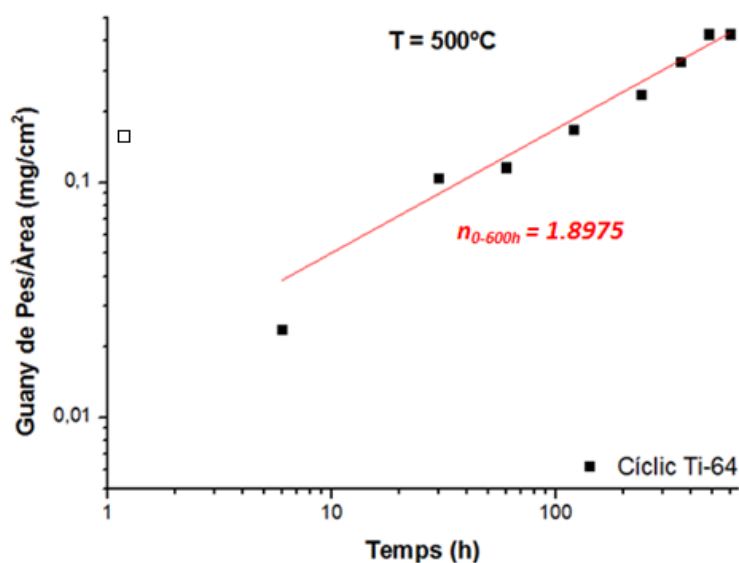


Figura 4.3. Paràmetre  $n$  de la cinètica d'oxidació per al Ti-64 a 500°C

En aquest cas la  $n$  pren un valor de 1,8975, per tant, obeeix una llei d'oxidació parabòlica.

#### 4.1.2. Rugositat

Mitjançant el perfilòmetre Dektak, i un cop s'ha realitzat el tractament tèrmic i pesat les mostres, es mesura la rugositat, veure Figura 4.4. S'intueix que la rugositat augmenta amb el pas del temps, però degut a la irregularitat de l'òxid creat aquest resultat no és del tot fiable.

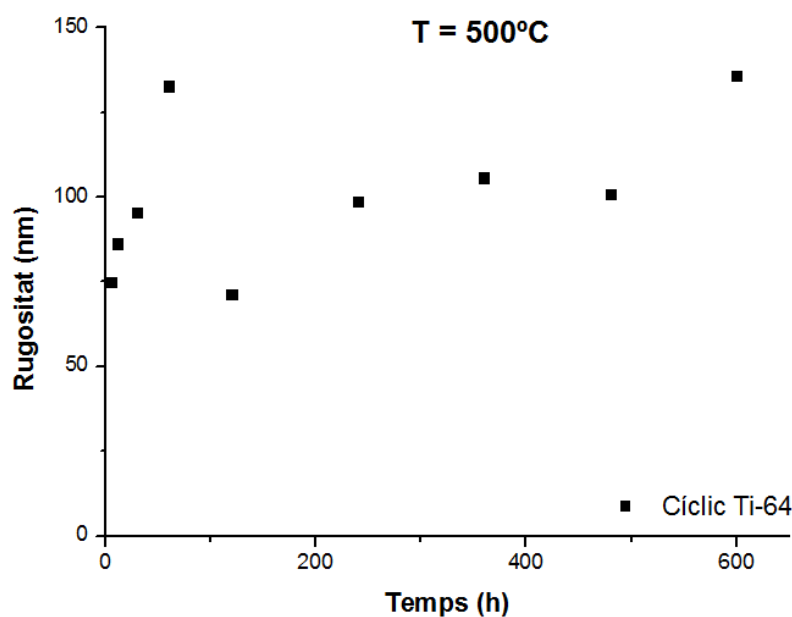
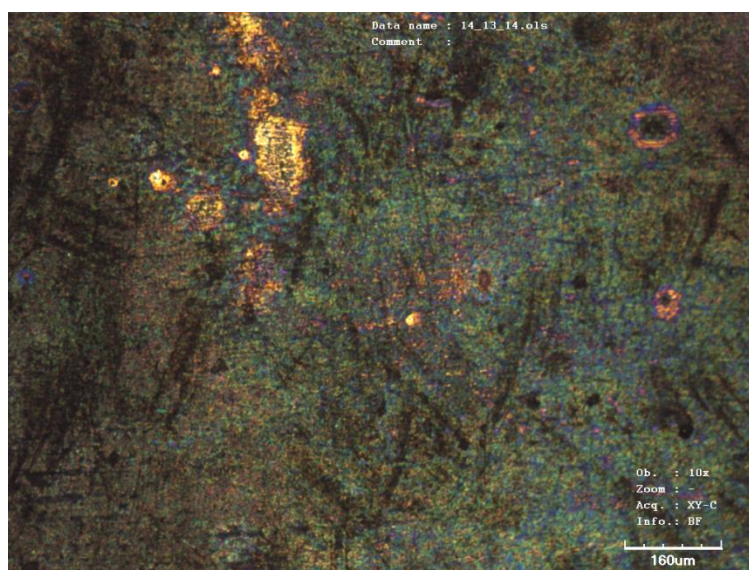


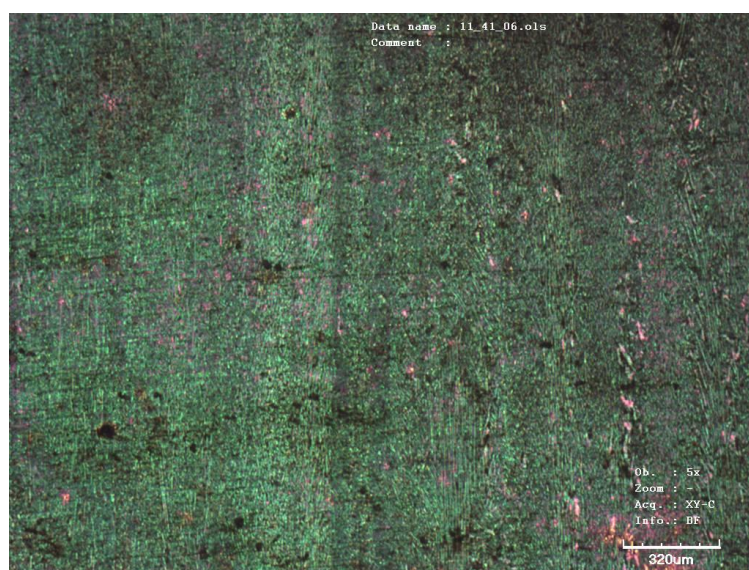
Figura 4.4. Rugositat superficial per al Ti-64 a 500°C

### 4.1.3. Microscòpia confocal

Al estudiar les mostres amb microscòpia confocal es va observar que les mostres havien patit un canvi de color. Mentre que les mostres inicials eren de un gris brillant (degut a la feina de polit i desbast), en els primers cicles del tractament la mostra adquiria unes tonalitats blaves i grogues, veure **Figura 4.4**. A mesura que avançava el tractament, aquestes tonalitats més vives s'anaven perdent i les mostres adquirien un color més fosc i menys brillant, veure **Figura 4.5**.



*Figura 4.4. Superfície del Ti-64 després de 5 cicles*



*Figura 4.5. Superfície del Ti-64 després de 500 cicles*

Utilitzant la funció 3D del microscopi òptic confocal, podem estudiar el relleu de la superfície de les mostres, a així la seva rugositat. En la mostra tretada del forn als 5 cicles, veure **Figura 4.6**, ja s'aprecien algunes petites irregularitats en la superfície, a causa de l'òxid que s'havia format en les 6 primeres hores. En canvi, en la mostra retirada del forn als 500 cicles, veure **Figura 4.7**, la superfície és casi totalment rugosa, sent-ho en menys mesura al centre de la mostra.

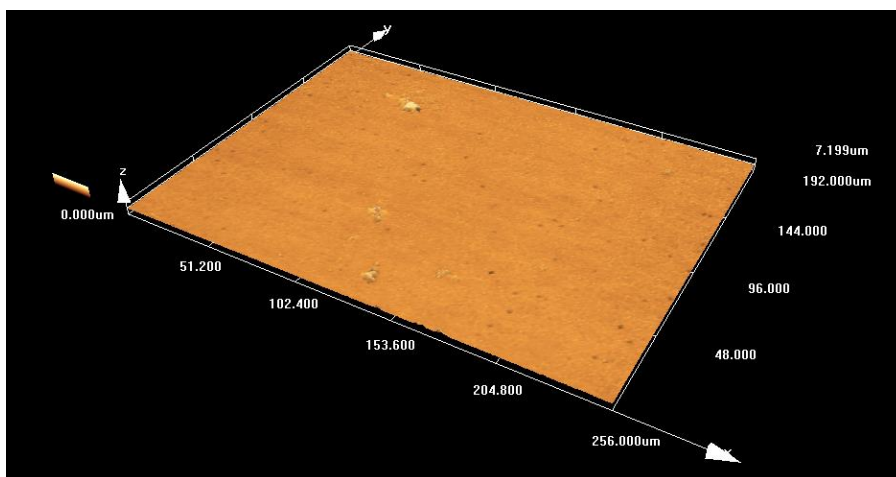


Figura 4.6. Rugositat superficial del Ti-64 després de 5 cicles

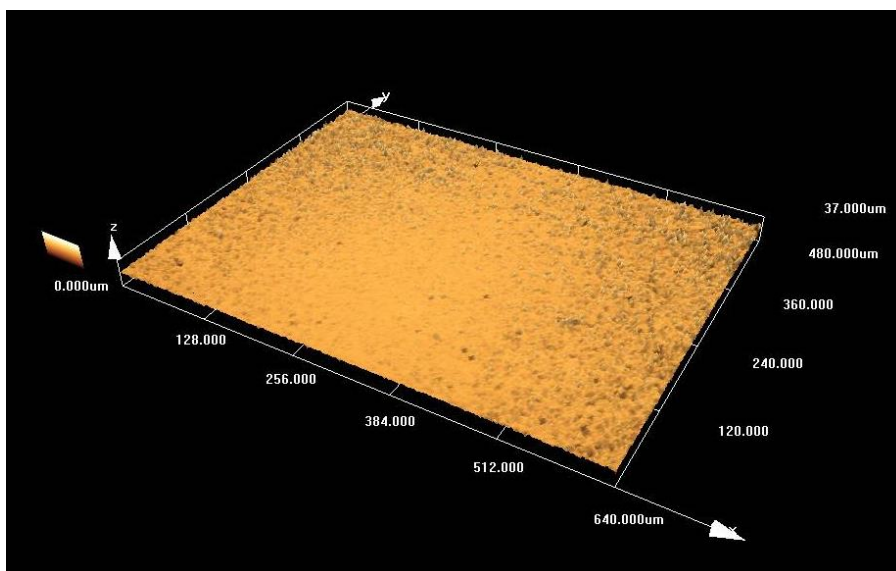


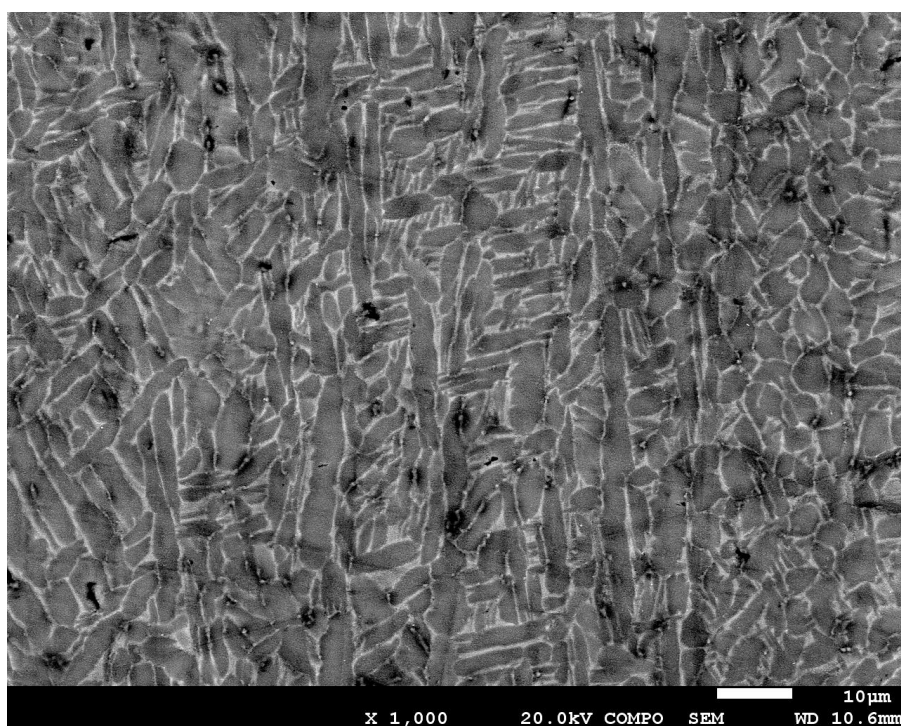
Figura 4.7. Rugositat superficial del Ti-64 després de 500 cicles

#### 4.1.4. SEM

Mitjançant la microscòpia òptica de rastreig s'han analitzat dues mostres, la primera mostra extreta del forn, que correspon a 5 cicles, i l'última, sotmesa a un tractament tèrmic de 500 cicles. Només s'han estudiat aquestes dos ja que no s'han observats canvis bruscos en la superfície a mesura que avançava el tractament i s'ha donat per bo analitzar la primera i última mostra respectivament.

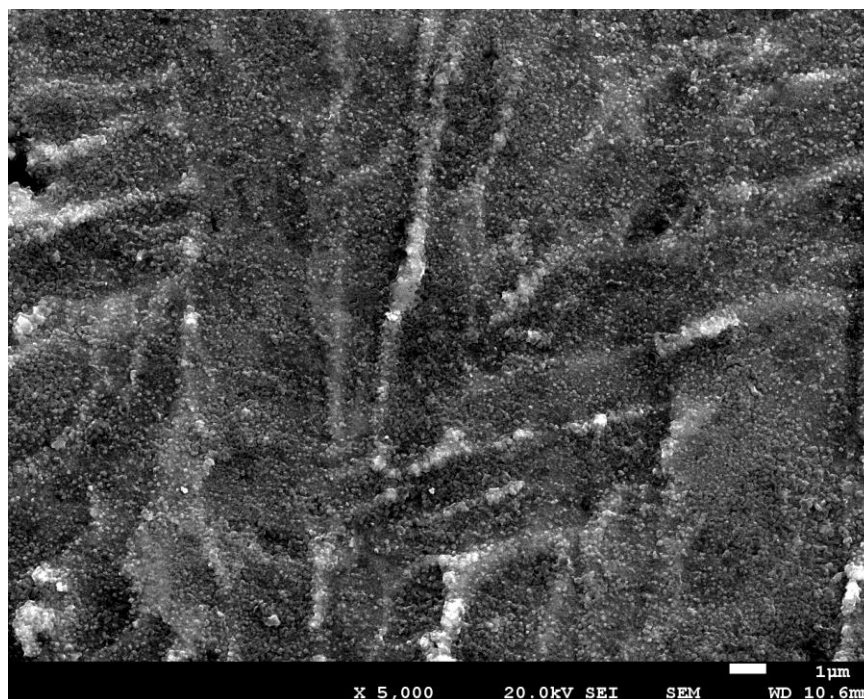
##### 4.1.4.1. Exposició a 5 cicles

Després de sotmetre's a un tractament de 5 cicles, el titani presenta ja una formació, encara que moderada, d'òxid en la superfície, veure **Figura 4.8** i **Figura 4.9**.



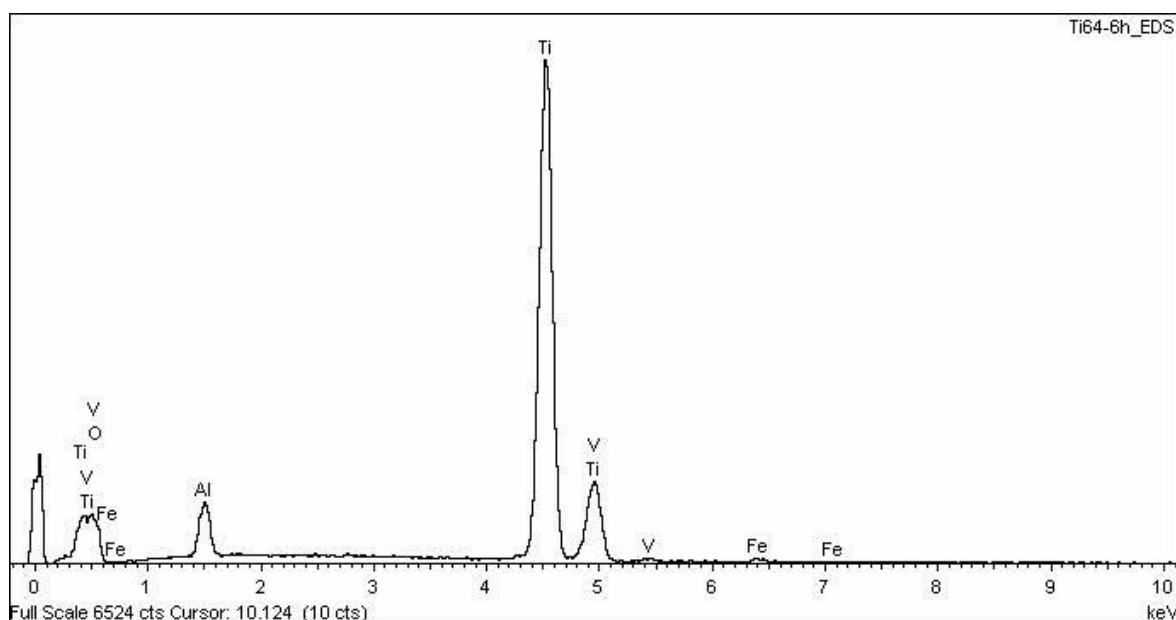
**Figura 4.8.** Microestructura del Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles observada per BEI





**Figura 4.9.** Formació d'òxid en el Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles observada per SEI

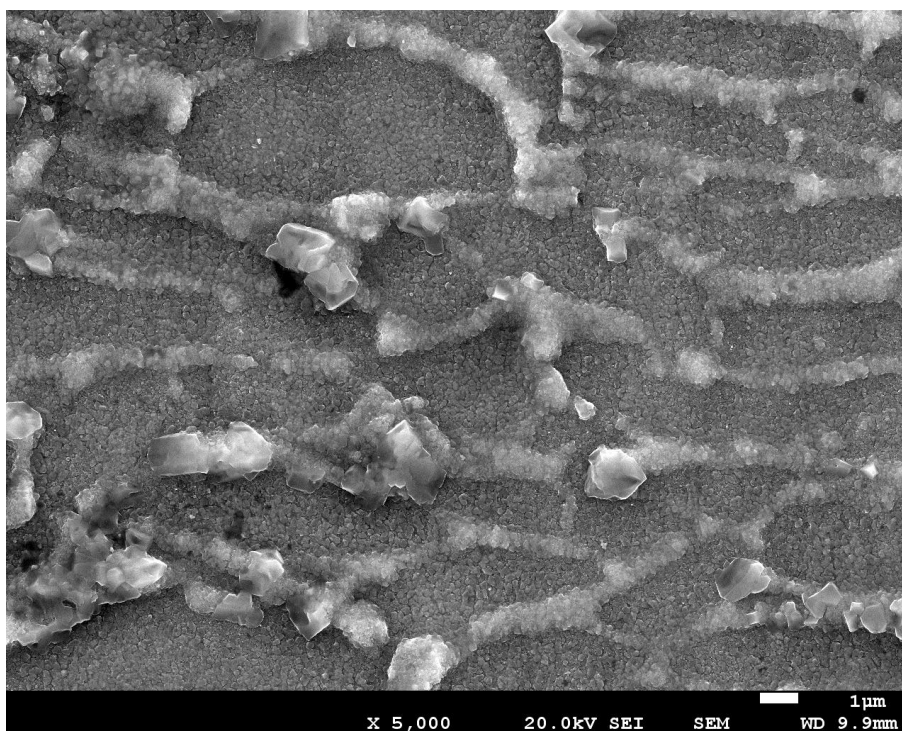
Realitzant un estudi d'energia dispersiva (EDS), podem conèixer la composició química de la superfície del Ti-64, veure **Figura 4.10**. S'observa que els elements més presents en aquest aliatge, després de 6 hores de tractament són el titani, en major proporció, i l'alumini i l'oxigen.



**Figura 4.10.** EDS per al Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles

#### 4.1.4.2. Exposició a 500 cicles

La mostra sotmesa a una exposició de 500 cicles presenta una capa d'òxid en la superfície molt major que l'obtinguda en la mostra de 5 cicles, veure **Figura 4.11**. En aquest cas, l'òxid es pot identificar fàcilment, ja que pren forma de cristalls.



**Figura 4.11.** Formació d'òxid en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles observada per SEI

També, podem observar les diferents tonalitats de gris que trobem en la superfície de la mostra (que corresponen a zones amb diferents pesos atòmics), i mitjançant el mètode EDS, podem analitzar cada una d'elles per separat. Mitjançant espectres és possible obtenir la composició química de cada una d'aquestes zones amb diferent tonalitat, veure **Figura 4.12** i **Taula 4.1**.

El realitzar aquest anàlisi de forma independent per cada zona, observem que la tonalitat de l'òxid no és independent a la seva composició. L'element predominant en cada un dels espectres és el titani, però també podem observar que com més petit sigui el percentatge d'oxigen, més clara és la tonalitat de gris de la zona.

