



สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
THE THAILAND RESEARCH FUND

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ '*Phase Behaviour of polyolefin Blends under Melt Flow*'

โดย ดร. ริชาร์ด เว็นเนเบิลส์ และคณะ

31 กรกฎาคม 2546

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การเคลือบคาร์ไบด์และไนไตรด์
บนโลหะผสมไทเทเนียม-อะลูมิเนียมบางชนิด

Carbide and Nitride Coating on Some Titanium - Aluminum Alloys

คณะผู้วิจัย

1. รศ.ดร. สมชาย ทองเต็ม
2. รศ. ธิติพันธุ์ ทองเต็ม

สังกัด

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (ส.ก.ว.)

กรุงเทพ 10400

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (ส.ก.ว.) กรุงเทพฯ 10400 ที่ได้สนับสนุนทุนวิจัยองค์ความรู้ใหม่ที่เป็นพื้นฐานต่อการพัฒนาเป็นระยะเวลา 2 ปี คณะวิทยาศาสตร์ และ สถาบันวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้บริการและอำนวยความสะดวกต่าง ๆ พร้อมกันนี้คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ Professor Dr. M.J. McNallan จาก University of Illinois at Chicago, U.S.A. และ Professor Dr. K. Kurokawa จาก Hokkaido University, Japan ที่ได้ช่วยจัดหา Ti-alloy มาให้ และศาสตราจารย์ ดร.กิตติพัฒน์ วิสัยทอง ที่อนุญาตให้ใช้เครื่องมือวัด hardness และ wear resistance ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สมชาย ทองเต็ม .

(รศ. ดร. สมชาย ทองเต็ม)

หัวหน้าโครงการวิจัยฯ

บทคัดย่อ

ได้ทำการศึกษา oxidation, nitridation และ carburization ของโลหะผสม Ti-V และ Ti-Al บางชนิด พบว่า oxidation rate ของ Ti-(0.5-20.0) wt%V มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มขึ้นของ vanadium concentration จนกระทั่ง 10.0 wt% เมื่อ concentration สูงกว่านี้ oxidation rate จะมีแนวโน้มคงที่เมื่อ experimental time นานพอ สำหรับ Ti-36.0 wt%Al จะมี oxidation rate ต่ำที่สุด อย่างไรก็ตาม nitrided scale สามารถป้องกันการ oxidation ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โลหะผสม Ti-40 wt%Al, Ti-43 wt%Al และ Ti-48 wt%Al มีค่า Knoop hardness (HK) เพิ่มขึ้นตาม nitridation temperature และ aluminum concentration ที่เพิ่มขึ้น nitridation depth และ mass gain ของ nitrided alloy มีค่าที่สามารถแทนได้ด้วย Arrhenius-type equation ค่า HK ของ Ti-47at%Al-2 at%Nb-2 at%Cr (MJ12) และ Ti-47 at%Al-2at%Nb-2 at%Mn-0.8 at%TiB₂ (MJ47) ที่ผ่านการ nitridation และ/หรือ carburization จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของ temperature และ time และ wear rate ของ MJ12 และ MJ47 มีค่าลดลง หนึ่งหรือสอง order of magnitude ของ untreated alloy นอกจากนี้ผลของ XRD, SEM, EDX และ CHNS/O ยังได้ใช้อธิบายการ form ของ new phase, dissolving element และ surface morphology ของ alloy

คำสำคัญ : Ti-Alloy, Oxidation, Nitridation, Carburization, Knoop Hardness, Wear Resistance