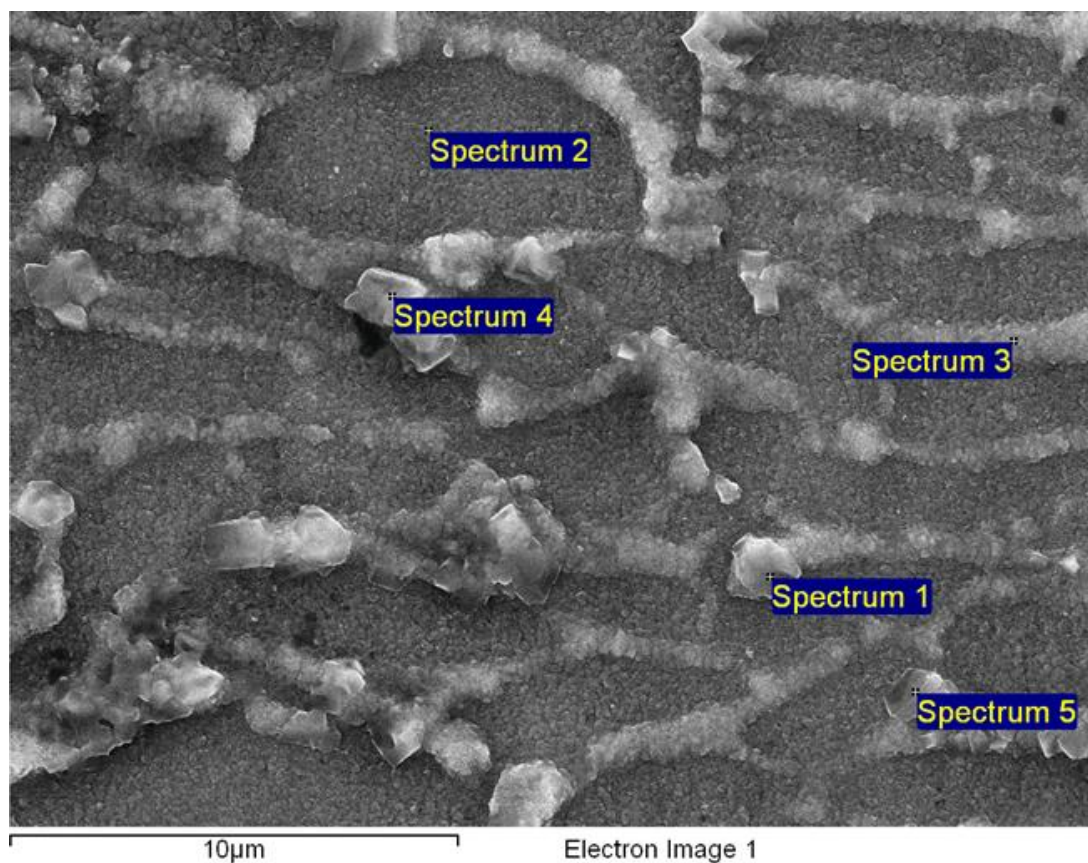


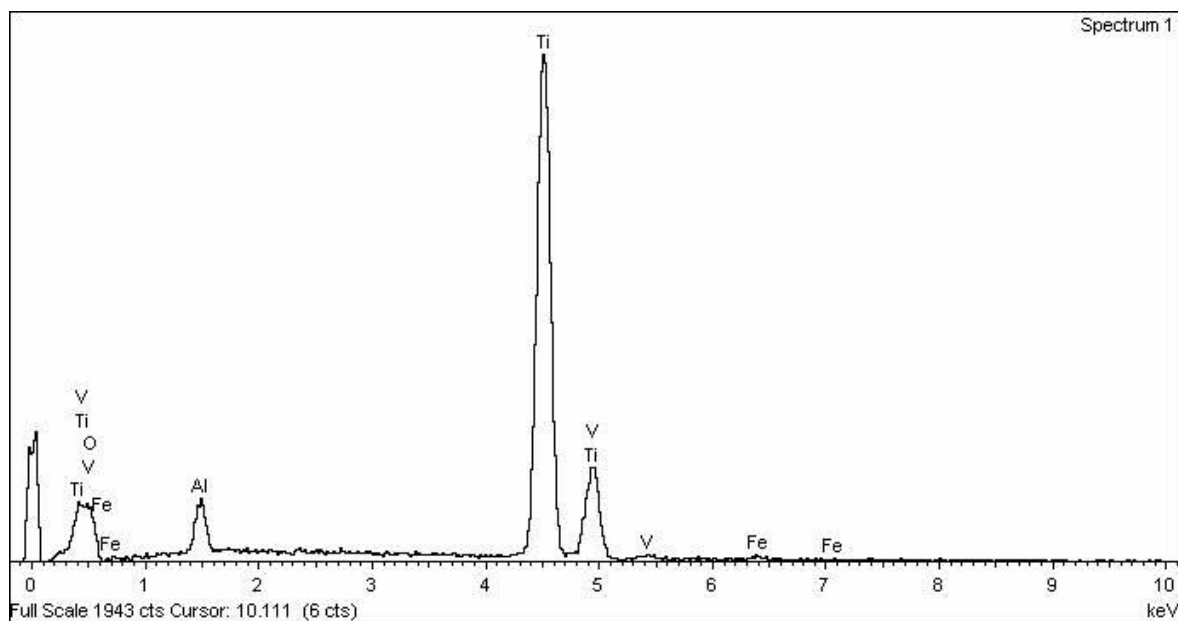
Figura 4.12. Zones de diferent pes atòmic en l'òxid de Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

Spectrum	In stats.	O	Al	Ti	V	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	29.10	3.75	62.78	3.68	0.69	100.00
Spectrum 2	Yes	40.82	3.59	55.60			100.00
Spectrum 3	Yes	47.66	2.69	46.63	2.20	0.82	100.00
Spectrum 4	Yes	41.99	3.48	50.09	3.29	1.15	100.00
Spectrum 5	Yes	39.30	3.66	53.86	2.76	0.41	100.00
Max.		47.66	3.75	62.78	3.68	1.15	
Min.		29.10	2.69	46.63	2.20	0.41	

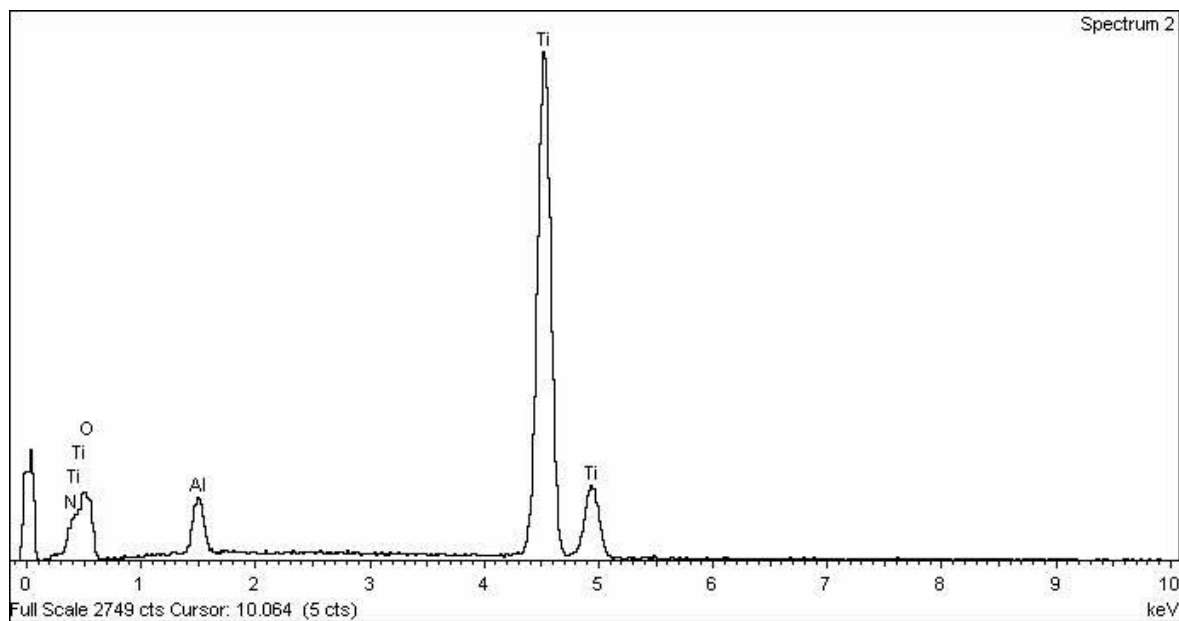
All results in weight%

Taula 4.1. Anàlisi quantitativ de cada espectre del Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

Aquest anàlisi quantitatiu és pot representar gràficament de forma independent per cada espectre, veure **Figura 4.13**, **Figura 4.14**, **Figura 4.15**, **Figura 4.16** i **Figura 4.17**.



**Figura 4.13.** EDS\_1 per al Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles



**Figura 4.14.** EDS\_2 per al Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles



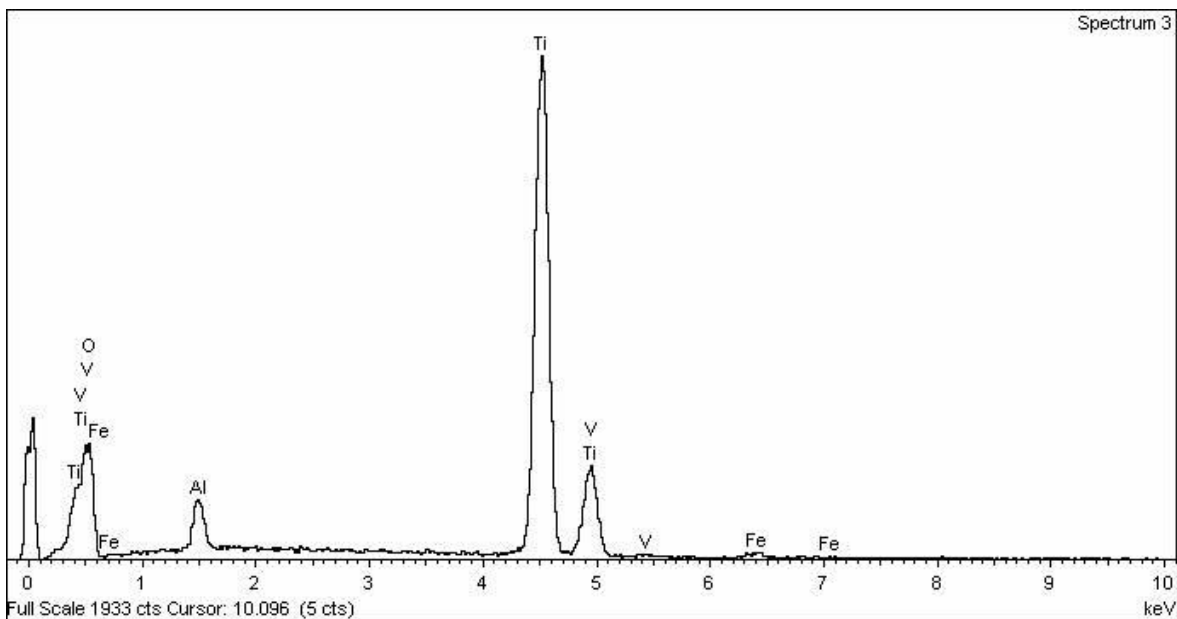


Figura 4.15. EDS\_3 per al Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

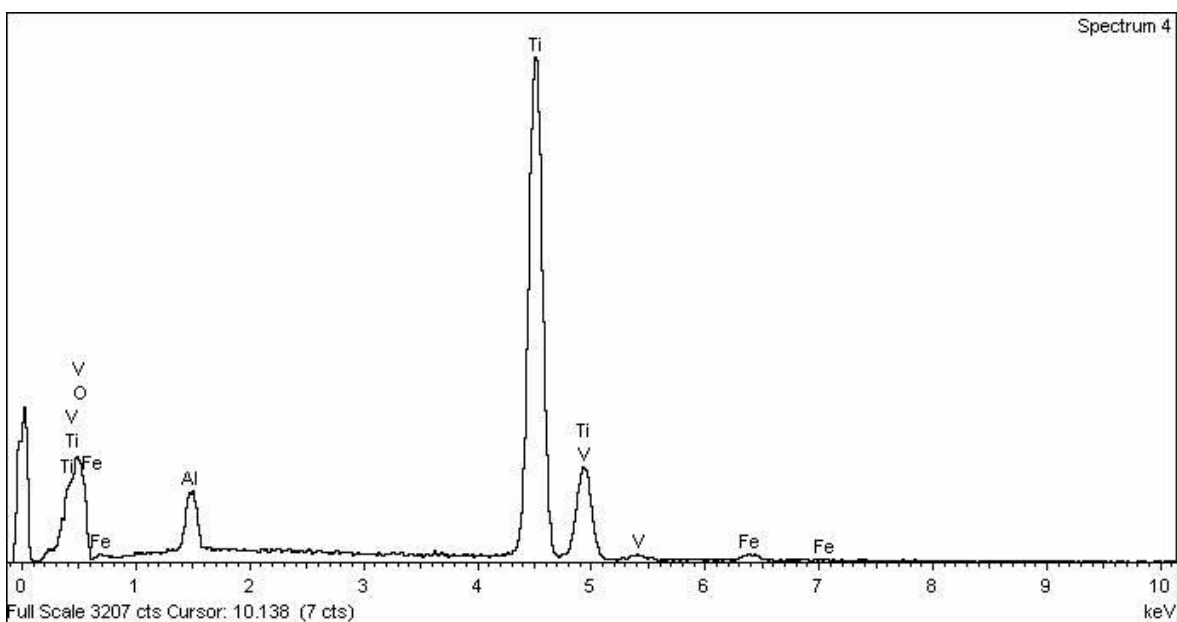


Figura 4.16. EDS\_4 per al Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

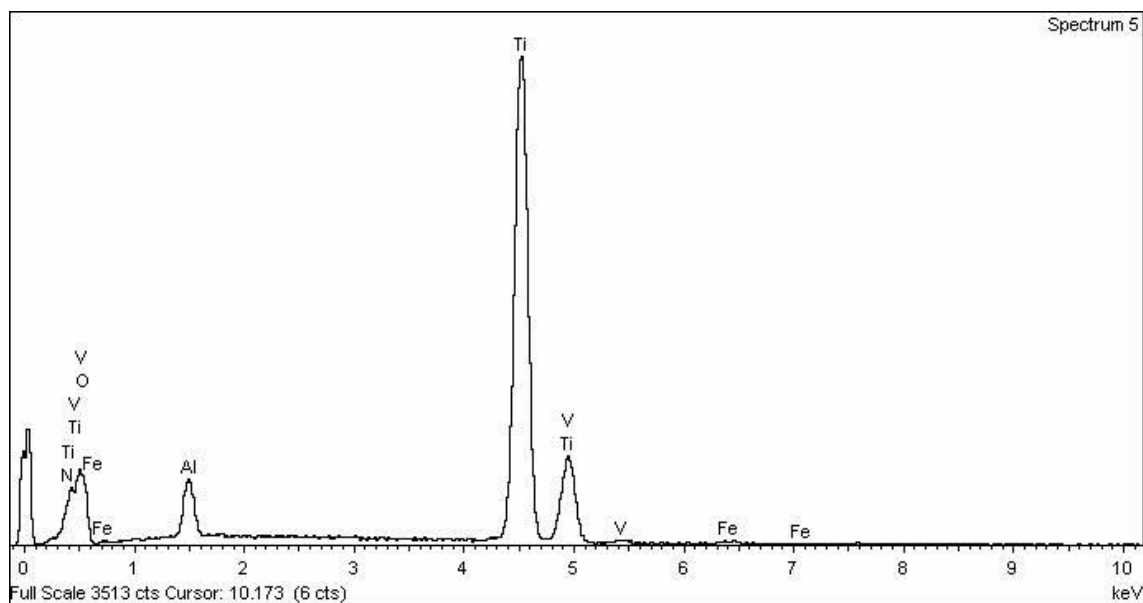


Figura 4.17. EDS\_5 per al Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

#### 4.1.5. DRX

A continuació es mostra l'espectre de difracció de 500. És important ressaltar que existeix la presència de diversos tant de Rutil com d'Anatasa, així com d'òxids no estequiomètrics i presència de les fases pròpies de l'aliatge.

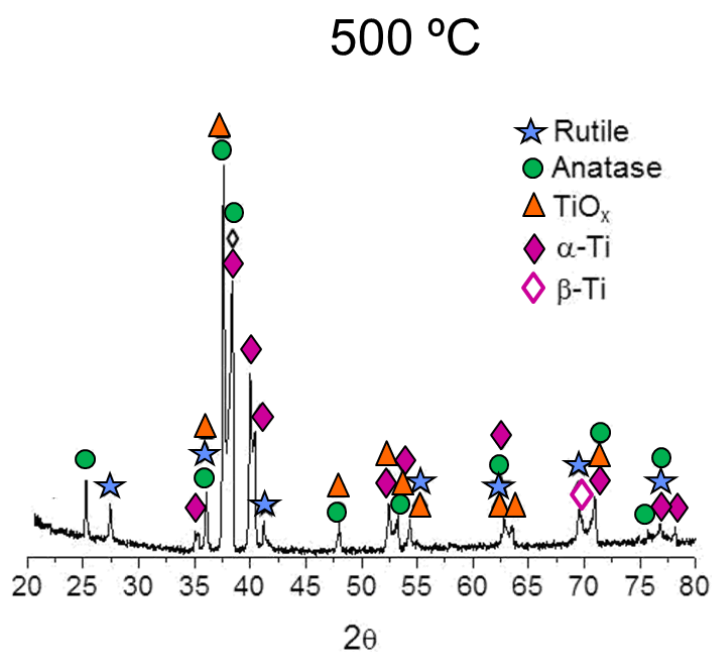
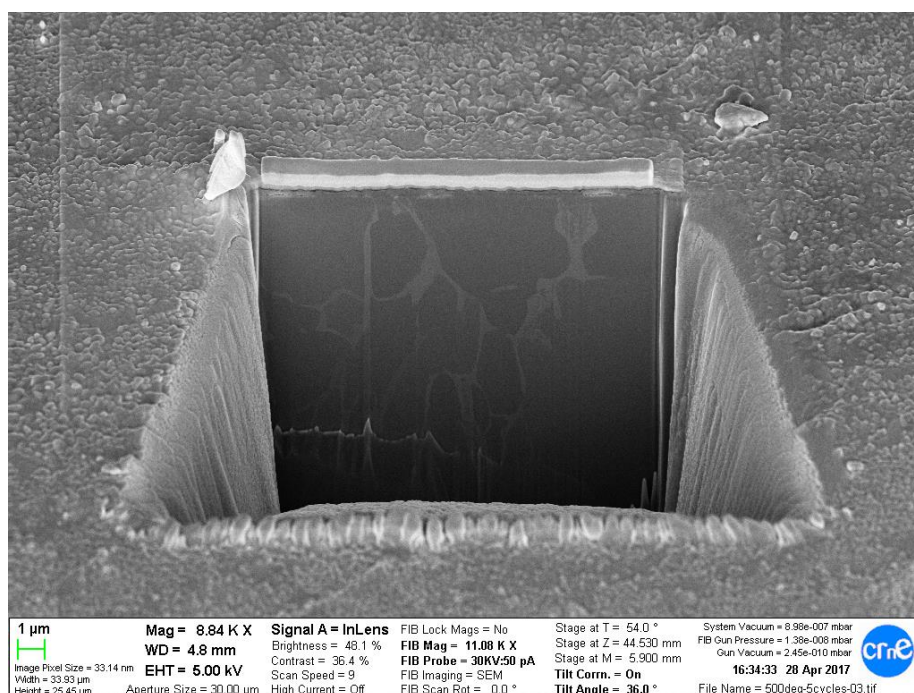


Figura 4.18. Espectre de difracció a 500°C

#### 4.1.6. FIB

##### 4.1.6.1. Exposició a 5 cicles

Mitjançant la microscòpia de força atòmica o FIB (Focused Ion Beam) podem observar la zona atacada amb el feix de ions, així com la capa de platí dipositada per a protegir la superfície durant l'estudi, veure **Figura 4.19**.



**Figura 4.19.** Zona atacada mitjançant un feix de ions en el Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles

Després de la realització d'aquest atac, i ampliant la imatge es poden distingir les diferents capes superficials de la mostra amb una excel·lent resolució, veure **Figura 4.20**. Primerament ens trobem amb una capa grisa i una capa blanca just a sota, això és la deposició de platí per a protegir la mostra. A continuació s'observa una altra capa, la coneguda com a capa- $\alpha$  i sota d'aquesta observem l'aliatge de titani sense canvis perceptibles.

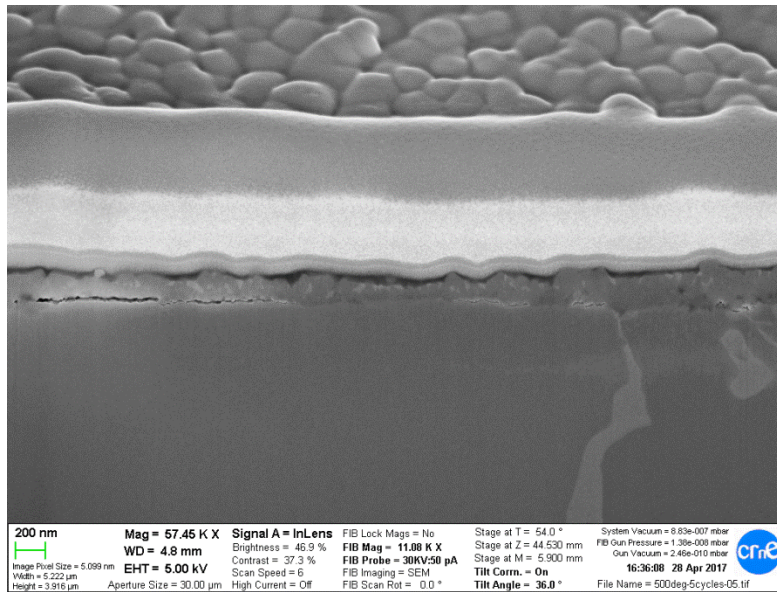


Figura 4.20. Capes superficials en el Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles

#### 4.1.6.2. Exposició a 500 cicles

Observem la zona atacada amb el feix de ions, així com la capa de platí dipositada per a protegir la superfície durant l'estudi, veure **Figura 4.21**. També es pot veure que per a 500 cicles, l'òxid format en la superfície és molt més abundant que per a 5 cicles.

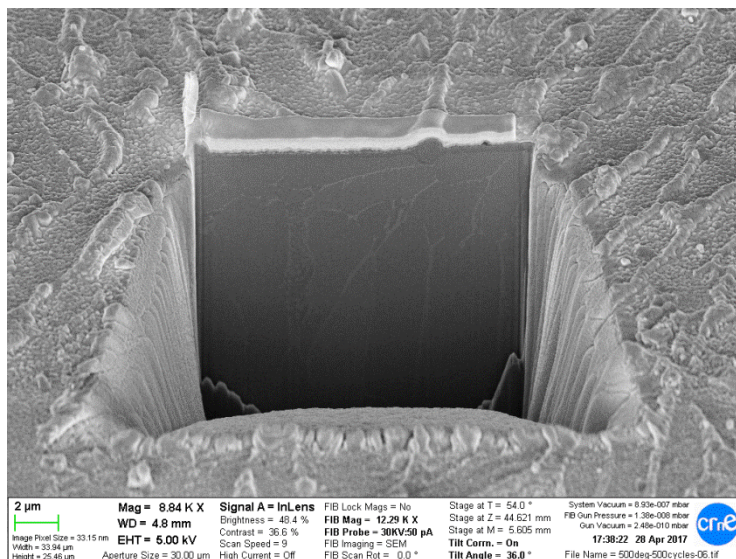
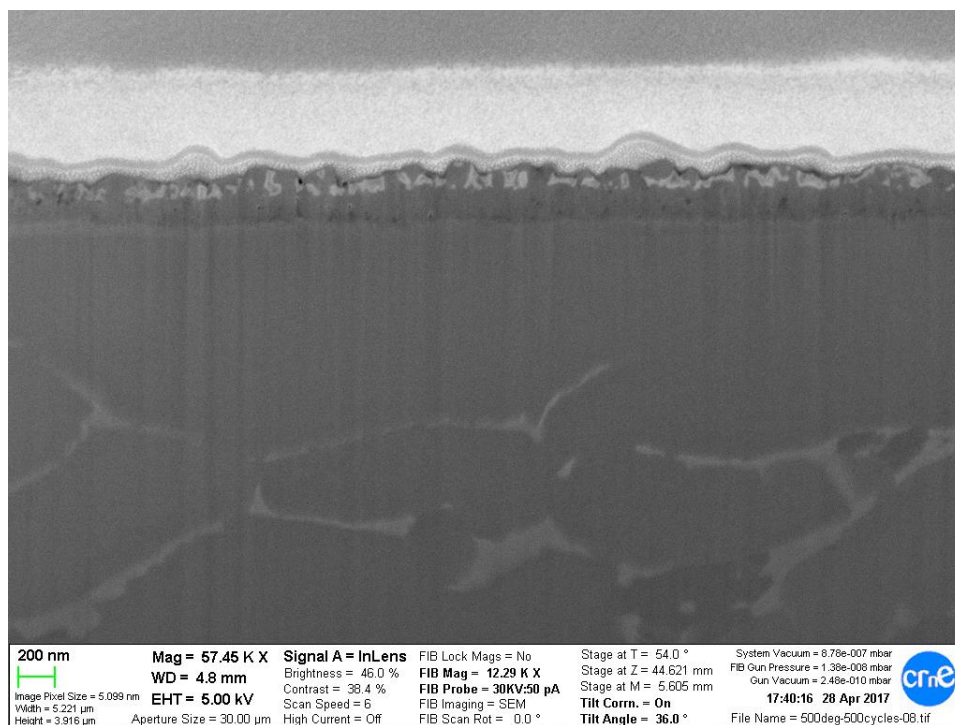


Figura 4.21. Zona atacada mitjançant un feix de ions en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

Ampliant la imatge es poden distingir les mateixes capes superficials que en la mostra de 5 cicles, veure **Figura 4.22**. En aquest cas podem veure que la capa- $\alpha$  té un espessor major, té un acabament més irregular i també unes tonalitats grises més clares a la part més externa.



**Figura 4.22.** Capes superficials en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

#### 4.1.7. Assaig Vickers

Assaig realitzat a 50 grams de força (HV0.05). Després de la realització de l'estudi de la duresa mitjançant l'assaig Vickers en les mostres tallades, s'observa que la zona més propera a la superfície es la més dura, ja que la fase  $\alpha$  té una duresa més elevada, i a mesura que anem entrant en la mostra, aquesta disminueix d'una forma progressiva, veure **Figura 4.23**.

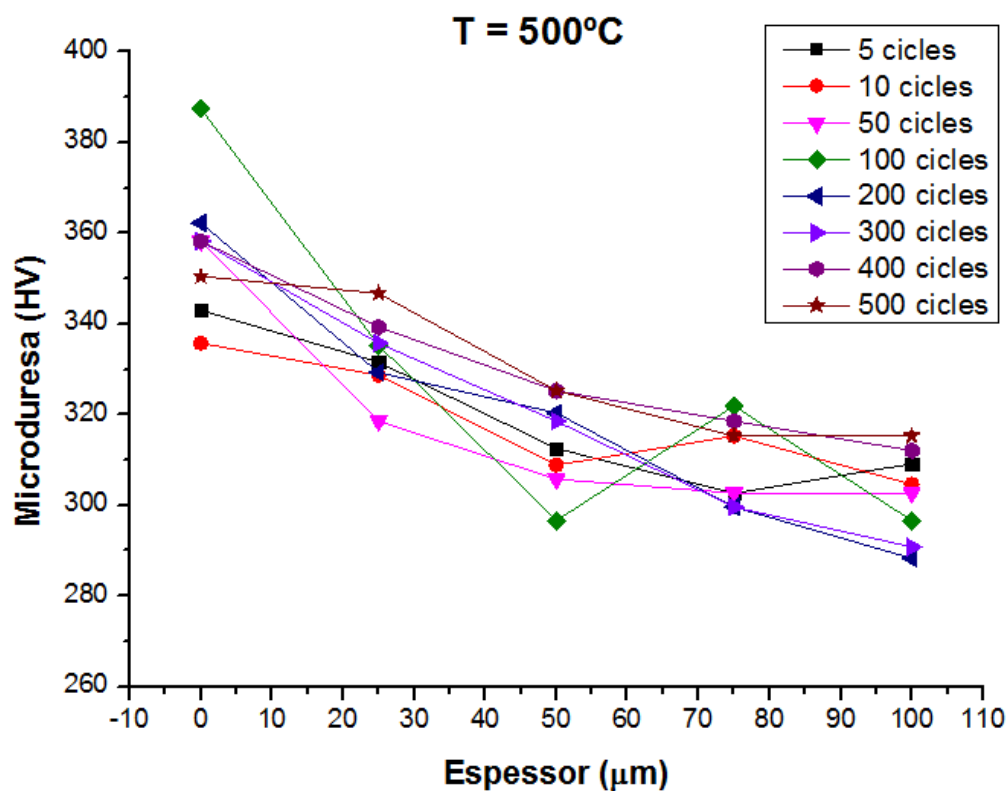


Figura 4.23. Microdureza per al Ti-64 a 500°C

Per la realització d'aquest gràfic s'ha omès el valor a 25 cicles, ja que en els resultats hi havia hagut una errada en l'obtenció de dades.

#### 4.1.8. Espessor de la capa- $\alpha$

Un cop tallades les mostres i embaquelitades, s'ha realitzat l'atac químic per poder revelar la capa- $\alpha$  i així quantificar el seu espessor. Després d'aquest atac s'han analitzat les mostres mitjançant microscòpia òptica confocal.

S'ha pogut observar que fins la mostra tractada a 100 cicles, la capa- $\alpha$  no es pot identificar, veure **Figura 4.24** i **Figura 4.25**.



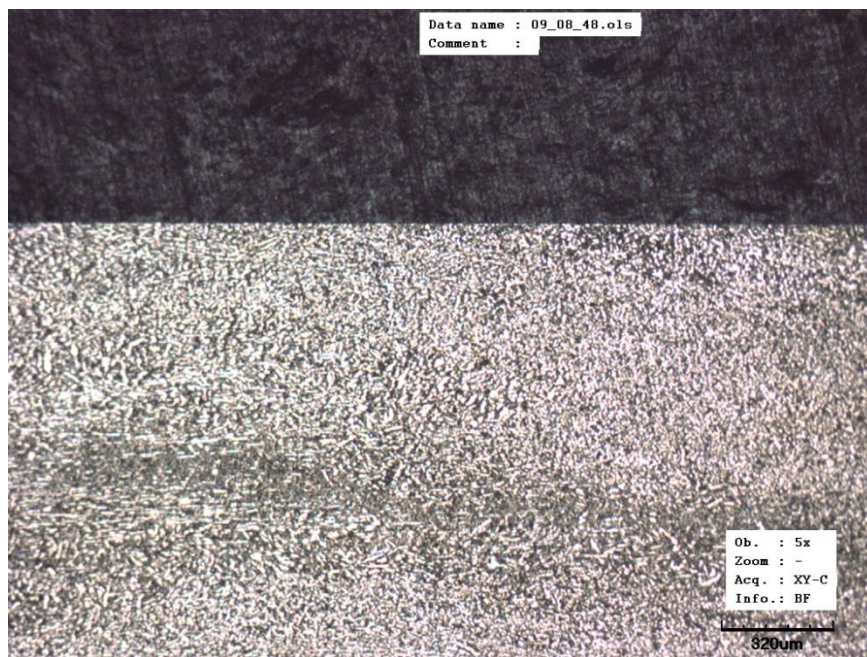


Figura 4.24. Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 50 cicles on no s'identifica capa- $\alpha$

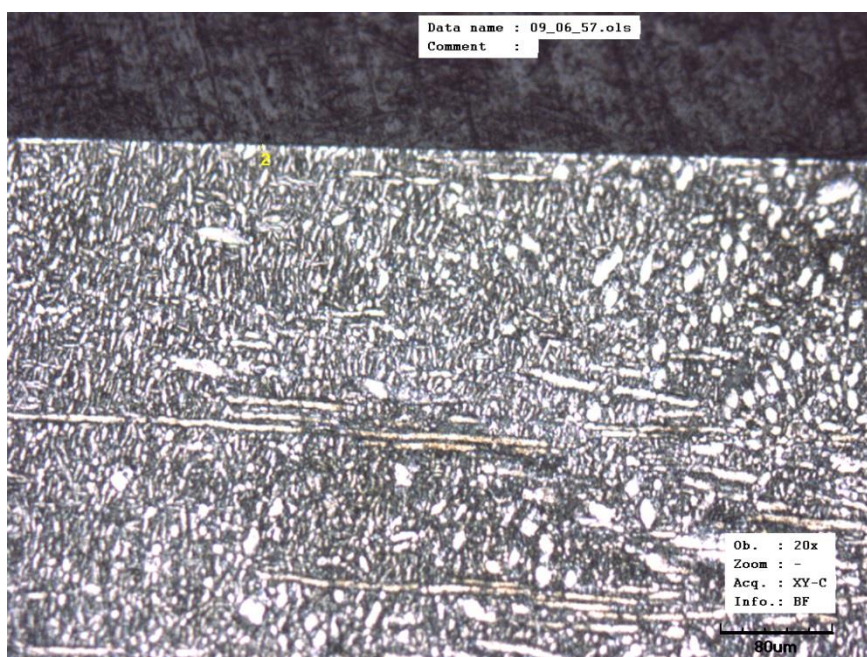
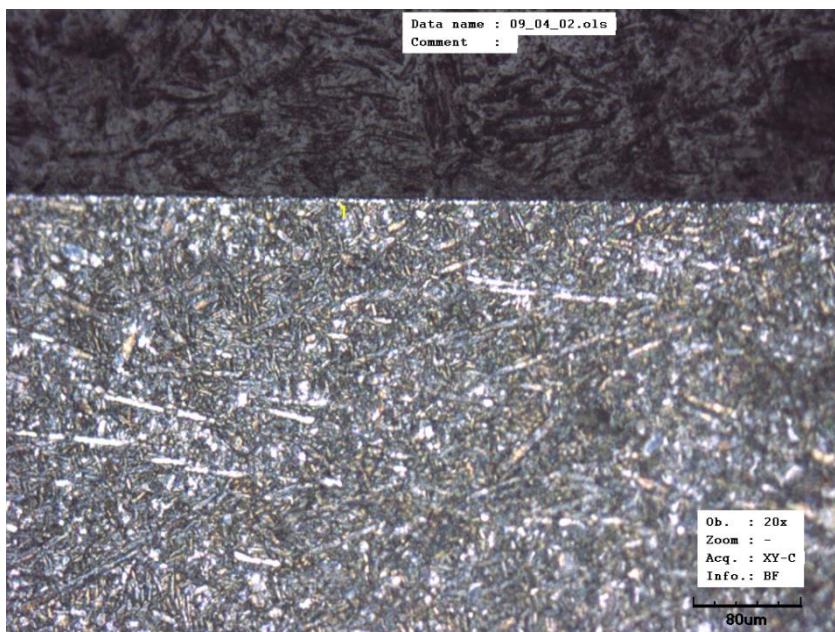


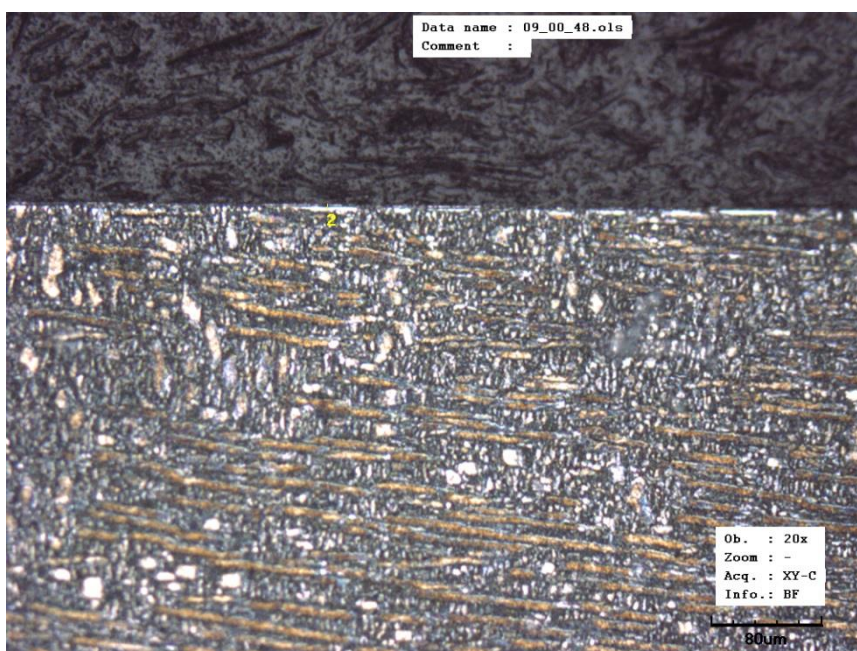
Figura 4.25. Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 100 cicles on s'identifica capa- $\alpha$

Després d'analitzar totes les mostres disponibles, es pot veure clarament com l'espessor de la capa- $\alpha$  augmenta a mesura que augmenta el temps de tractament al que han estat sotmeses les mostres, veure Figura 4.26, Figura 4.27, Figura 4.28, Figura 4.29, Figura 4.30 i Taula 4.2.





*Figura 4.26. Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 200 cicles on s'identifica capa- $\alpha$*



*Figura 4.27. Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 300 cicles on s'identifica capa- $\alpha$*



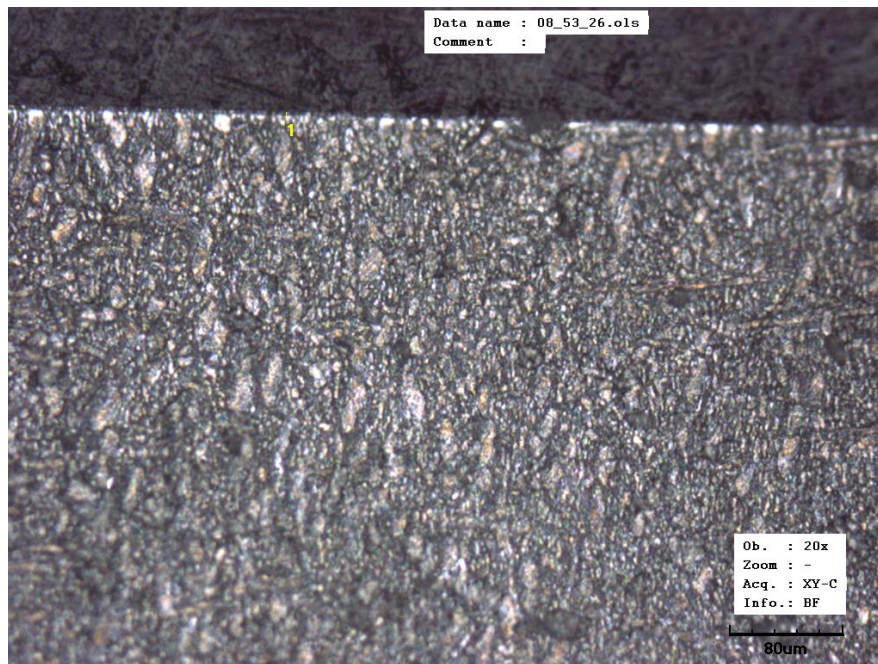


Figura 4.28. Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 400 cicles on s'identifica capa- $\alpha$

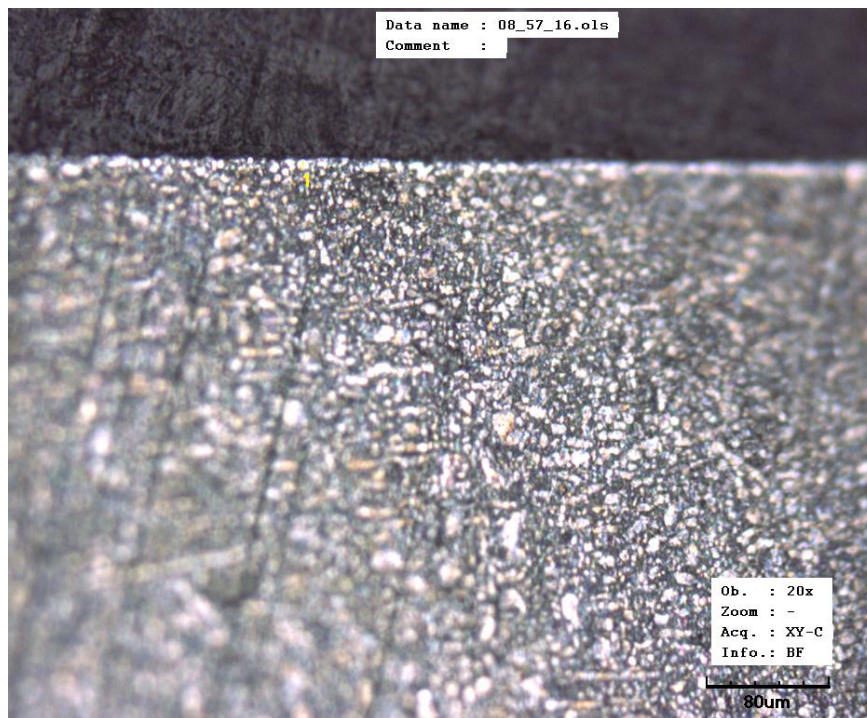
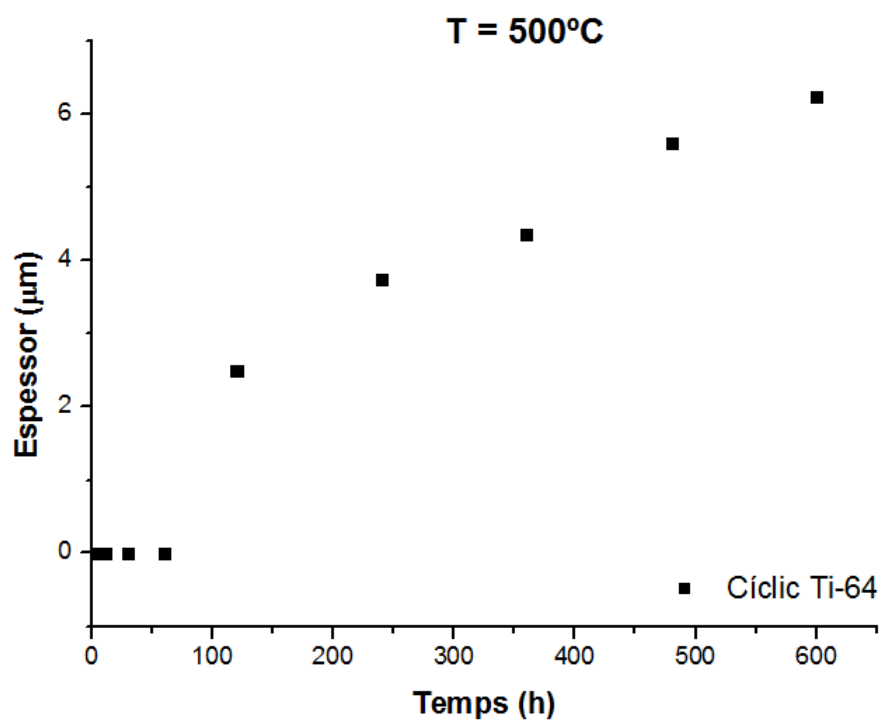


Figura 4.29. Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles on s'identifica capa- $\alpha$

Cicles	Espessor ( $\mu\text{m}$ )
100	2,4956
200	3,7435
300	4,3674
400	5,6152
500	6,2391

*Taula 4.2. Espessor de la capa- $\alpha$  en el Ti-64 a 500°C*



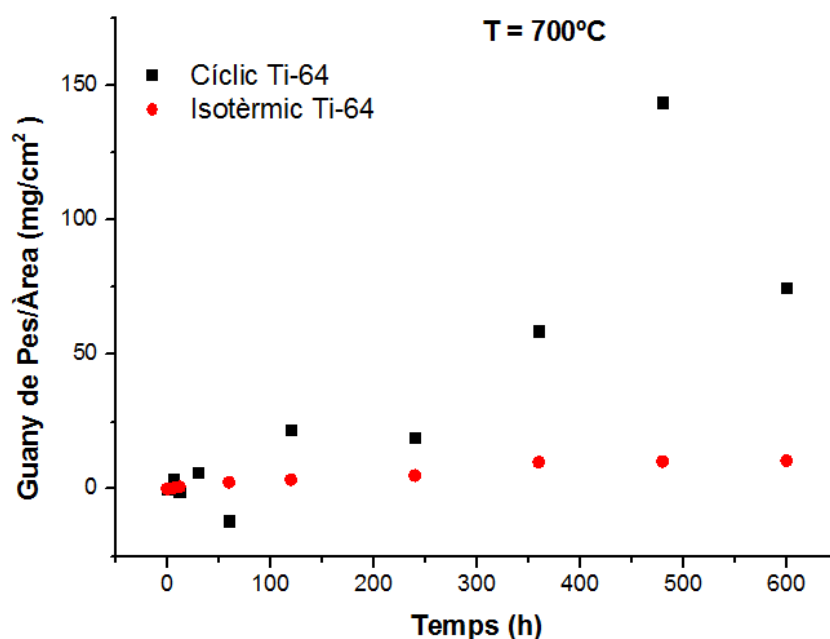
*Figura 4.30. Espessor de la capa- $\alpha$  en el Ti-64 a 500°C*

## 4.2. Resultats a 700°C

### 4.2.1. Cinètica d'oxidació

El guany de pes per unitat d'àrea augmenta amb el pas del temps, degut a la formació d'òxid, tant per les mostres cícliques, estudiades en aquests treball, com per les mostres isotèrmiques, estudiades en la tesi de Birhan, veure **Figura 4.31**.

Aquest és el resultat esperat, tal i com passava a 500°C, però veiem que hi ha valors en què el guany és negatiu, i que la mostra de 400 cicles pren un valor totalment erroni. Això es degut a que a aquesta temperatura, la formació d'òxid era tan gran que es trencava, i per tant, hi havia pèrdua de material, tant en el forn com en el procés d'extracció de les mostres. Per intentar pal·liar aquests problema, es guardaven les mostres dins d'unes caixetes de plàstic, prèviament tarades amb la balança, i s'hi introduïa la mostra i tot l'òxid possible que s'havia després de la superfície.



**Figura 4.31.** Guany de pes per unitat d'àrea segons el tractament cíclic i isotèrmic a 700°C del titani Ti-64

Comparant ara el resultat cíclic del Ti-64 amb el de l'aliatge Ti-6242, realitzat en el projecte de Joan Morata, veure **Figura 4.32**, veiem que l'aliatge Ti-64 té un guany de pes significativament major que el del Ti-6242, sobretot a partir de les 300 hores de tractament. Podem concloure que a temperatures elevades el Ti-64 presenta una capa d'òxid major, i que per tant resisteix pitjor a altes temperatures que el Ti-6242.

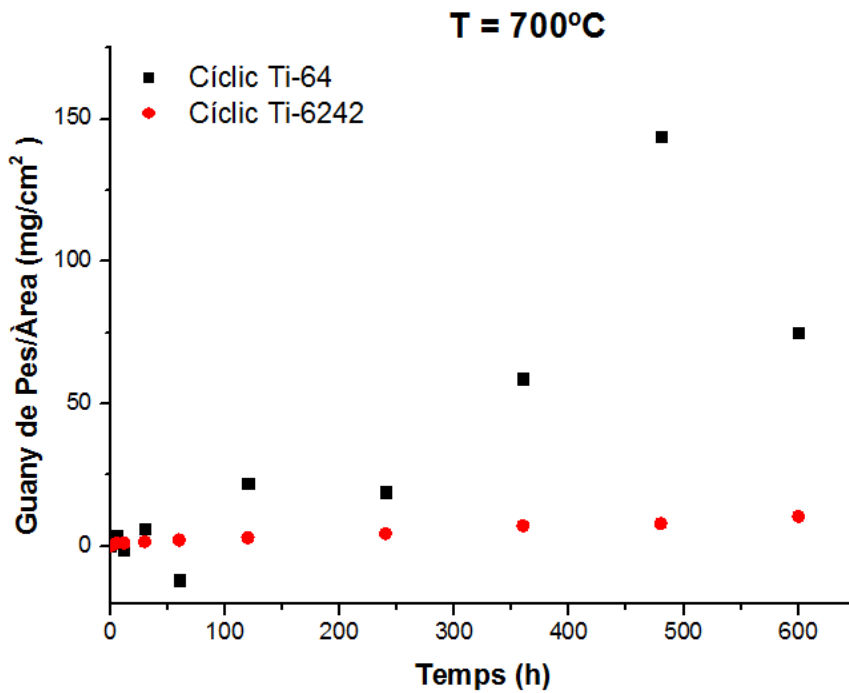


Figura 4.32. Guany de pes per unitat d'àrea pels aliatges de titani Ti-64 i Ti-6242 en tractament cíclic a 700°C

Analitzant únicament la mostra cíclica de Ti-64 i realitzant-li una regressió lineal amb escala logarítmica del guany de pes per unitat d'àrea, podem obtenir el valor del paràmetre  $n$ , veure **Figura 4.33**. Aquest paràmetre mostra la llei d'oxidació que segueix aquest aliatge, tal i com s'ha descrit a l'apartat 2.5.1.