Abstract

High-temperature oxidation, nitridation, and carburization of some Ti-V and Ti-Al alloys were studied. The oxidation rate of Ti-(0.5-20.0)wt%V continuously increased with vanadium concentration up to 10.0 wt%. Above this level, the oxidation rate tended to be constant when the experimental time was sufficient. The oxidation rate of Ti-36.0wt%Al is at the lowest. However, nitrided scale can effectively protect the alloys against oxidation. The Knoop hardness (HK) of Ti-40wt%Al, Ti-43wt%Al and Ti-48wt%Al increased with increasing nitridation temperature and aluminum concentration. The nitridation depth and mass gain of the nitrided alloys could be represented by an Arrhenius-type equation. The HK values of Ti-47at%Al-2 at %Nb-2 at %Cr (MJ12) and Ti-47 at %Al-2 at %Nb-2 at %Mn-0.8 at % TiB₂ (MJ47) with nitridation and/or carburization were increased with an increase in the temperature and time. The wear rates of MJ12 and MJ47 were reduced by one or two orders of magnitude in comparison to the untreated alloys. In addition, the XRD, SEM, EDX and CHNS/O results were used to explain the formation of the new phases, the dissolving elements and the surface morphologies of the alloys.

Keywords : Ti-Alloys, Oxidation, Nitridation, Carburization, Knoop Hardness, Wear Resistance

สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	๗
บทคัดย่อ	๘
Abstract	๙
สารบัญรูป	๑๑
สารบัญตาราง	๑๒
บทที่ 1 : บทนำ	1
บทที่ 2 : ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
บทที่ 3 : อุปกรณ์ วัสดุ และการทดลอง	5
3.1 อุปกรณ์	5
3.2 วัสดุและการทดลอง	5
บทที่ 4 : ผลและวิเคราะห์ผลทดลอง	7
4.1 Nitridation ใน N_2 และ Oxidation ในอากาศ	7
4.2 Nitridation ใน NH_3 เป็นเวลา 100 h	16
4.3 Nitridation ใน NH_3 เป็นเวลา 10 h	21
4.4 Nitridation ใน NH_3 และ Carburization ใน C_2H_2	33
บทที่ 5 : สรุปผลทดลอง	55
เอกสารอ้างอิง	57
ข้อเสนอแนะและปัญหา	60
ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ใน journal ในต่างประเทศ	

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
4.1 mass gain ของ 1100 K nitridation และ non-nitridation specimen หลังจากการ oxidation ในอากาศที่ 1200 K	8
4.2 mass gain ของ 1300 K nitridation และ non-nitridation specimen หลังจากการ oxidation ในอากาศที่ 1200 K	9
4.3 XRD spectrum ของ Ti-20.0 wt% V ที่ผ่านการ oxidation ในอากาศที่ 1200 K เป็นเวลา 5 h	10
4.4 SEM micrograph ของ (ก) Ti-1.0 wt% V ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1100 K และ (ข) Ti-36.0 wt% Al ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1200 K เป็นเวลา 30 h	12-13
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(d)$ และ T^{-1} ของ alloy	17
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\Delta m/A)$ และ T^{-1} ของ alloy	19
4.7 XRD spectrum ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 ที่ผ่านการ nitridation ที่ 800 – 1,000 °C เป็นเวลา 36.0 ks	21-22
4.8 Knoop hardness ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 โดยใช้ load เท่ากับ 10 gf	23-24
4.9 Wear track บน MJ12 (ก) non-nitridation ; (ข, ค และ ง) เมื่อ nitridation ที่ 800, 900 และ 1,000 °C เป็นเวลา 36.0 ks ตามลำดับ	26-27
4.10 Wear track บน MJ47 (ก) non-nitridation ; (ข, ค และ ง) เมื่อ nitridation ที่ 800, 900 และ 1,000 °C เป็นเวลา 36.0 ks ตามลำดับ	28-29
4.11 SEM micrograph ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1,000 °C เป็นเวลา 21.6 ks	31-32
4.12 XRD spectrum ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 หลังจาก nitridation และ carburization ที่ 1000-1300 K	34-35
4.13 Knoop hardness ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 เทียบกับ temperature ที่ 0.01, 0.03 และ 0.05 cm ³ .s ⁻¹ C ₂ H ₂	37-38
4.14 friction coefficient (μ) ของ (ก) MJ12 ที่ผ่านการ nitridation ใน 10 cm ³ .s ⁻¹ NH ₃ และ carburization ใน 0.01 cm ³ .s ⁻¹ C ₂ H ₂ และ (ข) MJ47 ที่ผ่านการ nitridation ใน 10 cm ³ .s ⁻¹ NH ₃ และ carburization ใน 0.03 cm ³ .s ⁻¹ C ₂ H ₂	40-41