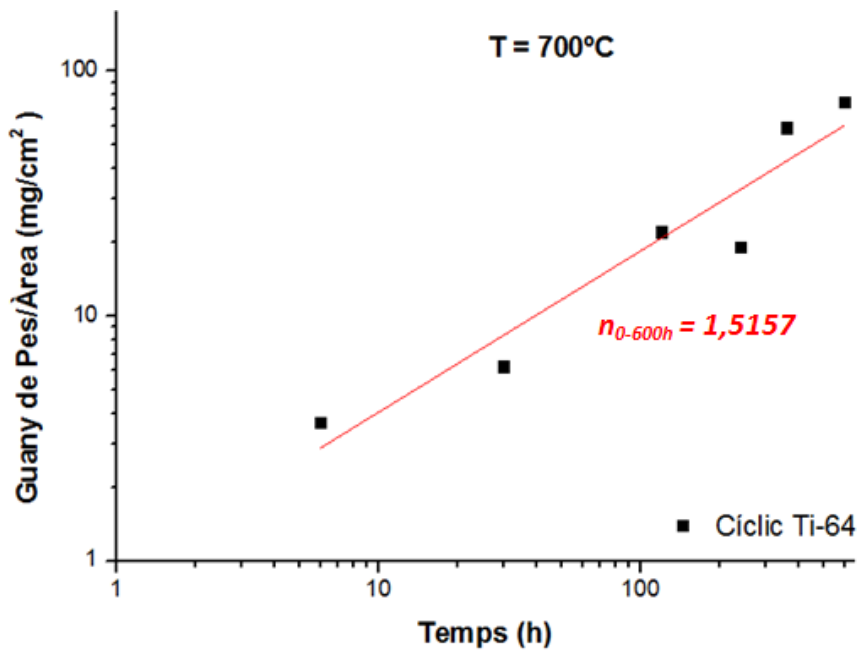
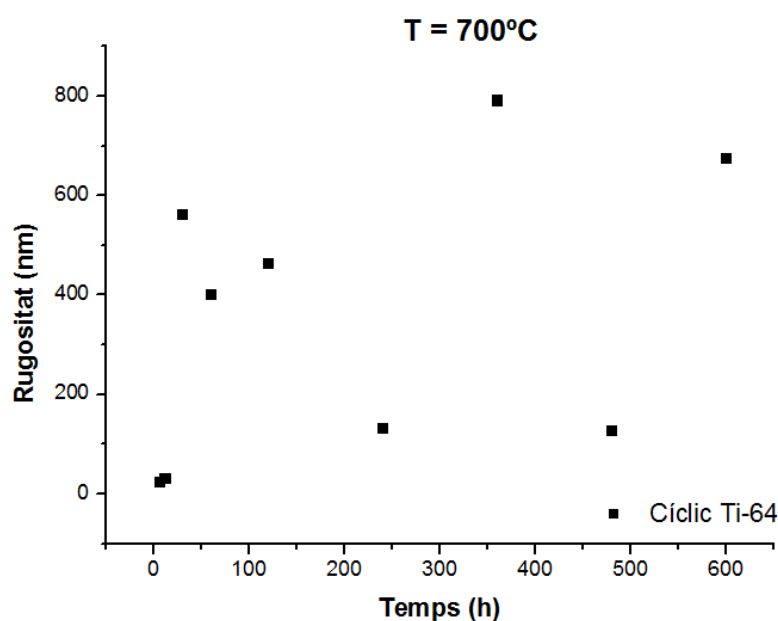


Figura 4.33. Paràmetre  $n$  de la cinètica d'oxidació per al Ti-64 a 700°C

En aquest cas la  $n$  pren un valor de 1,5157, per tant, obeeix una llei d'oxidació parabòlica.

#### 4.2.2. Rugositat

Degut a l'aleatorietat dels resultats obtinguts, no es pot extreure cap conclusió útil ni fiable, veure **Figura 4.34**. Això ha succeït a causa de l'òxid format a la superfície que s'ha trencat i després de la mostra, fent molt irregular la mesura de la rugositat superficial.



**Figura 4.34.** Rugositat superficial per al Ti-64 a 700°C

#### 4.2.3. Microscòpia confocal

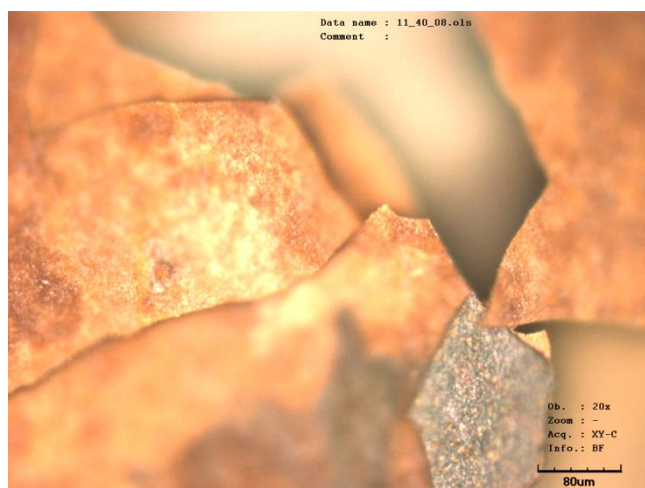
Analitzant les mostres en el microscopi òptic confocal s'observa que en els 5 primers cicles s'ha produït un canvi de color adquirint tons taronges i blaus, veure **Figura 4.35**.



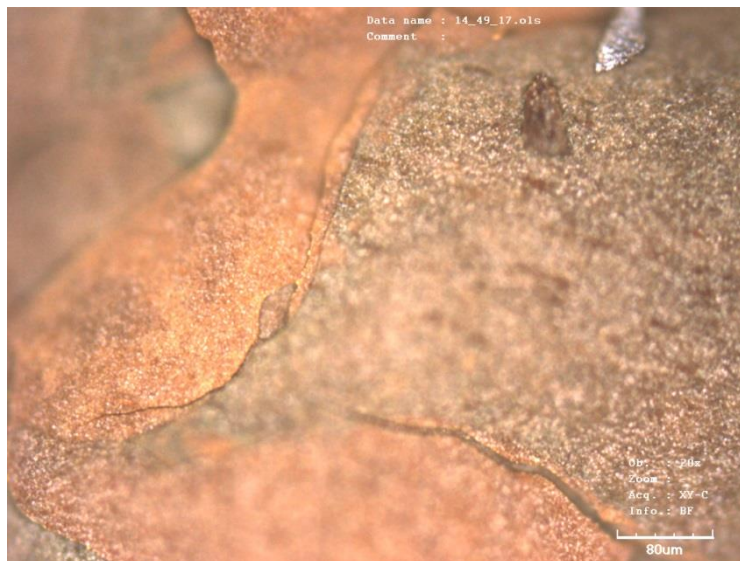


**Figura 4.35.** Superfície del Ti-64 després de 5 cicles

A partir dels 25 cicles s'observa un canvi bruscat en la superfície, doncs la formació d'òxid és ja molt evident, veure **Figura 4.36** **Figura 4.37** i **Figura 4.28**. Aquest òxid es forma creant cristalls en la superfície i es desprèn totalment de la mostra. A mesura que avança el tractament i l'òxid augmenta, els cristalls formats van perdent aquestes tonalitats més vives i brillants per adquirir un to més fosc.



**Figura 4.36.** Òxid en la superfície del Ti-64 després de 25 cicles

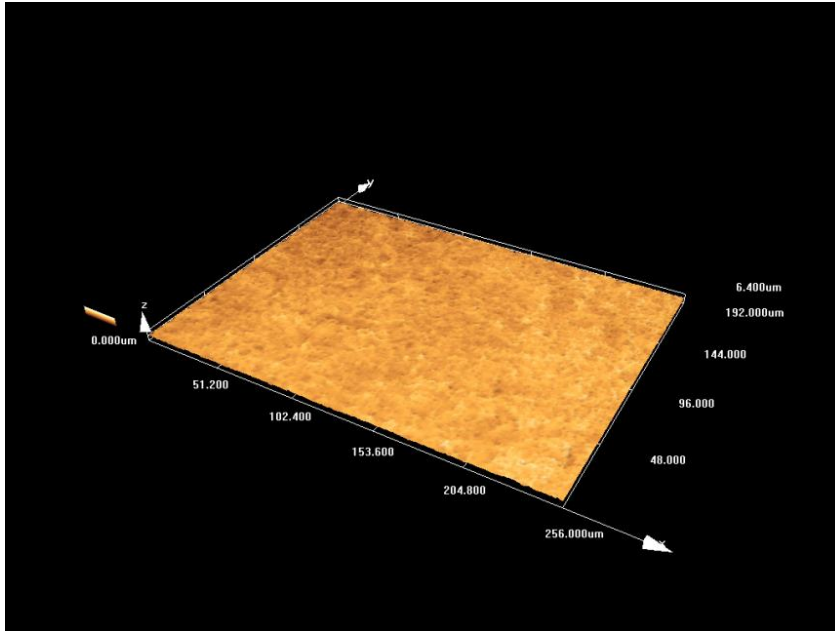


**Figura 4.37.** Òxid en la superfície del Ti-64 després de 200 cicles

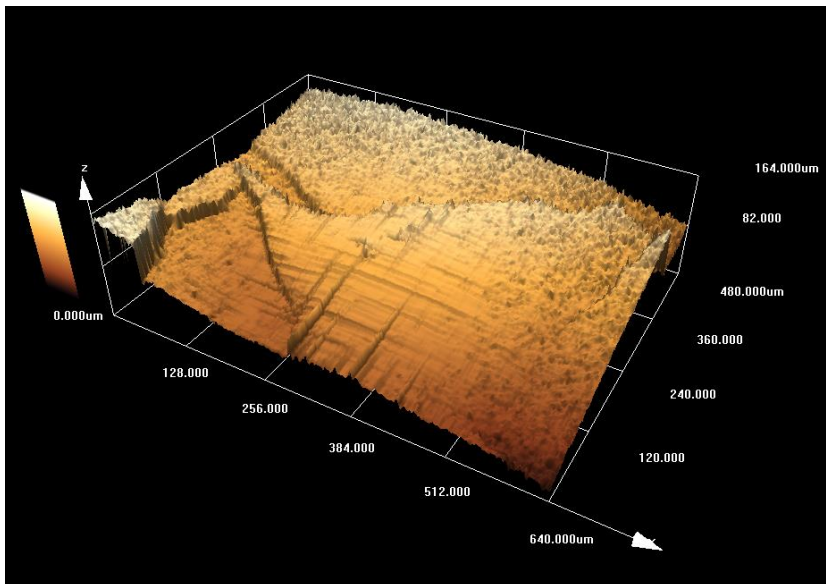


**Figura 4.38.** Òxid en la superfície del Ti-64 després de 500 cicles

Utilitzant la funció 3D del microscopi òptic confocal observem que als primers cicles ja presenta una rugositat, però moderada, veure **Figura 4.39**. En canvi, a partir dels 25 cicles, l'òxid creat a la superfície ja sobresurt la rugositat estàndard de la mostra, veure **Figura 4.40**.



*Figura 4.39. Rugositat superficial del Ti-64 després de 5 cicles*



*Figura 4.40. Rugositat superficial del Ti-64 després de 500 cicles*

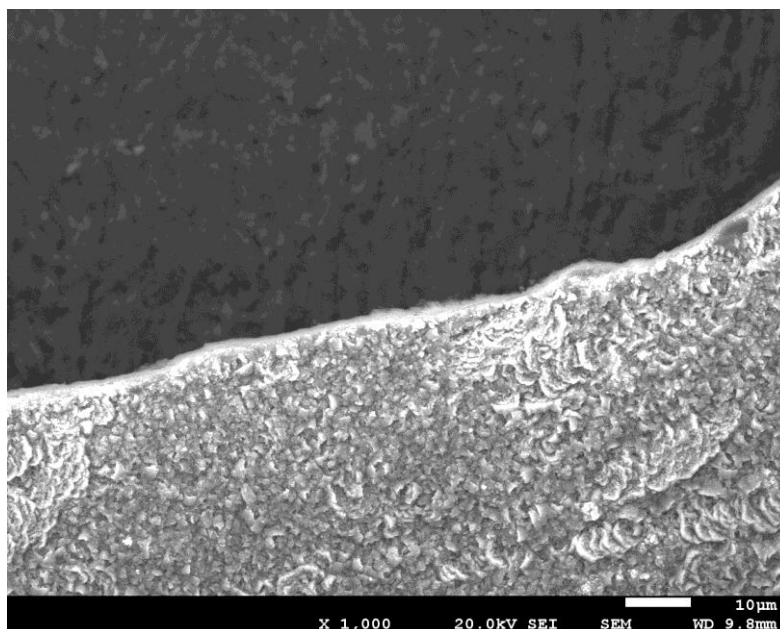


#### 4.2.4. SEM

Mitjançant la microscòpia òptica de rastreig s'ha analitzat solament una mostra, la corresponent a 10 cicles. Això és degut a que a partir d'aquest punt la superfície de les mostres es trencava degut a l'òxid format en el forn. S'ha optat per analitzar aquesta ja que no es veia una gran diferència amb la mostra sotmesa a 5 cicles.

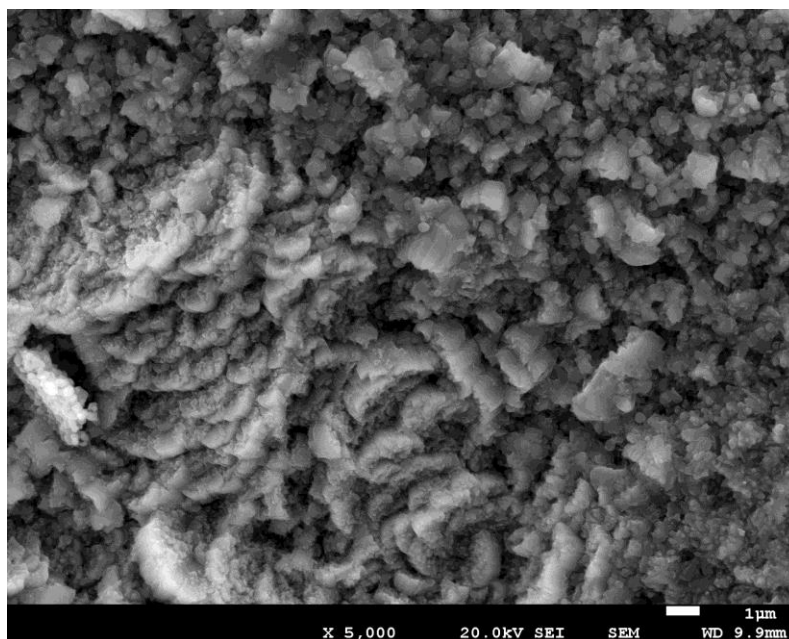
##### 4.2.4.1. Exposició a 10 cicles

En aquesta mostra encara no s'ha després totalment l'òxid de la superfície però si que es poden observar clarament les zones on hi ha òxid encastat a la superfície i les zones on ja s'ha trencat, veure **Figura 4.41**.



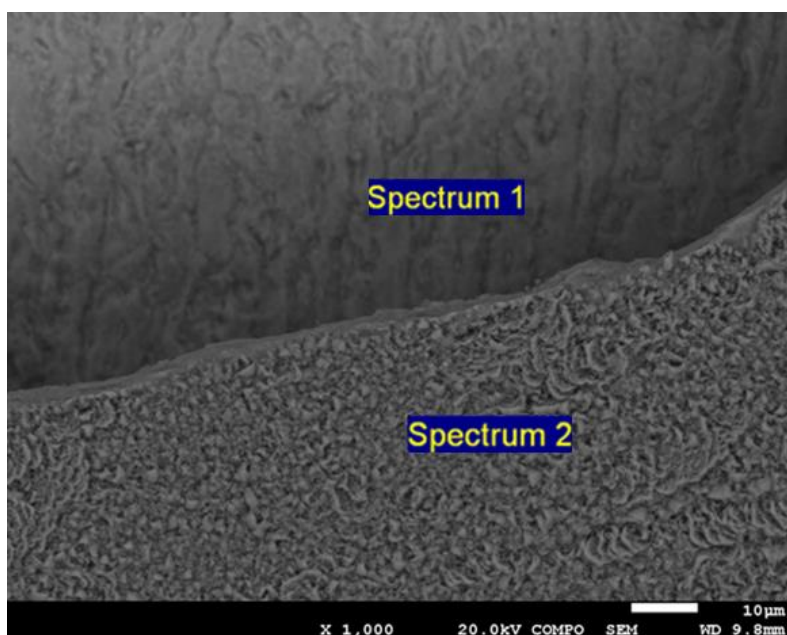
**Figura 4.41.** Formació d'òxid en el Ti-64 després d'un tractament de 10 cicles observada per SEI

Ampliant més la zona de l'òxid, veure **Figura 4.42**, s'observa que esta format per cristalls d'una mida més petita que els observats en el microscopi confocal, i que són aquests que units formen les estructures observades mitjançant la microscòpia òptica.



**Figura 4.42.** Estructura de l'òxid en el Ti-64 després d'un tractament de 10 cicles observada per SEI

Com hem pogut observar anteriorment, es distingeixen perfectament dues zones, una on la capa d'òxid creada s'ha després de la mostra, i una altra on encara hi està encastada. Mitjançant el mètode EDS podem analitzar cada una de elles per separat. Mitjançant espectres es possible obtenir la composició química de cada una d'aquestes zones, veure **Figura 4.43** i **Taula 4.3**.



**Figura 4.43.** Zones de diferent pes atòmic en el Ti-64 després d'un tractament de 10 cicles

Processing option: All elements analysed (Normalised)

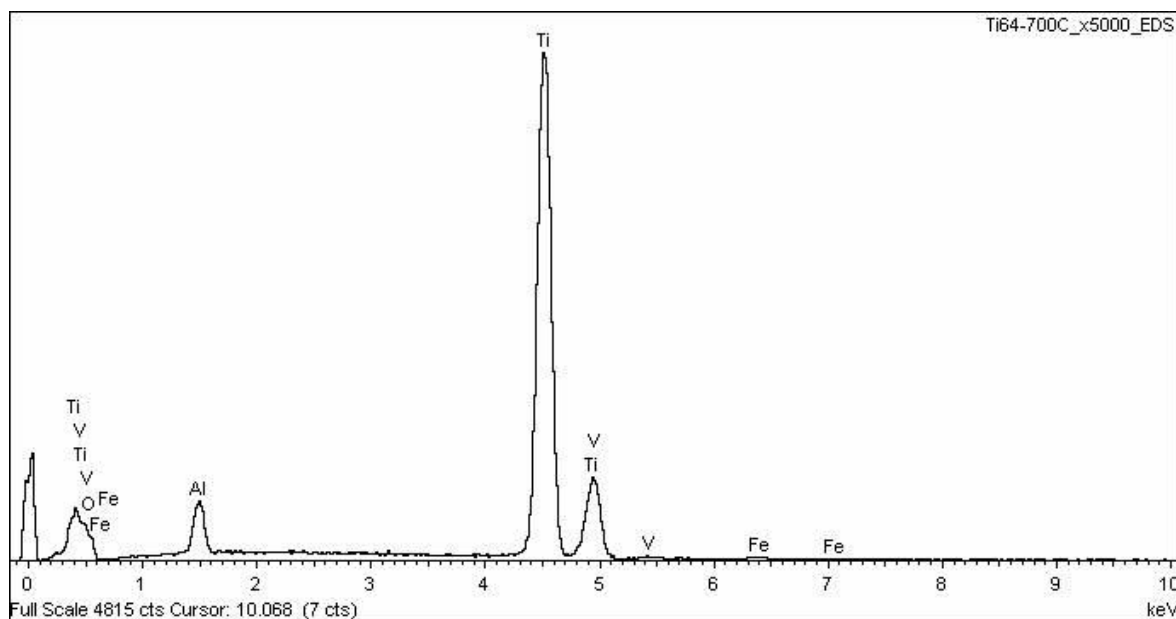
Spectrum	In stats.	O	Al	Ti	V	Fe	Total
Ti64-700C_x5000_EDS	Yes	25.16	4.08	68.06	2.16	0.54	100.00
Ti64-700C_x5000_02_EDS	Yes	44.24	9.50	43.52	2.17	0.57	100.00
Mean		34.70	6.79	55.79	2.16	0.55	100.00
Std. deviation		13.49	3.84	17.36	0.01	0.02	
Max.		44.24	9.50	68.06	2.17	0.57	
Min.		25.16	4.08	43.52	2.16	0.54	

All results in weight%

**Taula 4.3.** Anàlisi quantitativa de cada espectre del Ti-64 després d'un tractament de 10 cicles

Es pot observar que en la zona que encara no s'ha després l'òxid format, l'element predominant és l'oxigen, i també té un alt percentatge d'alumini. Mentre que l'altra zona on l'òxid ja s'ha després de la superfície, l'element principal de l'aliatge és el titani.

Aquests anàlisis quantitativa és pot representar gràficament de forma independent per cada espectre, veure **Figura 4.44** i **Figura 4.45**.



**Figura 4.44.** EDS\_1 per al Ti-64 després d'un tractament de 10 cicles

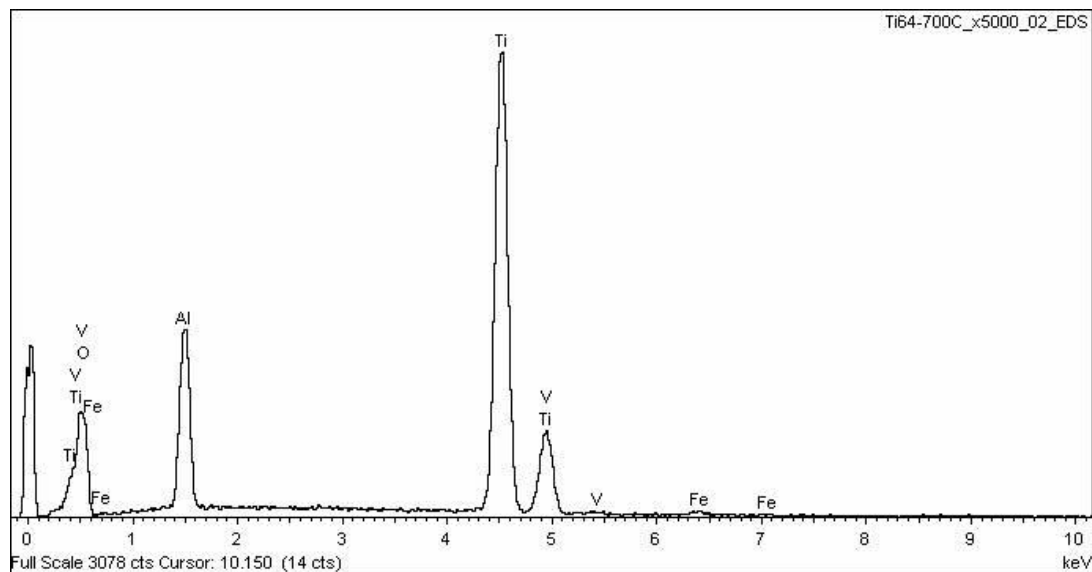


Figura 4.45. EDS\_2 per al Ti-64 després d'un tractament de 10 cicles

#### 4.2.5. DRX

A continuació es mostra l'espectre de difracció de 700 °C. S'observa majoritàriament la presència de Rutil, veure **Figura 4.46**.

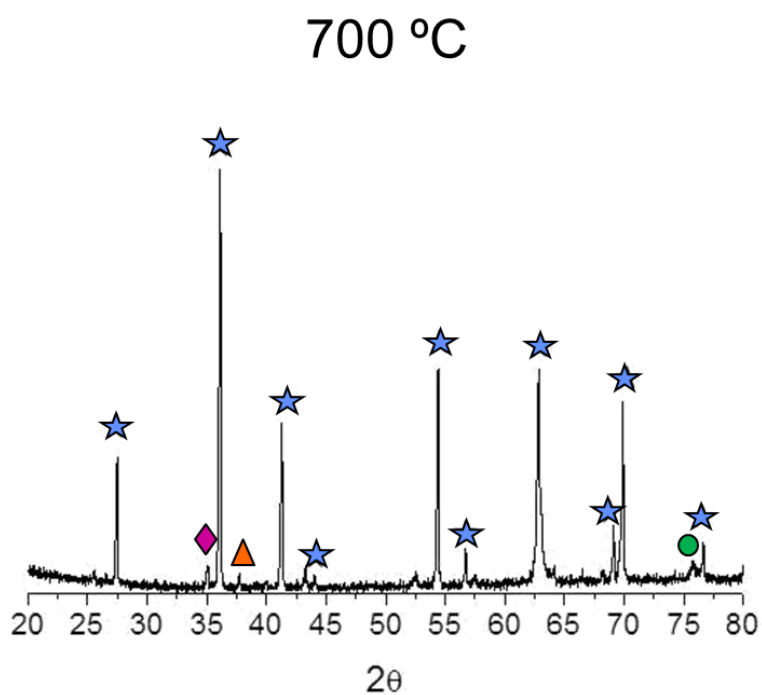


Figura 4.46. Espectre de difracció a 700°C

#### 4.2.6. FIB

Degut a l'òxid després de la superfície de les mostres observat mitjançant la microscòpia confocal i el SEM, s'ha declinat analitzar cap mostra de 700°C mitjançant aquest mètode, ja que els resultats obtinguts no serien útils.

#### 4.2.7. Assaig Vickers

Assaig realitzat a 50 grams de força (HV0.05). Degut a l'òxid després, només s'han assajat les dues primeres mostres a aquesta temperatura. Ha sigut suficient per veure que en la zona on hi ha capa- $\alpha$  la duresa és molt més elevada, al sortir d'aquesta zona baixa dràsticament i, tot i que continua disminuint, es manté quasi bé estable, veure **Figura 4.47**.

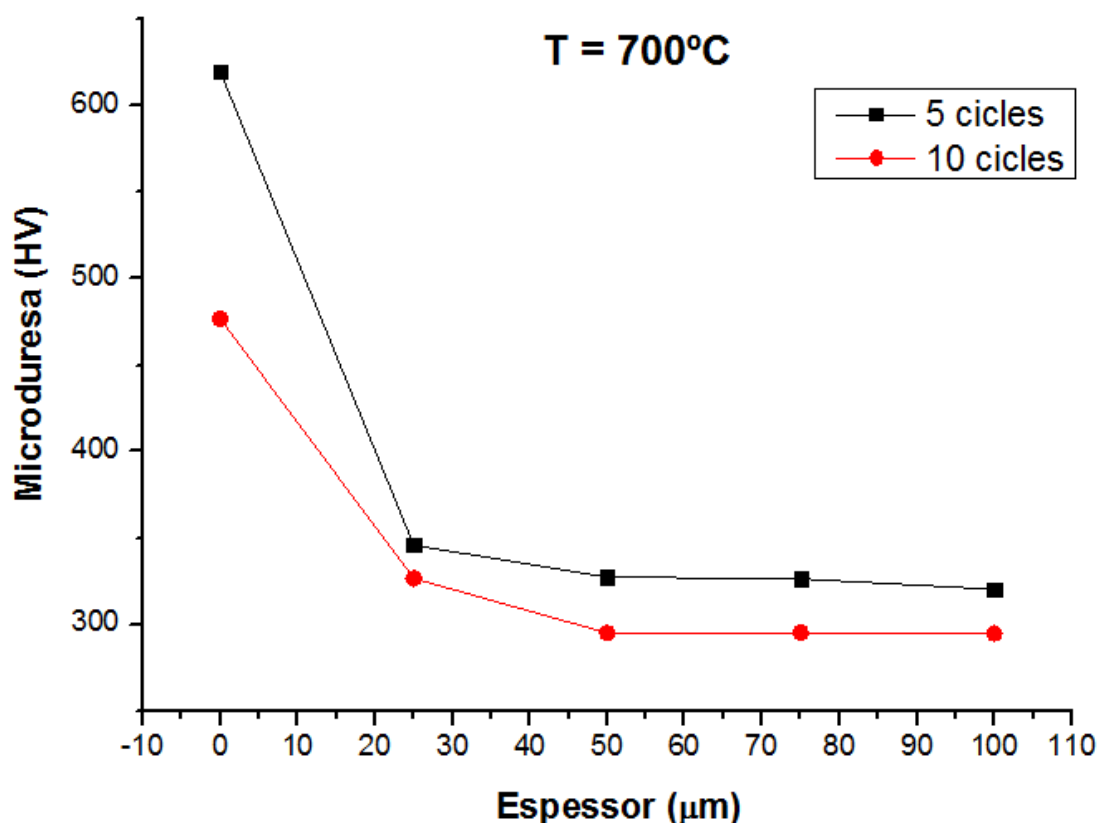
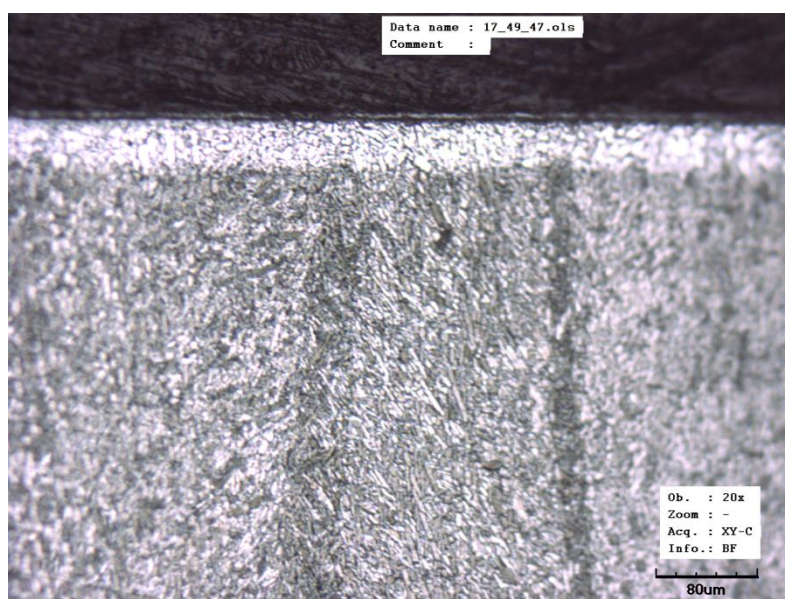


Figura 4.47. Microduresa per al Ti-64 a 700°C

#### 4.2.8. Espessor de la capa- $\alpha$

Un cop tallades les mostres i embaquelitades, s'ha realitzat l'atac químic per poder revelar la capa- $\alpha$  i així quantificar el seu espessor. Després d'aquest atac s'han analitzat les mostres mitjançant microscòpia òptica confocal.

En aquest cas només s'han analitzat les mostres de 5 i 10 cicles, ja que, com s'ha anomenat anteriorment, les mostres de més cicles trencaven a causa de l'òxid creat, sent inútil el seu estudi. Podem veure que per les dos mostres la capa- $\alpha$  formada es molt evident, veure **Figura 4.48**, Figura **4.49** i **Taula 4.4**.



**Figura 4.48.** Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles on s'identifica capa- $\alpha$



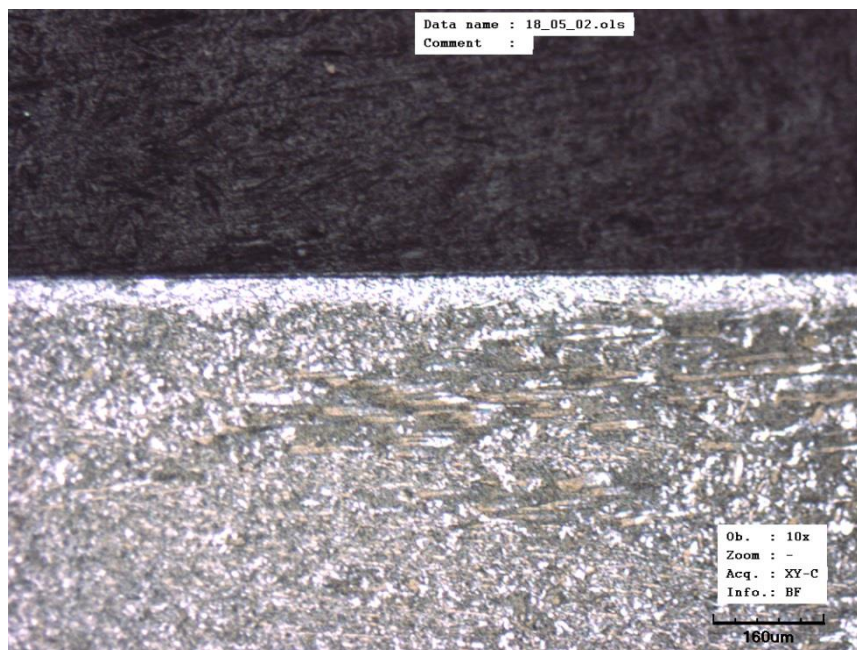


Figura 4.49. Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 10 cicles on s'identifica capa- $\alpha$

Cicles	Espessor ( $\mu\text{m}$ )
5	37,435
10	37,5

Taula 4.4. Espessor de la capa- $\alpha$  en el Ti-64 a 700°C

S'observa que l'espessor de la capa- $\alpha$  a 700°C és molt més gran que a 500°C, ja que la de 5 cicles ja es major que la que s'apreciava anteriorment després del tractament complet de 500 cicles. Tot i això, i degut al poc temps transcorregut entre els dos tractaments, la capa d'òxid formada te unes dimensions similars en les dos mostres.

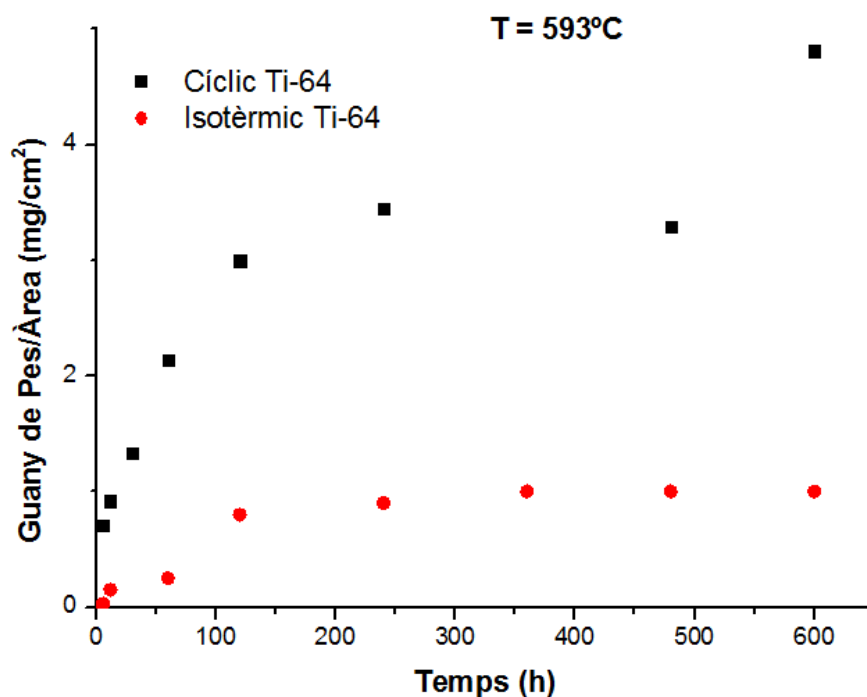
### 4.3. Resultats a 593°C

#### 4.3.1. Cinètica d'oxidació

El guany de pes per unitat d'àrea augmenta amb el pas del temps, degut a la formació d'òxid, tant per les mostres cícliques, estudiades en aquests treball, com per les mostres isotèrmiques, estudiades en la tesi de Birhan, veure **Figura 4.50**.

Aquest és el resultat esperat, tal i com passava a les altres temperatures, però veiem que en aquest cas, la diferència es especialment important, doncs ja ens els primers cicles veiem una gran diferència, havent-hi en el tractament cíclic un guany de pes molt superior al obtingut isotèrmicament en la tesi de Birhan.

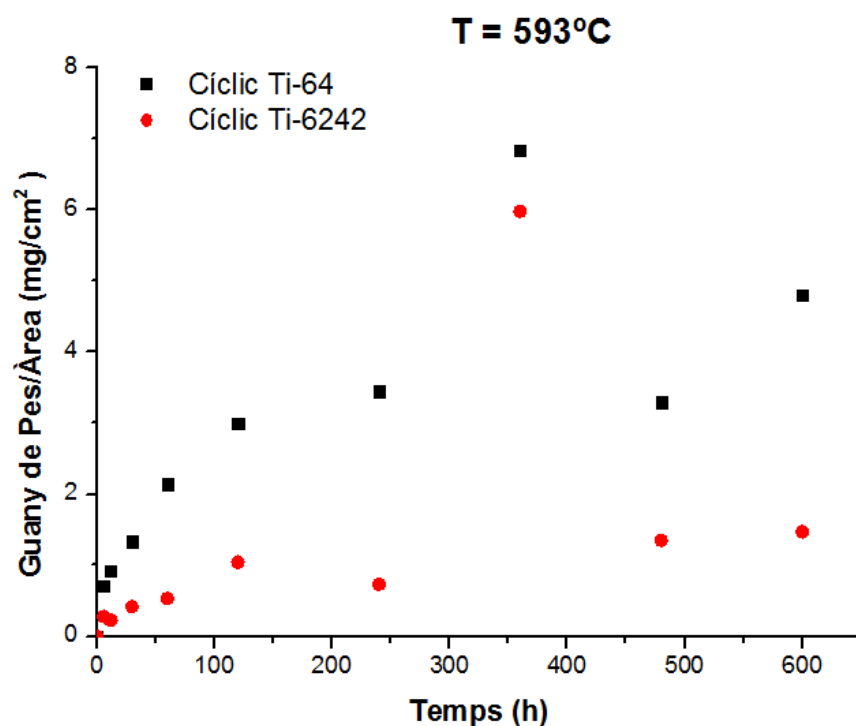
El valor del guany de pes per unitat d'àrea en 400 cicles pren un valor il·lògic, segurament degut a un error en la mesura.



*Figura 4.50. Guany de pes per unitat d'àrea segons el tractament cíclic i isotèrmic a 593°C del titani Ti-64*



Comparant ara el resultat cíclic del Ti-64 amb el de l'aliatge Ti-6242, realitzat en el projecte de Joan Morata, veure **Figura 4.51**, veiem que l'aliatge Ti-64 té un guany de pes molt major. A diferència de les altres temperatures, on veiem que fins un nombre elevat de cicles el guany entre els dos aliatges seguia una semblança, en aquest cas, des de el principi del tractament el guany del Ti-64 és molt superior al del Ti-6242.



**Figura 4.51.** Guany de pes per unitat d'àrea pels aliatges de titani Ti-64 i Ti-6242 en tractament cíclic a 593°C

Analitzant únicament la mostra cíclica de Ti-64 i realitzant-li una regressió lineal amb escala logarítmica del guany de pes per unitat d'àrea, podem obtenir el valor del paràmetre  $n$ , veure **Figura 4.52**. Aquest paràmetre mostra la llei d'oxidació que segueix aquest aliatge, tal i com s'ha descrit a l'apartat **2.5.1**.

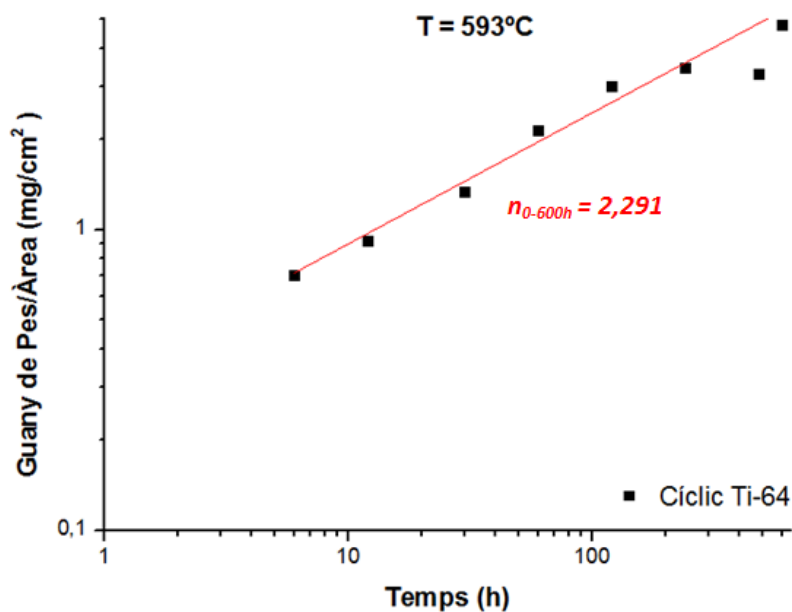


Figura 4.52. Paràmetre  $n$  de la cinètica d'oxidació per al Ti-64 a 593°C

En aquest cas la  $n$  pren un valor de 2,291, per tant, obeeix una llei d'oxidació parabòlica.

#### 4.3.2. Rugositat

S'intueix que la rugositat augmenta amb el pas del temps, però degut a la irregularitat de l'òxid creat aquest resultat no és del tot fiable, veure Figura 4.53.

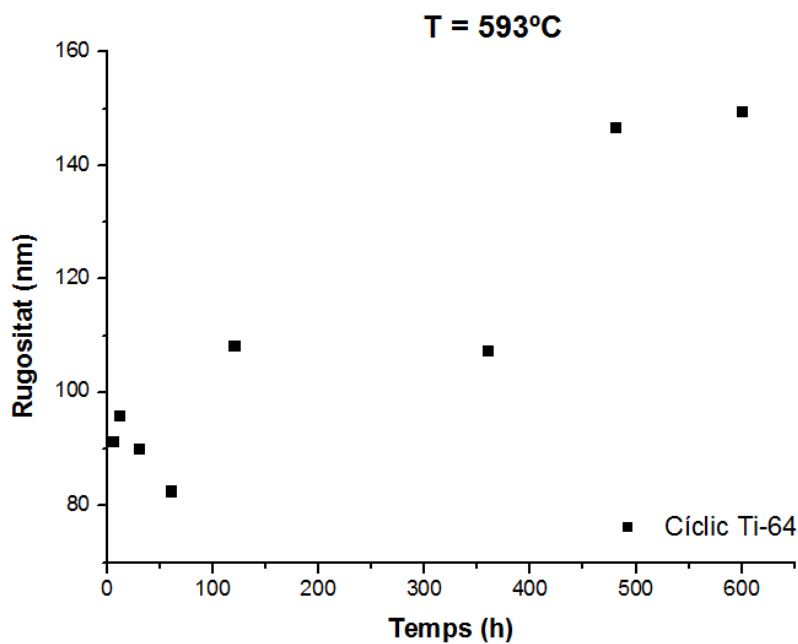
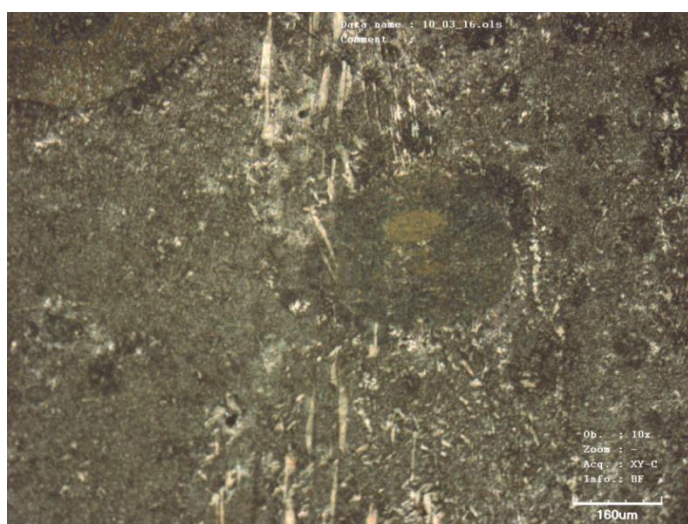


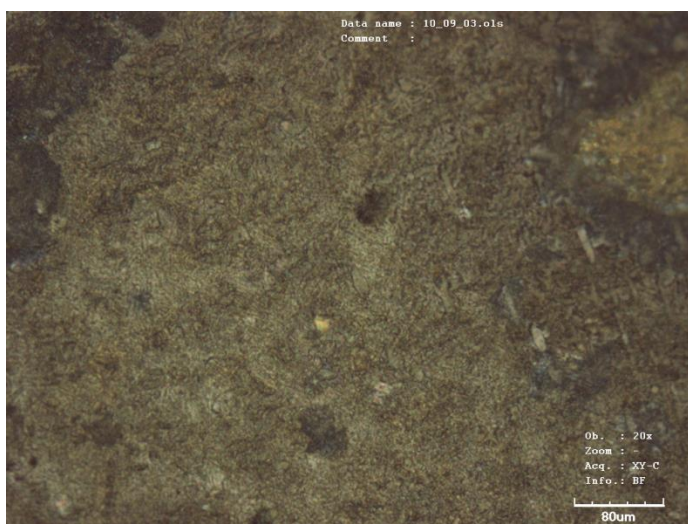
Figura 4.53. Rugositat superficial per al Ti-64 a 593°C

### 4.3.3. Microscòpia confocal

Al estudiar les mostres amb microscòpia confocal es va observar que les mostres havien patit un canvis en l'aparença de la seva superfície. Observant la superfície de les mostres sotmeses a menys cicles tèrmics es poden apreciar taques de unes tonalitats vermelloses, encara que la superfície continua tenint unes tonalitats grises i sense brillantor, veure **Figura 4.54** i **Figura 4.55**.