- 4.15 EDX spectrum ของ MJ12 หลังจาก nitridation ใน $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ NH_3 และ carburization ใน C_2H_2 ที่มี flow rate เป็น (ก) $0.01 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, (ข) $0.03 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ และ (ค) $0.05 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ 42-43
- 4.16 EDX spectrum ของ MJ47 หลังจาก nitridation ใน $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ NH_3 และ carburization ใน C_2H_2 ที่มี flow rate เป็น (ก) $0.01 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, (ข) $0.03 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ และ (ค) $0.05 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ 44-45
- 4.17 SEM micrograph ของ MJ12 หลังจากผ่านการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ NH_3 และ carburization ใน $0.01 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ C_2H_2 ที่ (ก) 1,000 K, (ข) 1,100 K, (ค) 1,200 K และ (ง) 1,300 K 46-47
- 4.18 SEM micrograph ของ MJ47 หลังจากผ่านการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ NH_3 และ carburization ใน $0.01 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ C_2H_2 ที่ (ก) 1,000 K, (ข) 1,100 K, (ค) 1,200 K และ (ง) 1,300 K 48-49
- 4.19 SEM micrograph ของ MJ12 หลังจากผ่านการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ NH_3 และ carburization ใน $0.05 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ C_2H_2 ที่ (ก) 1,000 K, (ข) 1,100 K, (ค) 1,200 K และ (ง) 1,300 K 50-51
- 4.20 SEM micrograph ของ MJ47 หลังจากผ่านการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ NH_3 และ carburization ใน $0.05 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ C_2H_2 ที่ (ก) 1,000 K, (ข) 1,100 K, (ค) 1,200 K และ (ง) 1,300 K 52-53

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 N, C และ H ใน nitrided scale ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1100 และ 1300 K เป็นเวลา 50 h	11
4.2 Knoop hardness ของ Ti-40wt%Al, Ti-43wt%Al และ Ti-48wt%Al	16
4.3 activation energy ของการ nitridation (Q_1) และ oxidation (Q_2) สำหรับ Ti-40wt%Al, Ti-43wt%Al และ Ti-48wt%Al	18
4.4 wear rate และ wear track ของ MJ12 และ MJ47 ก่อนและหลังการ nitridation	25
4.5 wear rate ของ MJ12 และ MJ47 ก่อนและหลังการ nitridation และ carburization	39

บทที่ 1

บทนำ

γ -TiAl alloy เป็นโลหะผสมที่น่าสนใจมาก เนื่องจากมีศักยภาพที่จะนำไปใช้ใน aerospace application ทั้งในการใช้ทำเป็น structural component และ jet engine component เช่นการ application ใน aircraft, space satellite, missile, turbine blade, engine valve และ turbocharger rotor ทั้งนี้เนื่องจากการมีสมบัติ high temperature strength, low density, high melting point และ creep resistance ที่ high temperature [1-7] ข้อด้อยของ alloy นี้คือการมี limited ductility ที่ room temperature และ poor surface property ที่ high temperature [2-5] อาจทำการปรับปรุง limited ductility ได้โดยการเจือด้วย alloying element เช่น Nb, Cr, Mn, Mo, W, Ta และ V [5] อาจปรับปรุง surface property โดย surface modification [3,5] เช่นการ coat ด้วย TiN, TiC และ TiCN เพื่อเพิ่ม hardness, wear resistance และ corrosion resistance ให้กับ cutting tool, die, ฯลฯ [3,4,8-12] ได้มีการพัฒนาการเคลือบ TiAlN ในปลายปี 1980 [13] โดย TiAlN และ TiAlCN เป็น film ที่มี oxidation resistance ที่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับ TiC, TiN และ TiCN [13-16] มี process ในการเคลือบผิวต่าง ๆ จำนวนมาก เช่น physical vapor deposition (PVD) [13,17], chemical vapor deposition (CVD) [18,19], plasma deposition [2,14-16], cathodic arc (CA) [9-11, 20], ion implantation [21] และ directed metal-gas reaction [3,4,12] ในงานวิจัยนี้จะเลือกการเคลือบผิวโดยใช้ directed metal-gas reaction เนื่องจากมีราคาถูกและไม่มีสารพิษเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย