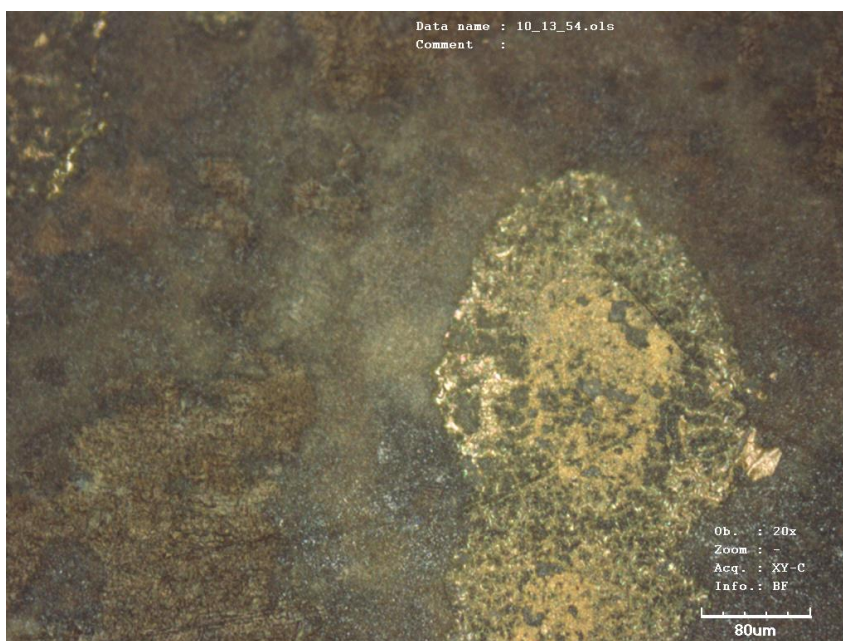


**Figura 4.54.** Superfície del Ti-64 després de 25 cicles

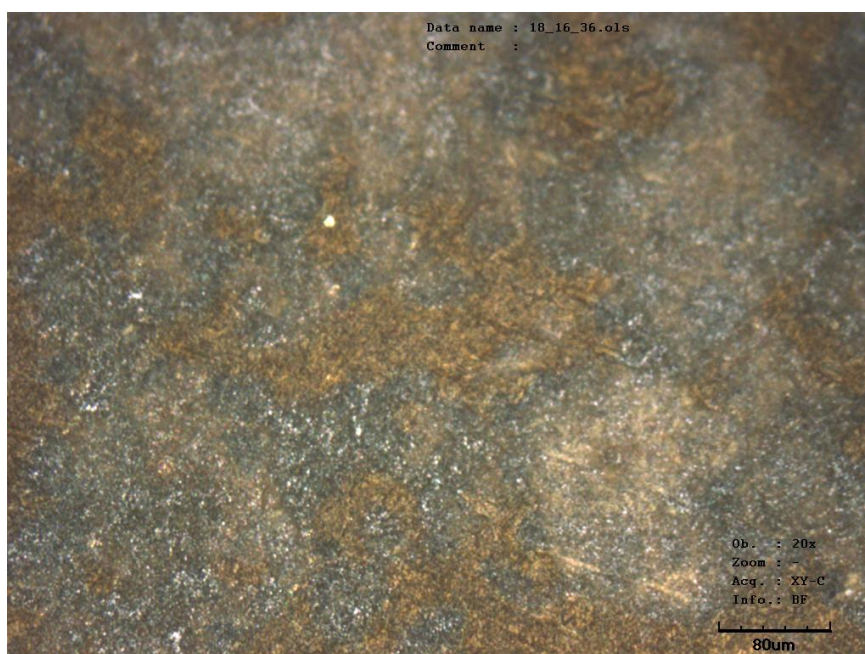


**Figura 4.55.** Superfície del Ti-64 després de 50 cicles

Analitzant les mostres de més cicles, aquestes parts vermelloses es fan més evidents i apareixen tonalitats taronges, veure **Figura 4.56** i **Figura 4.57**.



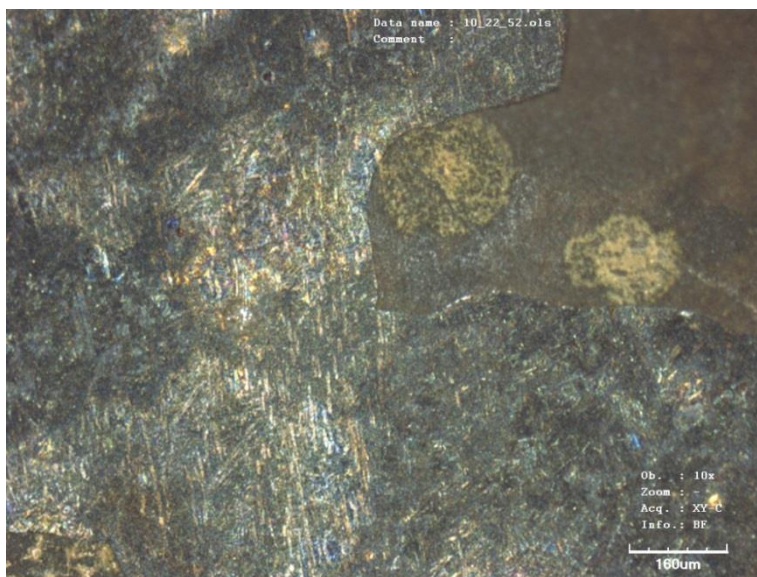
**Figura 4.56.** Superfície del Ti-64 després de 100 cicles



**Figura 4.57.** Superfície del Ti-64 després de 200 cicles

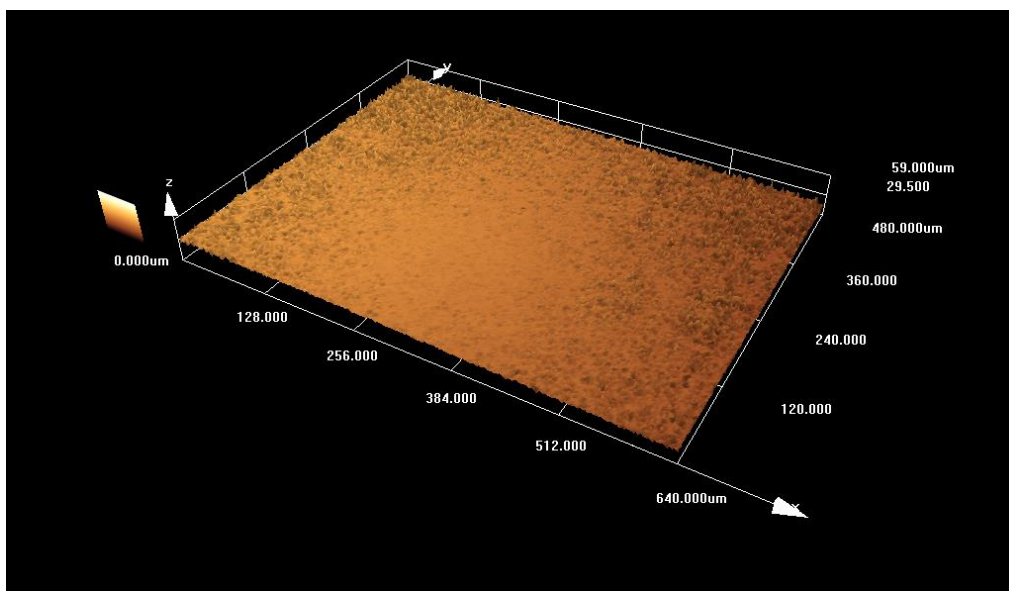


A partir de la mostra de 400 cicles, i com passava en l'estudi a 700°C, es fa ja molt evident l'òxid, arribant a trencar en algun punt de la superfície, veure **Figura 4.58**.

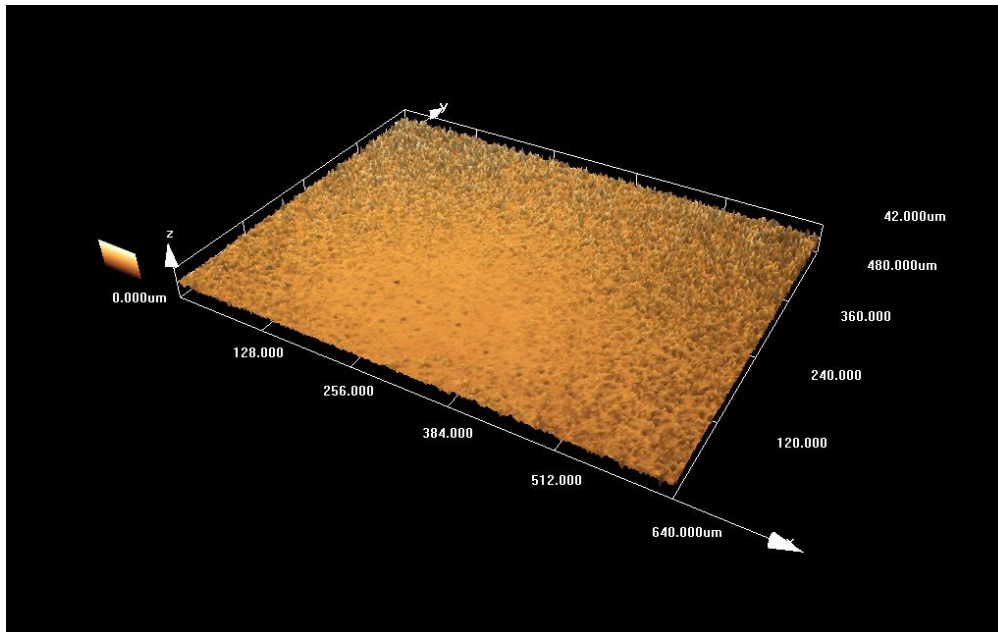


*Figura 4.58. Òxid en la superfície del Ti-64 després de 400 cicles*

Utilitzant la funció 3D del microscopi òptic confocal observem que als primers cicles ja presenta una rugositat, però moderada, i a mesura que augmenten els cicles tèrmics, la rugositat també augmenta, veure **Figura 4.59** i **Figura 4.60**.



*Figura 4.59. Rugositat superficial del Ti-64 després de 5 cicles*



*Figura 4.60. Rugositat superficial del Ti-64 després de 500 cicles*

#### 4.3.4. SEM

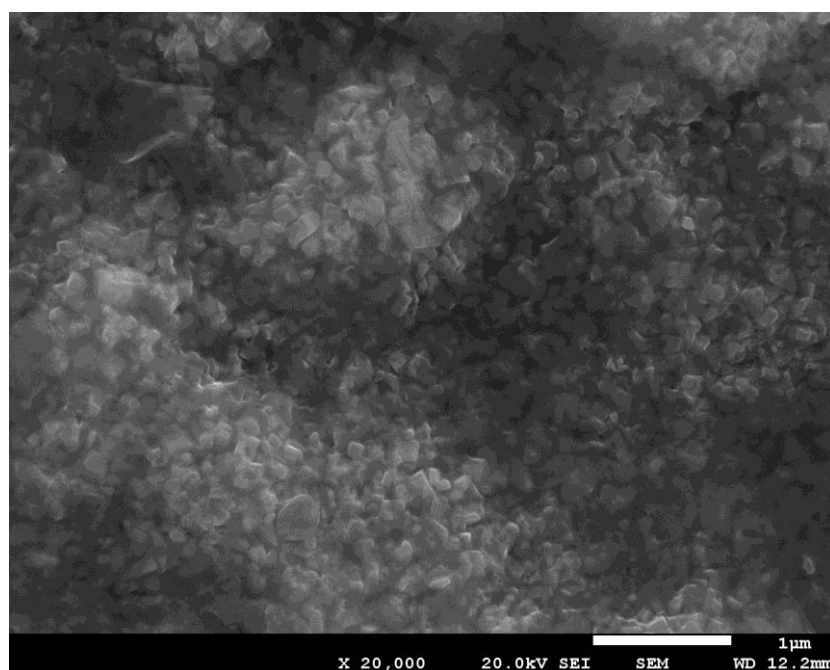
Mitjançant la microscòpia òptica de rastreig s'han analitzat dues mostres, la primera mostra extreta del forn, que correspon a 5 cicles, i l'última, sotmesa a un tractament tèrmic de 500 cicles. Només s'han estudiat aquestes dos ja que no s'han observats canvis bruscos en la superfície a mesura que avançava el tractament i s'ha donat per bo analitzar la primera i última mostra respectivament.

##### 4.3.4.1. Exposició a 5 cicles

Després de sotmetre's a un tractament de 5 cicles, ja s'observa en les mostres una formació d'òxid en la superfície, veure **Figura 4.61** i **Figura 4.62**.



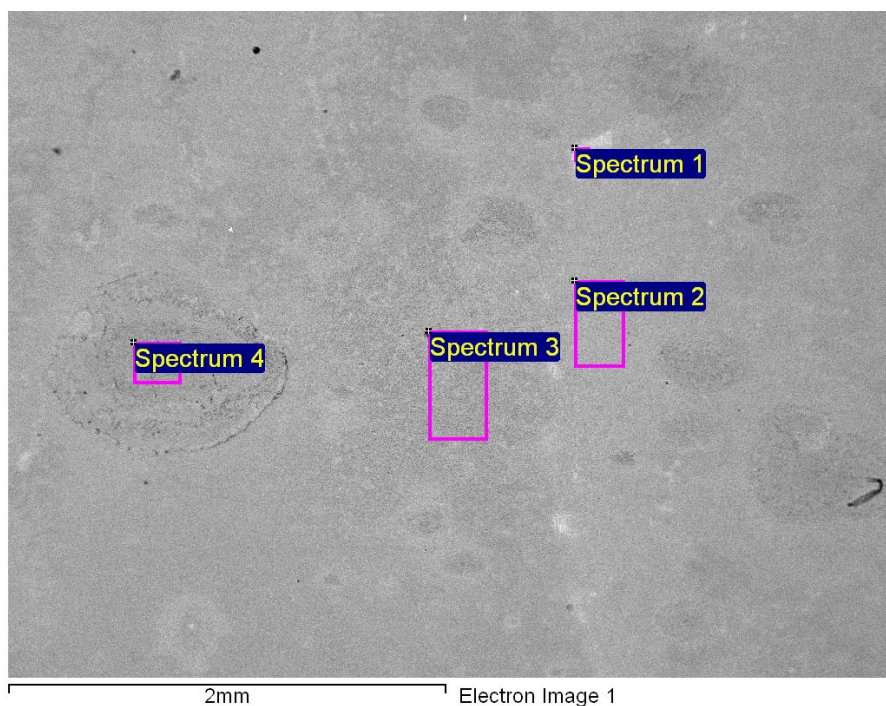
**Figura 4.61.** Formació d'òxid en el Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles observada per SEI



**Figura 4.62.** Estructura de l'òxid en el Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles observada per SEI

També es distingeixen diferents tonalitats de gris en la superfície de la mostra (que corresponen a zones amb diferents pesos atòmics), i mitjançant el mètode EDS, podem analitzar cada una de elles per separat. Mitjançant espectres es possible obtenir la composició química de cada una d'aquestes zones amb diferent tonalitat, veure **Figura 4.63** i **Taula 4.5**.





**Figura 4.63.** Zones de diferent pes atòmic en el Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles

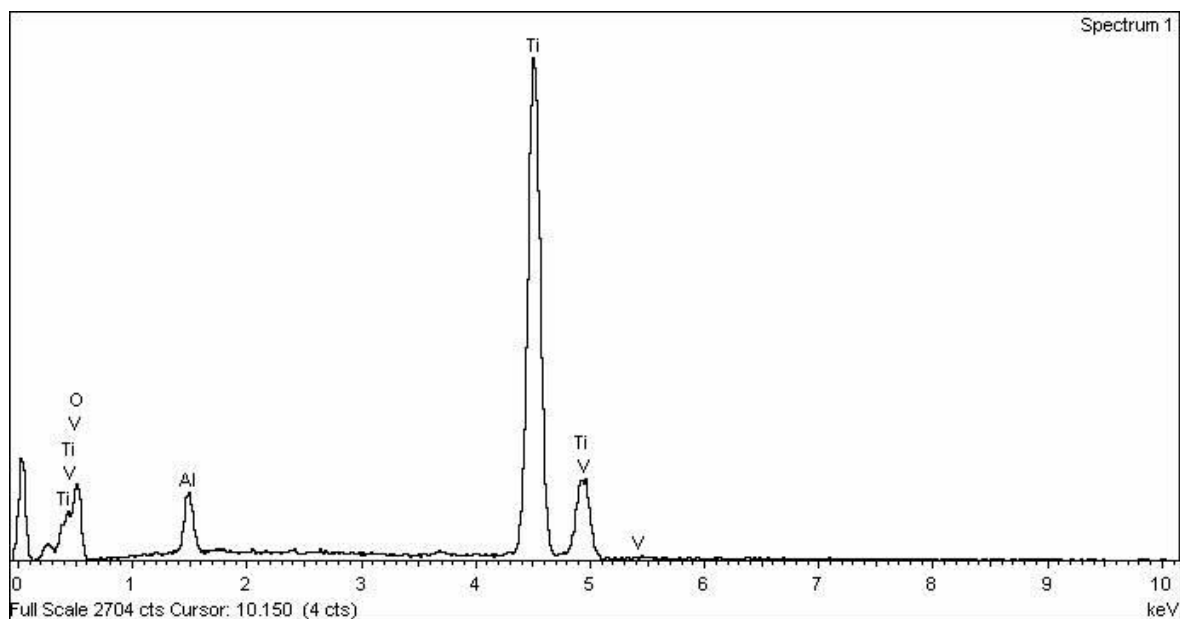
Spectrum	In stats.	O	Al	Ti	V	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	37.49	3.55	56.46	2.50		100.00
Spectrum 2	Yes	40.42	3.87	53.26	2.45		100.00
Spectrum 3	Yes	42.03	4.21	51.39	2.37		100.00
Spectrum 4	Yes	44.28	5.54	45.73	3.17	1.29	100.00
Max.		44.28	5.54	56.46	3.17	1.29	
Min.		37.49	3.55	45.73	2.37	1.29	

All results in weight%

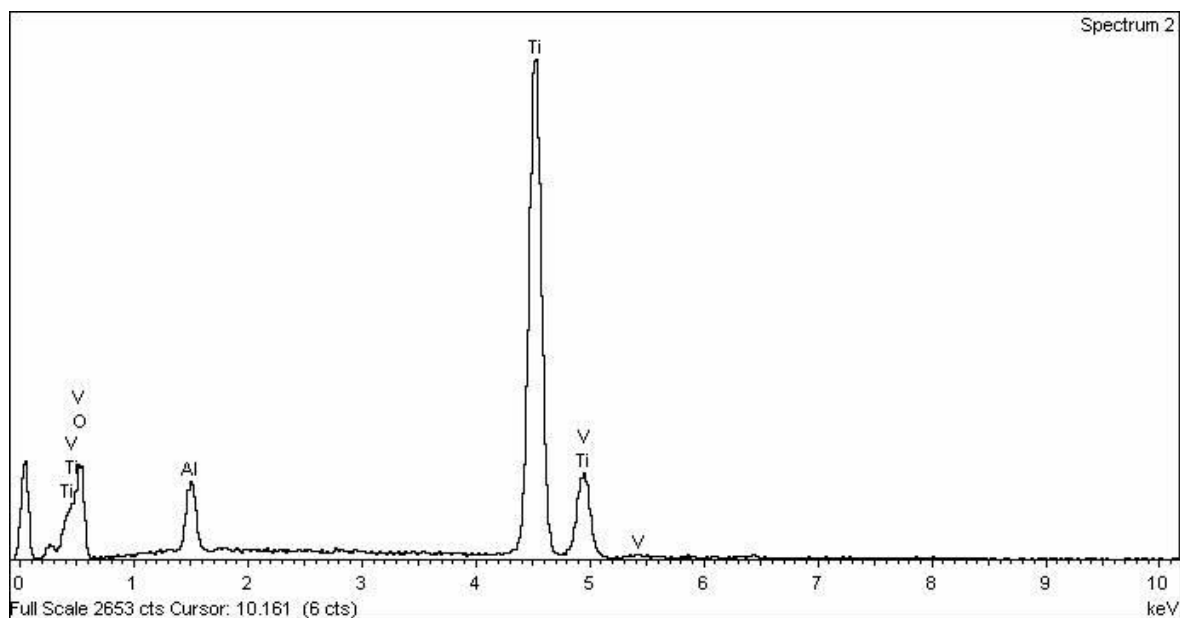
**Taula 4.5.** Anàlisi quantitativ de cada espectre del Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles

L'element predominant en cada un dels espectres és el titani, però també podem observar que com més petit sigui el percentatge d'oxigen, més clara es la tonalitat de gris de la zona. Just el contrari passa amb l'alumini, ja que com més elevat es el percentatge, més fosca es la zona estudiada.

Aquests anàlisis quantitatiu és pot representar gràficament de forma independent per cada espectre, veure **Figura 4.64**, **Figura 4.65**, **Figura 4.66** i **Figura 4.67**.



**Figura 4.64.** EDS\_1 per al Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles



**Figura 4.65.** EDS\_2 per al Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles

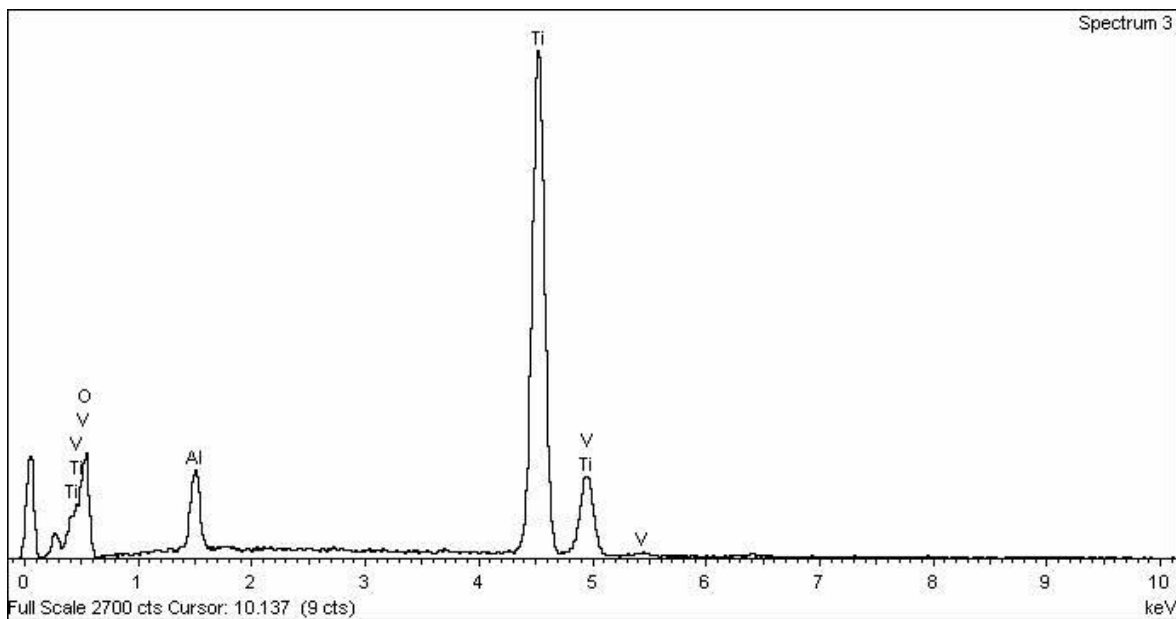


Figura 4.66. EDS\_3 per al Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles

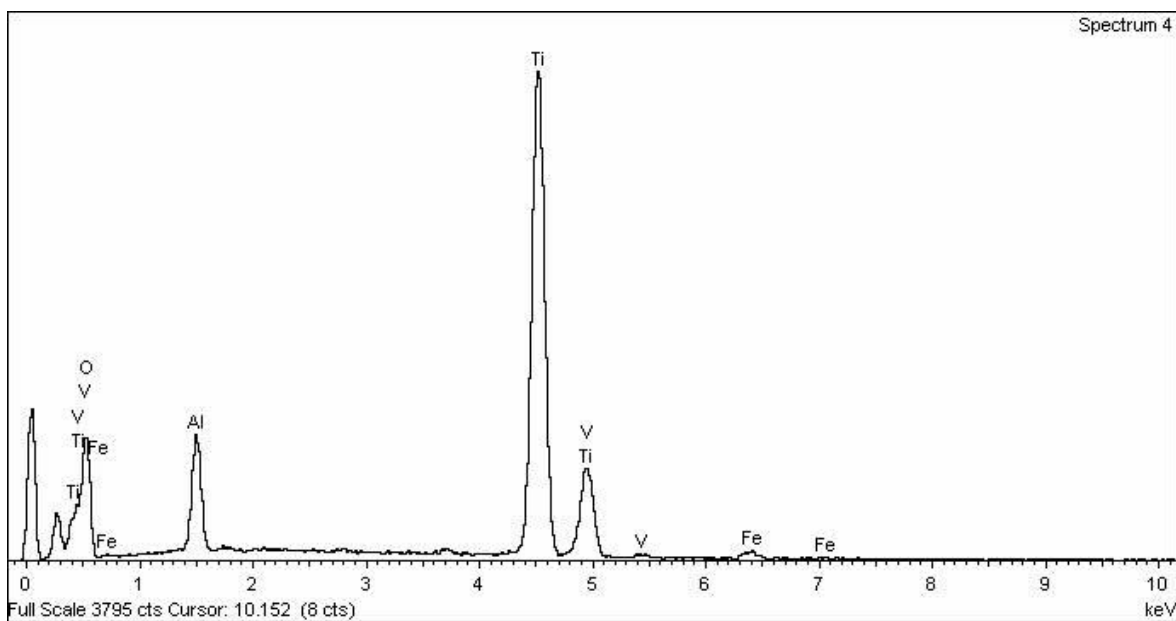
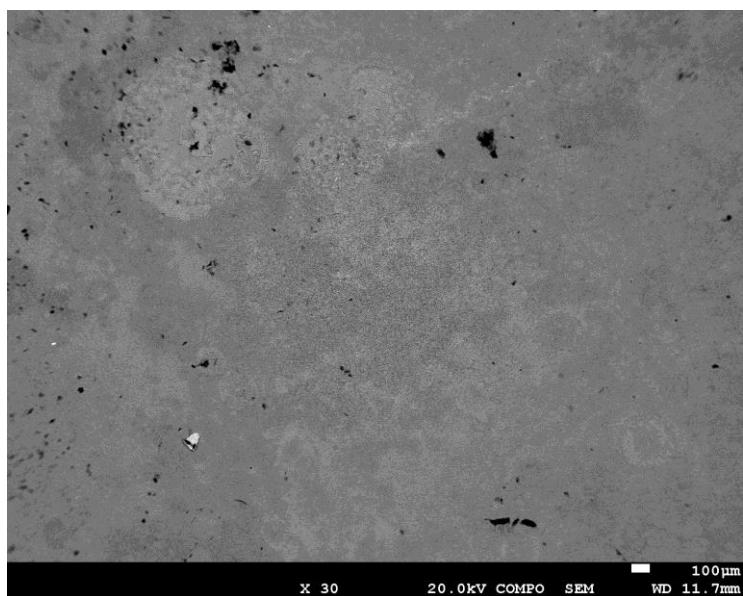


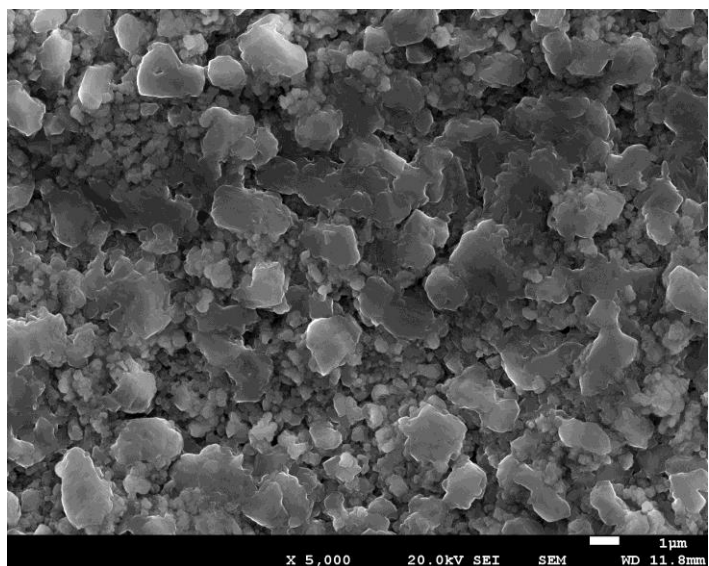
Figura 4.67. EDS\_4 per al Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles

#### 4.3.4.2. Exposició a 500 cicles

Per al tractament de 500 cicles s'observa en les mostres una formació d'òxid en la superfície superior a la formada en els 5 cicles, formant cristalls de major mida. Tot i això, es continua quedant molt lluny de l'òxid present en les mostres tractades a 700°C, veure **Figura 4.68** i **Figura 4.69**.

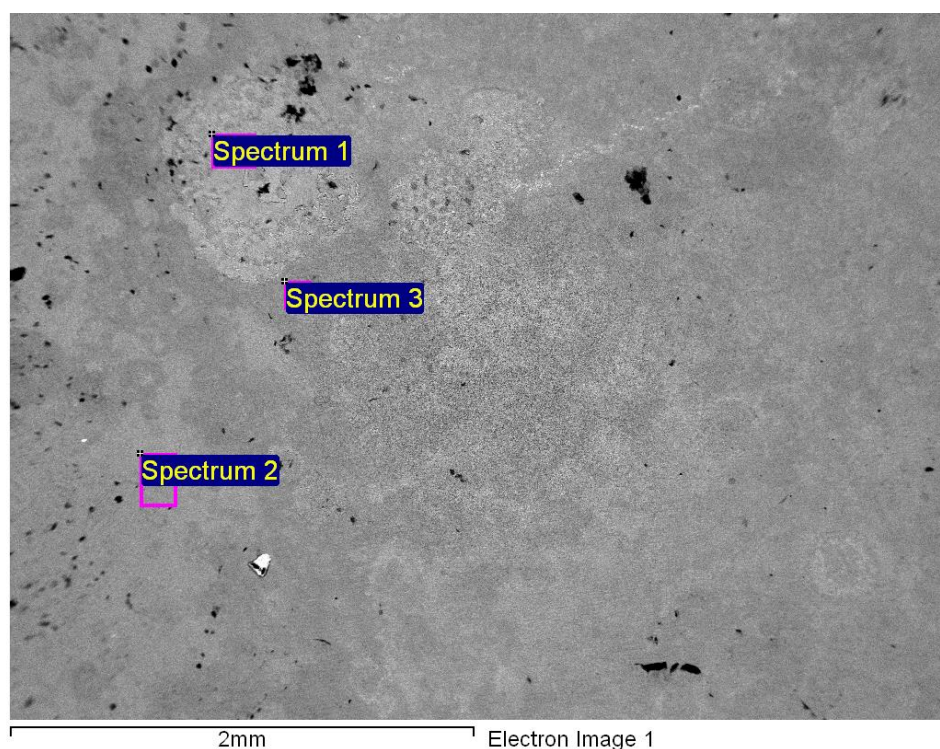


*Figura 4.68. Formació d'òxid en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles observada per SEI*



*Figura 4.69. Estructura de l'òxid en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles observada per SEI*

Utilitzant el mètode EDS analitzem per separat les zones de diferent pes atòmic presents en la superfície, veure **Figura 4.70** i **Taula 4.6**.



**Figura 4.70.** Zones de diferent pes atòmic en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

Spectrum	In stats.	O	Al	Ti	V	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	43.24	9.76	42.87	3.25	0.89	100.00
Spectrum 2	Yes	48.49	11.61	37.29	2.18	0.44	100.00
Spectrum 3	Yes	44.95	16.03	35.37	2.90	0.77	100.00
Mean		45.56	12.46	38.51	2.78	0.70	100.00
Std. deviation		2.68	3.22	3.90	0.54	0.23	
Max.		48.49	16.03	42.87	3.25	0.89	
Min.		43.24	9.76	35.37	2.18	0.44	

All results in weight%

**Taula 4.6.** Anàlisi quantitativa de cada espectre del Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

Després de tot el tractament tèrmic, i a diferència de les mostres a 5 cicles, l'element predominant en l'element ja es l'oxigen, degut a tot l'òxid dipositat sobre la superfície.

Aquests anàlisis quantitativa es pot representar gràficament de forma independent per cada espectre, veure **Figura 4.71**, **Figura 4.72** i **Figura 4.73**.

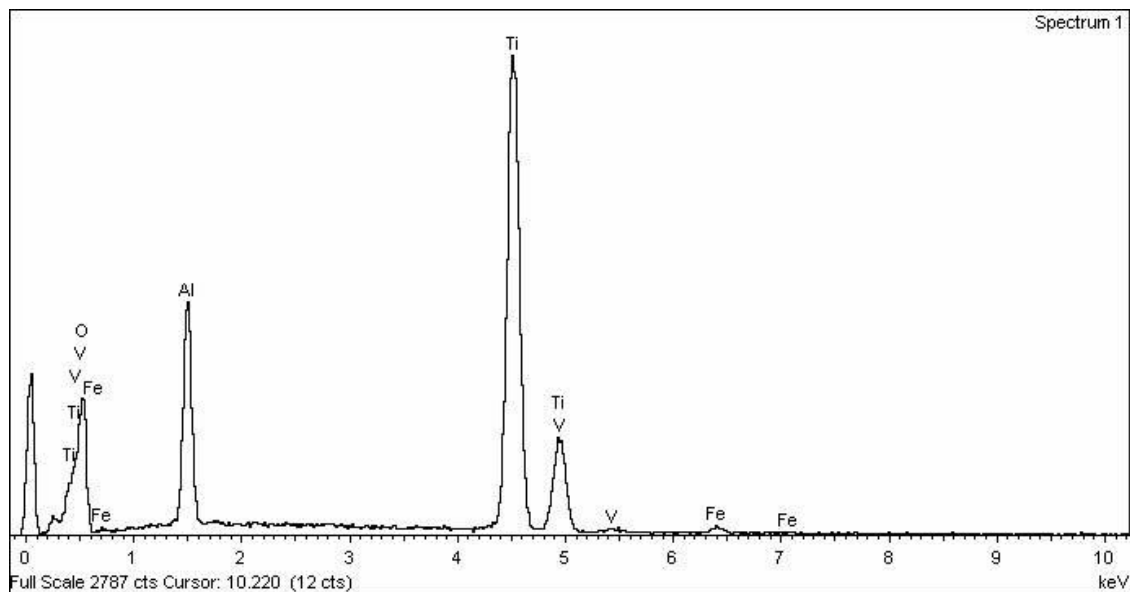


Figura 4.71. EDS\_1 per al Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

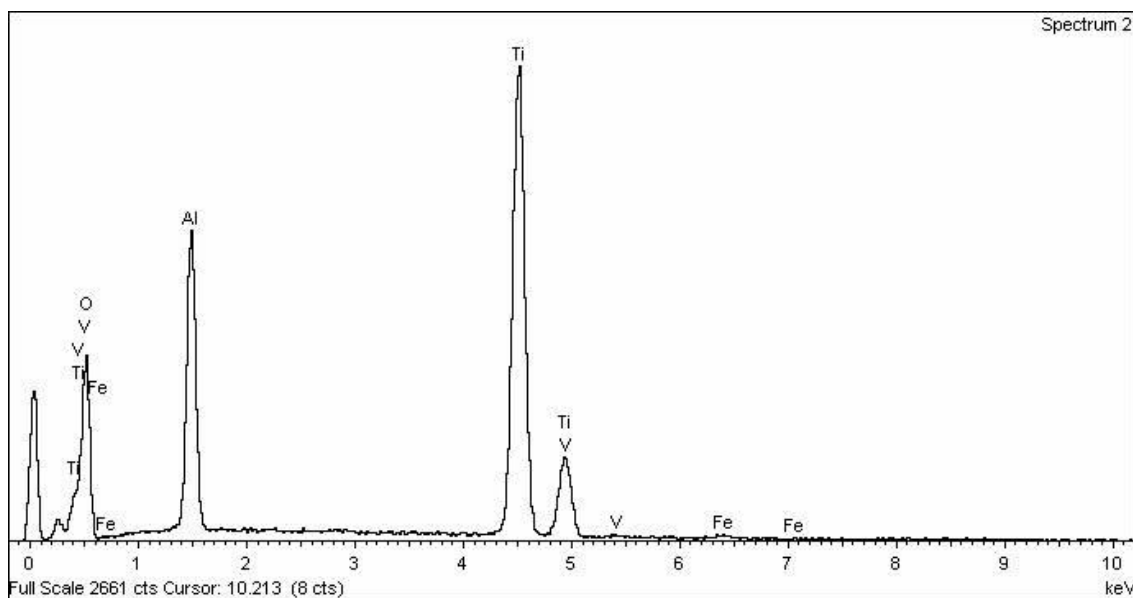
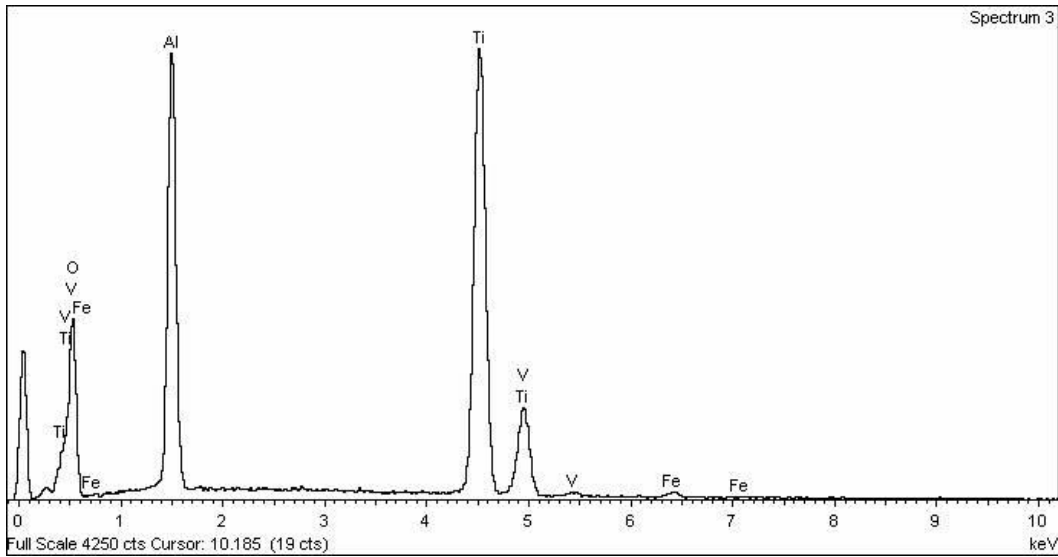


Figura 4.72. EDS\_2 per al Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles



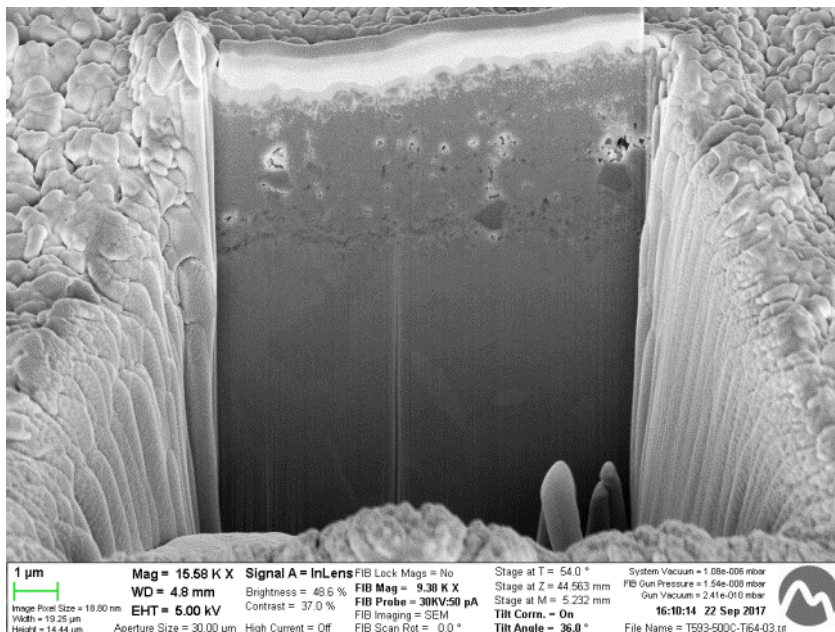


**Figura 4.73.** EDS\_3 per al Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

#### 4.3.5. FIB

##### 4.3.5.1. Exposició a 500 cicles

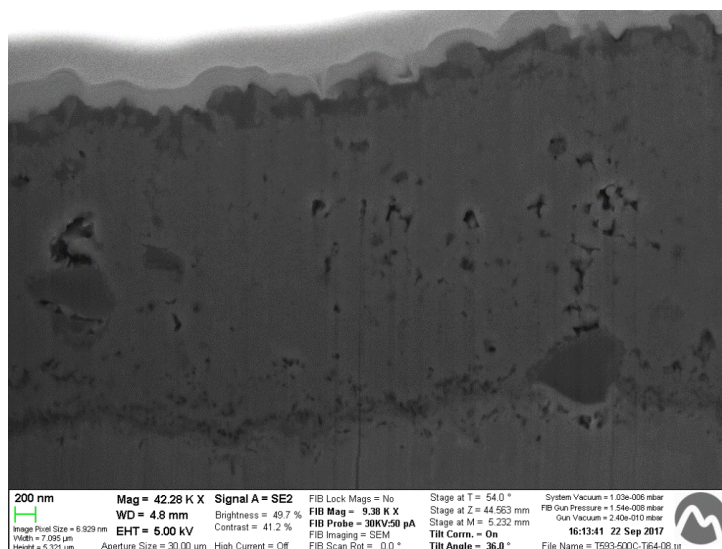
De la mateixa forma que a les mostres de 500°C, s'ataca la mostra amb el feix d'ions per detectar les diferents capes superficials del Ti-64, veure **Figura 4.74**.



**Figura 4.74.** Zona atacada mitjançant un feix de ions en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

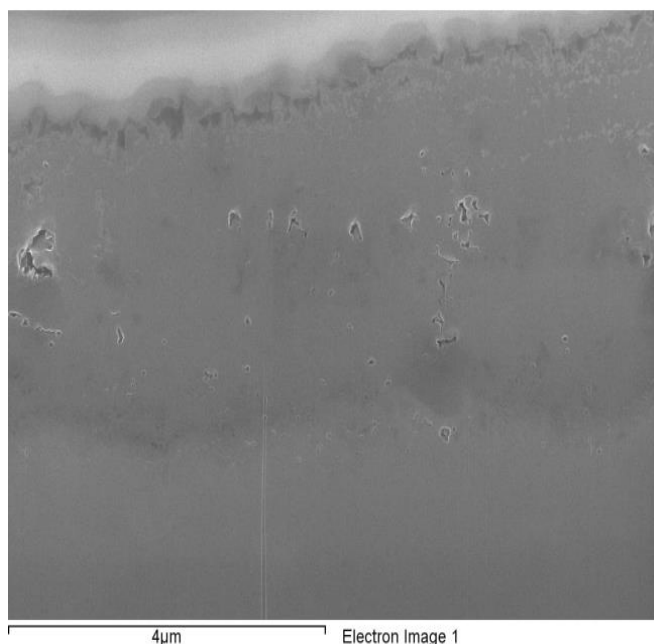


Ampliant la imatge es poden distingir les diferents capes superficials de la mostra amb una excel·lent resolució, veure **Figura 4.75**. Primerament ens trobem amb la deposició de platí per a protegir la mostra. A continuació s'observa una altra capa, la coneguda com a capa- $\alpha$  i sota d'aquesta observem l'aliatge de titani, que aquí presenta petites esquerdes en la superfície.

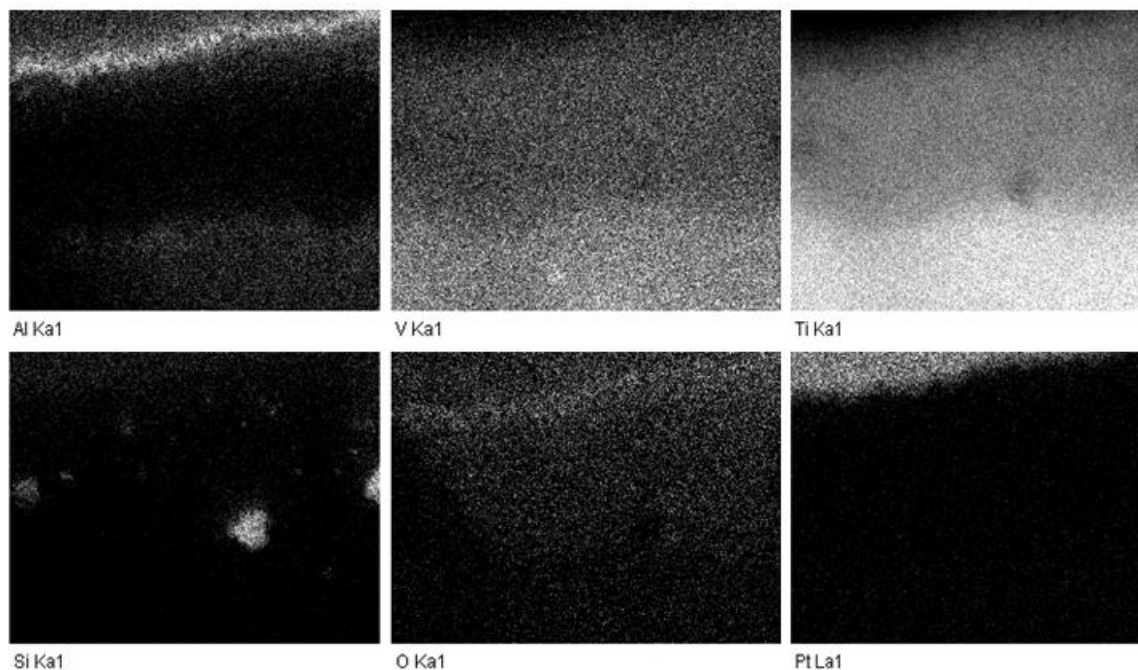


**Figura 4.75.** Capes superficials en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

Per últim, s'analitza la mostra per detectar els elements químics presents i on es troben situats, veure **Figura 4.76** i **Figura 4.77**.



**Figura 4.76** Zona d'anàlisi químic en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles



**Figura 4.77.** Representació dels elements químics en el Ti-64 després d'un tractament de 500 cicles

S'observa que el titani es l'element més predominant en tota la mostra. L'alumini es concentra sobretot en la part superior, al contrari que el vanadi. L'oxigen esta repartit per tota la mostra, però és més abundant a la part superior. Mentre que per últim s'observa damunt la mostra la deposició de platí.

#### 4.3.6. Assaig Vickers

Assaig realitzat a 50 grams de força (HV0.05). Tal i com succeeix a 700°C, la duresa en la capa- $\alpha$  és molt més elevada, i un cop fora, aquesta s'estabilitza, sent pràcticament igual per les mostres de més cicles, i inferior en les sotmeses a menys hores de tractament, veure **Figura 4.78**.