บทที่ 2

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ได้มีการสร้าง nitrided layer บนผิวของ Ti ในบรรยากาศผสมของ $N_2 + Ar$ พบว่า depth ของ nitrided layer จะลดลงตาม vol.% ของ N_2 ที่เพิ่มขึ้น และจากการทดสอบโดย XRD พบว่า nitride ที่เกิดขึ้นเป็น TiN เมื่อ N_2 มีปริมาณต่ำกว่า 0.5% แต่เมื่อปริมาณ N_2 สูงกว่า 0.5% จะมี TiN_2 เกิดขึ้นด้วย และยังพบว่า Ti จะมีความแข็งเพิ่มขึ้นอีกด้วย สำหรับการ nitriding ที่อุณหภูมิ $850^\circ C$ ในเวลา 20 h กับ commercial titanium พบว่า depth of layer จะเท่ากับ 0.10-0.12 mm และ surface microhardness เท่ากับ 1200 kg/mm^2 [22]

ได้มีการสร้าง nitride บนผิวของ Ti ในบรรยากาศของ N_2 ที่บริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิ $700-1050^\circ C$ เป็นเวลา 10 h พบว่าที่ nitriding temperature ตั้งแต่ $800^\circ C$ ขึ้นไป layer ที่เกิดขึ้นจะเป็น TiN สำหรับที่ $800^\circ C$ ไม่พบว่า hardness มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า $900^\circ C$ ทั้ง thickness และ hardness จะเพิ่มขึ้นตามเวลา [23]

Ti ที่ผ่านกระบวนการ nitriding ในบรรยากาศของ N_2 ที่อุณหภูมิ $850^\circ C$ เป็นเวลา 16-80 hrs จะทำให้มีความทนทานต่อการเกิด wear และต่อการถูกกัดกร่อน โดยเฉพาะมีความทนทานต่อการถูกกัดกร่อนโดยกรดร้อนต่าง ๆ ที่อยู่ในสภาวะอุณหภูมิสูง เช่น hydrochloric, sulfuric, nitric, phosphoric, hydrofluoric และกรดร้อนอื่น ๆ ได้ดีเป็นพิเศษ [24]

กระบวนการ nitriding ของ commercial titanium และ Ti-6% Al-4%V ในบรรยากาศบริสุทธิ์ของ N_2 ที่ $980^\circ C$ เป็นเวลา 4-168 h พบว่า nitrided layer ที่เกิดบน commercial titanium มีความหนากว่าที่เกิดบน Ti-6% Al-4%V และมี hardness สูงถึง 1650 HV [25]

Al_2O_3 protective film ได้ถูกสร้างขึ้นมาโดยวิธี Chemical Vapor Deposition บนผิวของ intermetallic compound TiAl จากนั้นได้นำไปศึกษาการกัดกร่อนในบรรยากาศของ O_2 และในอากาศที่อุณหภูมิ $800-1000^\circ C$ พบว่าสารตัวอย่างดังกล่าวมี corrosion resistance ที่ดีขึ้น และมีศักยภาพในการนำไปทำเป็นชิ้นส่วนต่าง ๆ ของตัวถังเครื่องบิน เครื่องยนต์ และใช้ในวงการอุตสาหกรรมรถยนต์และอื่น ๆ [26,27]

ได้มีการศึกษาการ oxidation ของ titanium nitride ในอากาศ พบว่า desorption gas ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็น H_2 , NH_3 , H_2O CO และ CO_2 และมี ammonia-like compounds เกิดขึ้นบน surface ของ nitride ดังกล่าว [28]

ได้มีการศึกษาการ oxidation ของ titanium nitride ใน 5% O_2 พบว่า parabolic rate constant ของ oxidation thickness สอดคล้องกันกับ Arrhenius equation และมีค่า activation energy 38.6 kcal/mole [29]