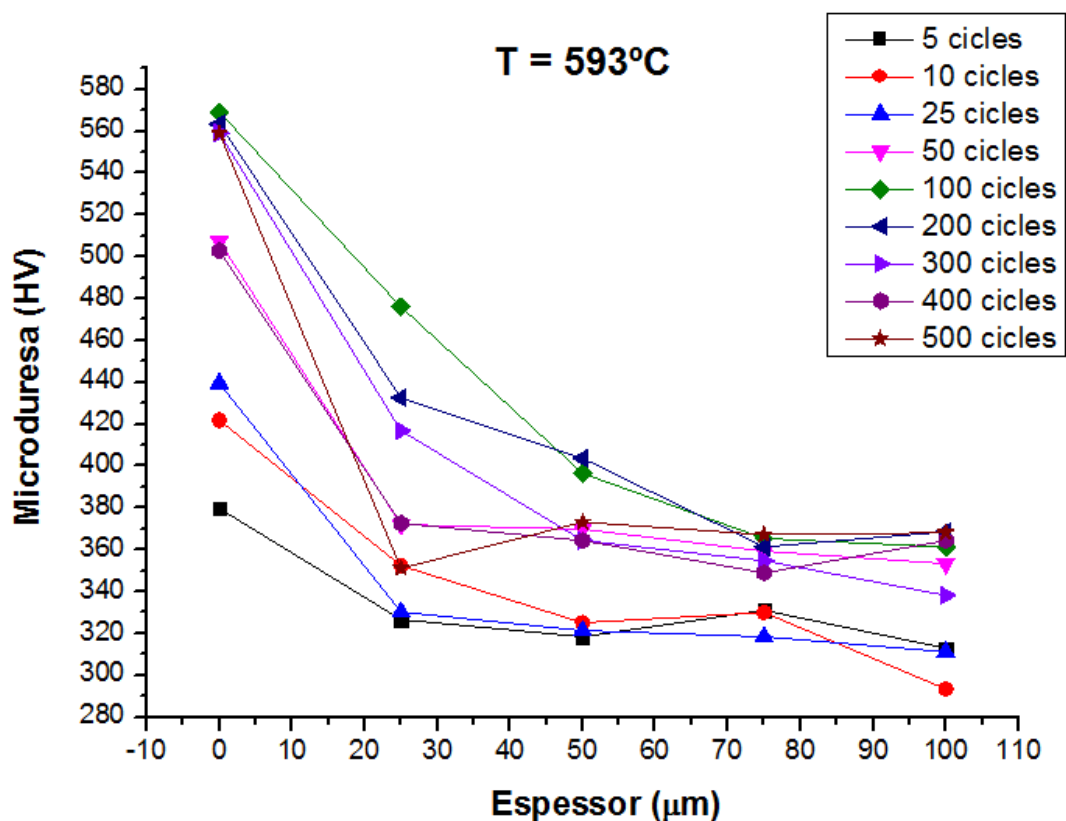
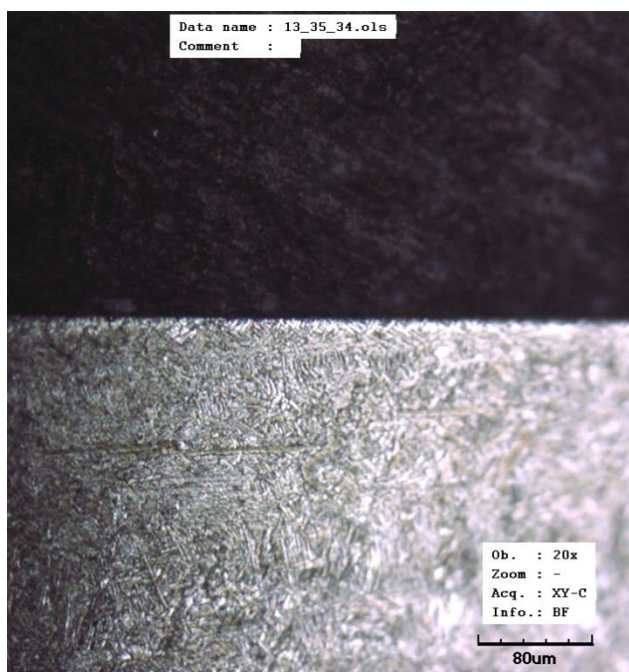


Figura 4.78. Microdureza per al Ti-64 a 593°C

#### 4.3.7. Espessor de la capa- $\alpha$

Després de realitzar l'atac físic a les mostres s'ha revelat la capa- $\alpha$ . S'ha pogut observar que en aquest cas, ja a la primera mostra la capa- $\alpha$  es pot identificar, i aquesta va augmentant segons augmenten els cicles als quals ha estat sotmès la mostra, veure **Figura 4.79** **Figura 4.80** **Taula 4.7** i **Figura 4.81**.



**Figura 4.79.** Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles on s'identifica capa- $\alpha$



**Figura 4.80.** Mostra de Ti-64 després d'un tractament de 5 cicles on s'identifica capa- $\alpha$

Cicles	Espessor ( $\mu\text{m}$ )
5	6,239
10	6,863
25	9,359
50	14,974
100	19,341
200	21,837
300	26,828
400	29,948
500	32,443

Taula 4.7. Espessor de la capa- $\alpha$  en el Ti-64 a 593°C

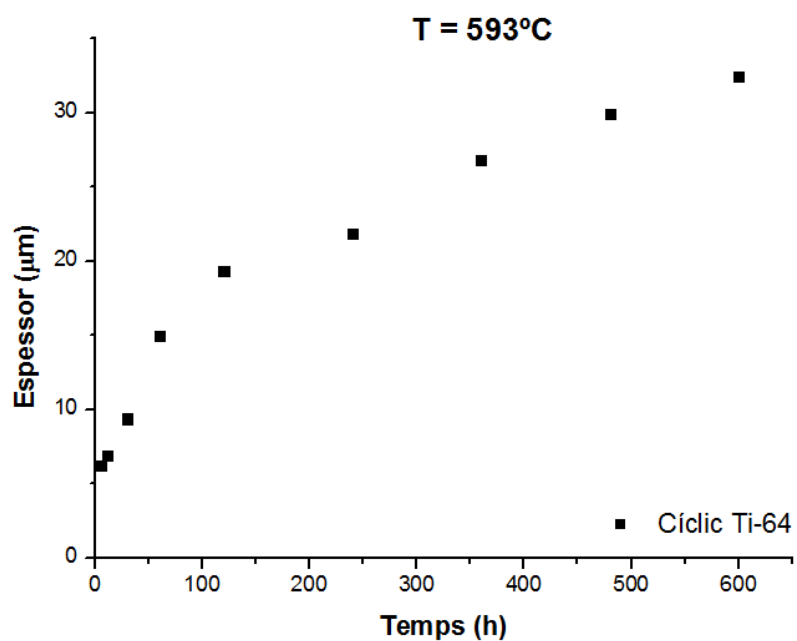


Figura 4.81. Espessor de la capa- $\alpha$  en el Ti-64 a 593°C

## 5. Anàlisi de l'impacte ambiental

De forma general, aquest treball no té un impacte ambiental massa elevat, ja sigui per l'energia emprada per dur-lo a terme o pels residus que hagi pogut generar.

L'impacte més gran que ha presentat aquest treball és, sense dubte, l'energia gastada per poder mantenir en funcionament el forn elevador, on s'han introduït les mostres. Ja que, pràcticament, ha estat 3 mesos sencers funcionant i sense pausa. A part, l'energia necessària per poder utilitzar tots els aparells necessaris per l'anàlisi de les mostres, així com microscopis, duròmetre, perfilòmetre, etc...

Pel que fa als residus generats durant el transcurs del treball, principalment el que ha tingut un impacte més gran han sigut les solucions preparades per poder revelar la capa- $\alpha$ . Però tampoc ha suposat un gran impacte, ja que les quantitats eren de pocs mil·lilitres. A part d'això, tota l'aigua i els papers emprats per preparar les mostres pel tractament.

## Conclusions

Un cop analitzades totes les mostres de Ti-6Al-4V per a les 3 temperatures (500°C, 593°C i 700°C), i tractant cada assaig de forma independent, podem concloure:

### - CINÈTICA D'OXIDACIÓ

El guany de pes per unitat d'àrea va creixent amb els cicles tèrmics als quals s'ha sotmès el titani, a causa de l'òxid format en la superfície. En cada una de les temperatures tractades el guany de pes cíclic és major que l'isotèrmic. Per a les tres temperatures, la llei d'oxidació que segueix l'aliatge és parabòlica. Els valors obtinguts mitjançant tractaments cíclics són molt superiors als tractaments isotèrmics.

### - RUGOSITAT

La mesura de la rugositat superficial segueix una aleatorietat en totes les mostres, a causa de la irregularitat de l'òxid format i no se'n poden extreure conclusions significatives

### - MICROSCÒPIA ÒPTICA CONFOCAL

Per cada una de les temperatures assajades, les mostres als primers cicles perden la seva brillantor i van apareixent taques de diferents colors (blaves i grogues majoritàriament), i a mesura que avancen els cicles, la superfície es va enfosquint. També s'aprecia l'òxid format, sobretot a 700°C, on es veu que a partir dels 10 cicles de tractament, la capa d'òxid es comença a trencar i a despendre's de la superfície.

### - SEM

L'òxid apareix en forma de cristalls, més grans i més abundants com més elevada és la temperatura i el nombre de cicles tèrmics. Com més oxidada està la mostra, el percentatge de titani disminueix, tot i que continua sent el més predominant en quasi tots els casos. L'alumini i l'oxigen tenen el comportament contrari. El vanadi no pateix canvis significatius.

### - DRX

Els espectres evidencien que a mesura que augmenta la temperatura a la qual es realitzen els tractaments tèrmics cíclics, l'òxid que es forma en superfície està format bàsicament per Rutil.



### - DURESA

Com més elevada és la temperatura del tractament tèrmic, més elevada és la duresa de les mostres. La zona de menys espessor (capa- $\alpha$ ) és la part amb la duresa més alta. A partir d'aquí, la duresa continua disminuint però d'una forma molt més lenta.

### - FIB

Es detecta la capa- $\alpha$  de la mostra. S'ha determinat la posició dels diferents elements d'aliatge en la capa d'òxid. El titani, sempre present, es troba més abundant allunyat de la superfície. Succeeix el mateix, en menor mesura, amb el vanadi. L'oxigen i l'alumini tenen el comportament contrari.

### - ESPESSOR DE LA CAPA- $\alpha$

Com més alta és la temperatura del tractament i major el nombre de cicles, més gran és l'espessor de la capa- $\alpha$ . Observada mitjançant microscòpia òptica confocal, és detectada en totes les mostres a excepció de les de menys cicles sotmeses al tractament tèrmic de 500°C.

## Pressupost i/o Anàlisi Econòmica

	Preu (€/h)	Temps (h)	Quantitat (un.)	Cost (€)
Preparació de les mostres	30	60		1.800
Caracterització de les mostres	30	60		1.800
Anàlisis dels resultats	30	30		900
Memòria	30	100		3.000
				7.500
<b>COSTOS PER LA UNIVERSITAT</b>				
Tutor	70	50		3.500
Tècnic SEM	50	6		300
Tècnic FIB	80	6		480
Curs preparatori Microscòpia Òptica Confocal	50	5		250
				4.530
<b>MATERIALS</b>				
Papers de desbast (P80, P320, P600, P1200)			12	80
Papers de desbast (P2500)			3	20
Suspensió 3µm, Suspensió de Sílica			100 ml	25
Baquelita			250g	3
Disc de tall de diamant			1	500
Reactius HF, HNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>			100 ml	12
				640

SERVEIS				
Struers Accutom	15	14		210
Struers LaboPol-5	15	40		600
Struers LaboPress	15	5		75
Forn Elevador	15	75		1.125
Perfilòmetre Dektak	30	5		150
Mettler XPE	10	5		50
Olympus LEXT	35	15		525
Microscopi Electrònic de Rastreig	75	5		375
Difracció de Raigs X	75	10		750
Microscopi de Força Atòmica FIB	250	7		1.750
Duròmetre Akashi	30	15		450
				6.060
ALTRES COSTOS				
Ús de laboratoris				2.500
<b>TOTAL</b>				<b>21.230€</b>

## Bibliografia

- [1] Sefer, B. *Environment Related Surface Phenomena and their Influence on Properties of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo: Oxidation at Elevated Temperature and Corrosion During Chemical Treatment*. Luleå: Univeridad Tecnológica de Luleå, agosto 2016. ISBN: 978-91-7583-669-0
- [2] Callister, W. *"Ciencia de los materiales vol. 1"*. Barcelona: Editorial Reverté, 1996. ISBN 9788429172539.
- [3] Callister, W. *"Ciencia de los materiales vol. 2"*. Barcelona: Editorial Reverté, 1996. ISBN 9788429172548.
- [4] P.G.Esteban, L.Bolzoni, E.M.Ruiz-Navas, E.Gordo. *"Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio"*. *Revista de Metalurgia*. Abril 2011, no.47. ISBN:0034-8570
- [5] Fortune, W. Hashemi, J. *"Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales"*. Editorial McGraw-Hill, 2006. ISBN 9701056388
- [6] Stevie, F. Griffis, D. Russell, P. *"Introduccion to Focused Ion Beam gases for deposition and enhanced etch. Introduccion to Focused Ion Beam"*, p.53-73. ISBN 0387231161.
- [7] Matthew, J. Donachie, Jr. *"Titanium: A Technical Guide"*. Desembre 2010. ISBN: 0871706865



## Annex A

### A1. Cinètica d'oxidació del tractament cíclic del Ti-6Al-4V.

Hores	T=500°C	T=700°C	T=593°C
6	0,0237	3,67484	0,70705
12	0,09841	-1,18006	0,91705
30	0,1046	6,23497	1,33453
60	0,11633	-11,82905	2,13904
120	0,16788	22,07078	2,99403
240	0,23765	19,08456	3,44852
360	0,32647	58,8951	6,8356
480	0,42875	143,8019	3,29211
600	0,42998	74,95683	4,81029

*Taula 0.1. Cinètica d'oxidació per al Ti-64*



## A2. Difractogrames del Ti-6Al-4V.

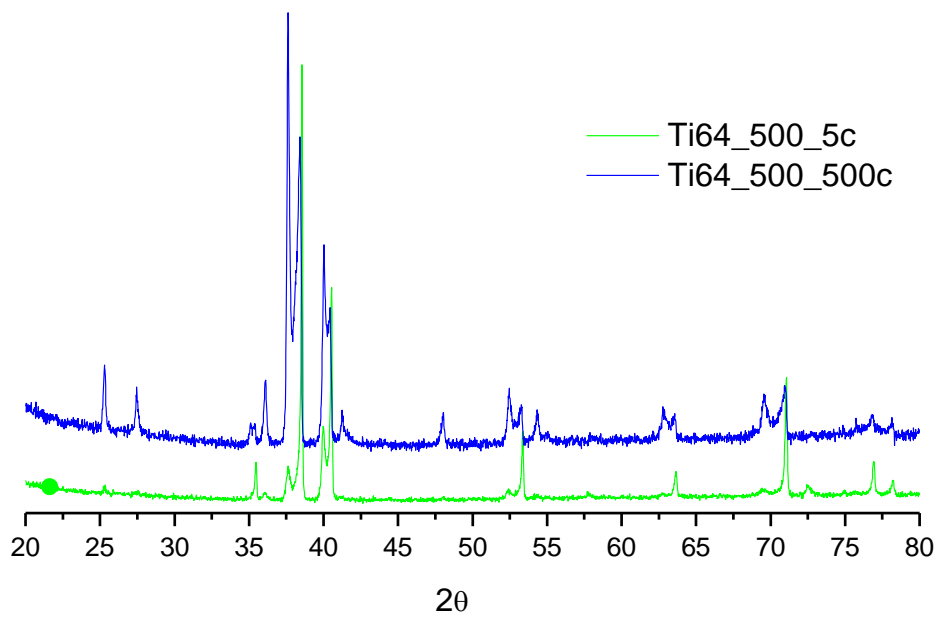


Figura 0.1. Difractograma del Ti-64 a 500°C

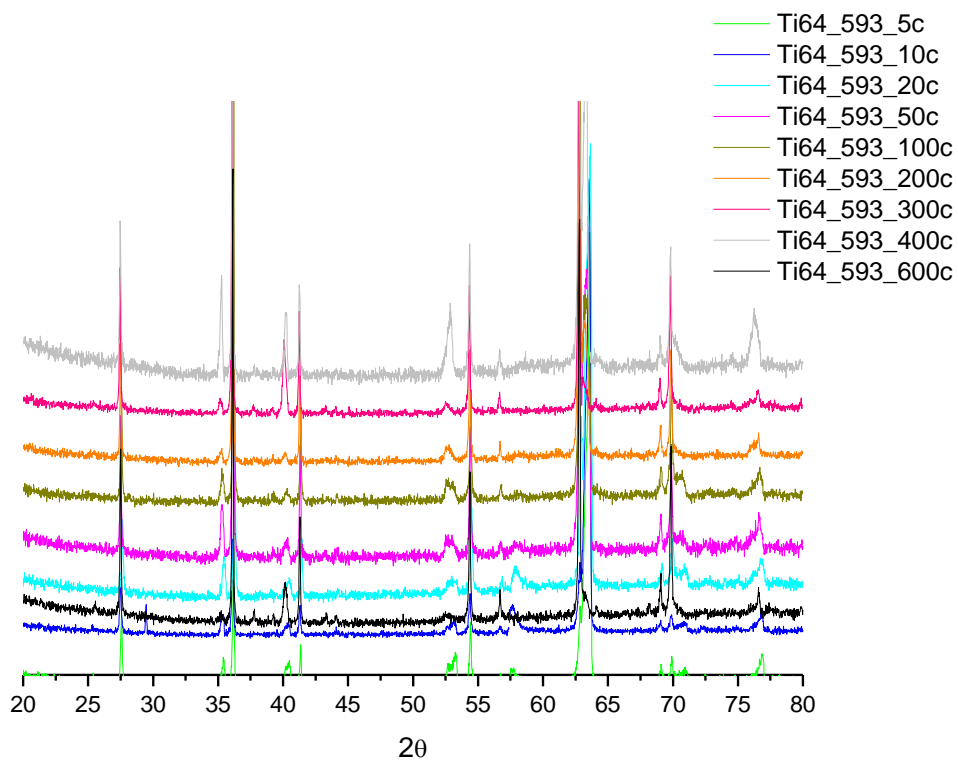


Figura 0.2. Difractograma del Ti-64 a 593°C

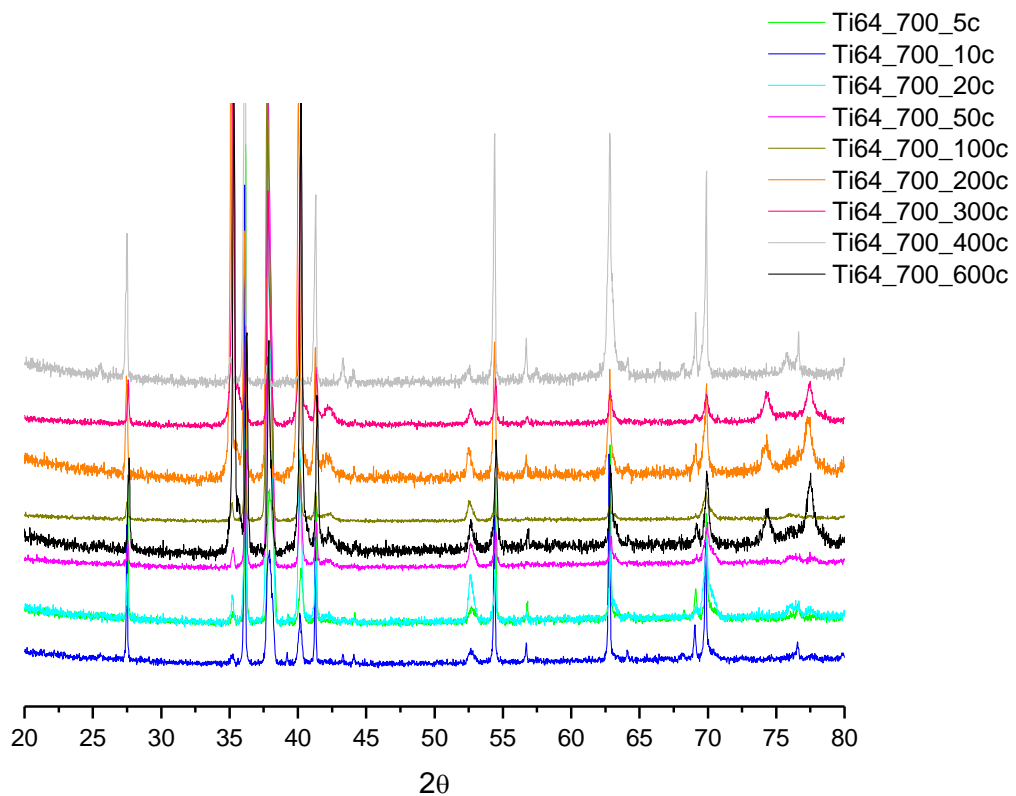


Figura 0.3. Difractograma del Ti-64 a 700°C

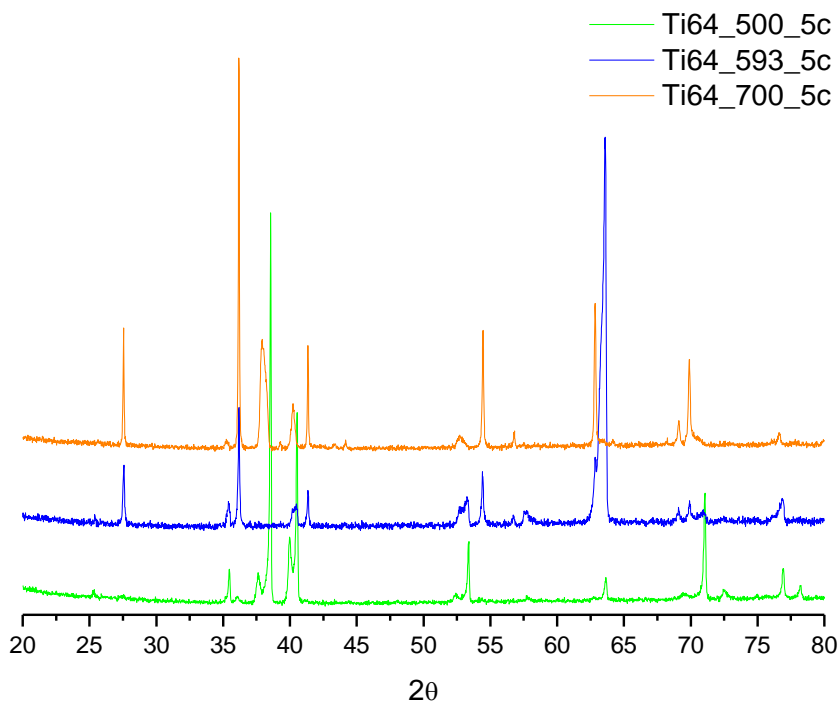
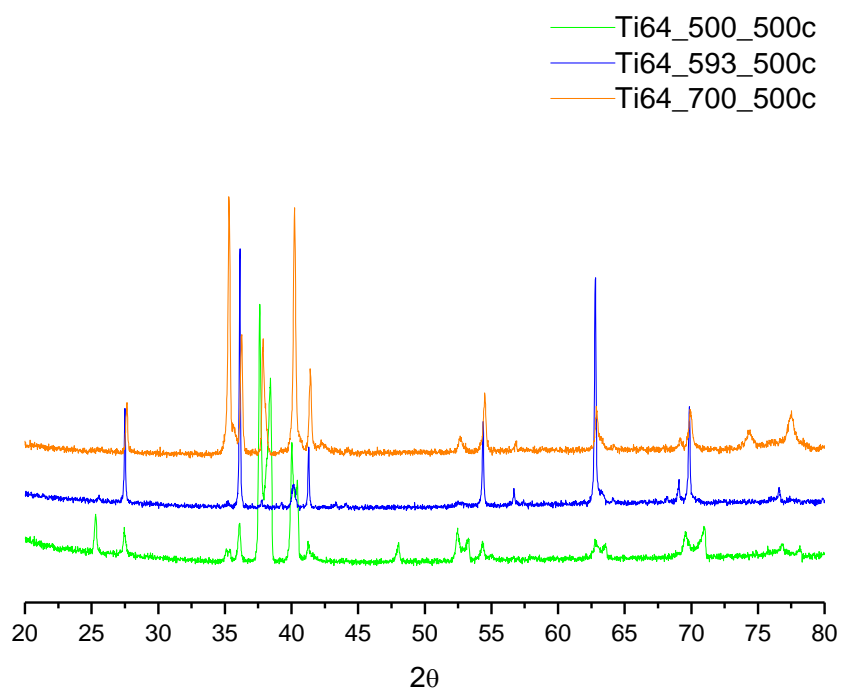


Figura 0.4. Difractograma del Ti-64 a 500°C, 593°C i 700°C als 5 cicles



**Figura 0.5.** Diffractograma del Ti-64 a 500°C, 593°C i 700°C als 500 cicles