ได้มีการศึกษาการทำ nitriding ของ Ti และ Ti ที่มี Cr และ W ผสมอยู่ในแก๊ส NH_3 ที่อุณหภูมิ 850, 950 และ 1050 °C พบว่า flow rate ของ NH_3 ที่เข้าจะให้ผลของ nitrided layer ที่หนากว่าเมื่อใช้ flow rate ที่เร็วกว่า และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น maximum thickness ของ nitrided layer จะสูงขึ้นเมื่อ optimum rate of flow เพิ่มขึ้น [30]

ได้มีการทำ nitriding ของ titanium ใน N_2 และ NH_3 พบว่าในกรณีหลังทำให้ diffusion layer หนากว่า และมีความแข็งแรงมากกว่าในกรณีแรก แต่การ diffuse ของ hydrogen ทำให้มีความเปราะเพิ่มขึ้น [31]

ได้มีการเปรียบเทียบ high temperature corrosion ของ nitrided specimen และ non-nitrided specimen ในอากาศที่ 1000 °C พบว่า nitrided specimen สามารถทนต่อ corrosion-failure ได้ดีกว่า non-nitrided specimen ถึงสี่เท่า [32]

ณ ที่ความดันบรรยากาศ NH_3 จะเริ่มแตกตัวที่อุณหภูมิประมาณ 450-500 °C แต่ถ้ามี catalyst อยู่ด้วยจะเริ่มแตกตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำถึง 300 °C และจะแตกตัวได้เกือบสมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 500-600 °C อย่างไรก็ตาม แม้อุณหภูมิจะสูงถึง 1000 °C ยังคงพบว่ามี NH_3 หลงเหลืออยู่ [33]

จากการศึกษา Pilling-Bedworth Ratio ของ titanium nitride พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับหนึ่งมาก ทำให้ titanium nitride มีสมบัติในการต้านทานการเกิด corrosion ที่ดีมากทั้งนี้เพราะการเกิด pseudomorphous layer ของ lower oxide(TiO) ขึ้นนั้นจะไปชะลอการเกิด corrosion ได้[34]

ได้มีการศึกษาการ oxidation ของ Ti-47Al ใน oxygen ที่ 1000 °C พบว่ามี thin layer ของ Al_2O_3 เกิดขึ้นในตอนแรก และต่อมาเป็น mixture ของ TiO_2 + Al_2O_3 นอกจากนี้ยังพบ single-phase sub-oxide zone ที่มีขนาดเพิ่มขึ้นตามเวลาการทดลอง [35]

ได้มีการทำ laser chemical vapor deposition (LCVD) บน AISI 52100 bearing steel โดยใช้ TiCl_4 , NH_3 , C_2H_4 และ H_2 พบว่ามี TiN และ TiC เกิดขึ้น โดยมี average Knoop hardness ของ LCVD TiN film เท่ากับ 1400 HK และมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1602.3 HK ค่า wear resistance สูงถึงสี่เท่าของ substrate ส่วนของ LCVD TiC film จะมีลักษณะของ homogeneous stoichiometric single-phase equiaxial particle [36]

จากการ heat โลหะ Ti ใน graphite cup ที่มีบรรยากาศเป็น N_2 ที่ 1388 และ 1573 K พบว่า surface ปกคลุมไปด้วย Ti(C,N) โดยมี N-rich α -Ti อยู่ด้านล่าง โดย thickness ของ layer มีค่าเพิ่มขึ้นตาม temperature และ time และเป็นไปตาม parabolic rate law ส่วน Vicker hardness ของ Ti(C,N) มีค่าเป็น 2000 และของ α -Ti มีค่าลดลงจาก 1500 ถึง 500 ตามระยะทางจาก surface ที่เพิ่มขึ้น [12]

ได้ทำการศึกษา effect ของ C ที่มีต่อ Ti-48Al fully lamellar alloy พบว่า C ใน solid solution จะไปเพิ่ม lattice parameter ของ α_2 -phase และ solubility limit ของ C มีค่าเป็น 3000 wt ppm ที่ higher carbon content มี Ti_2AlC อยู่ใน γ phase และ C ใน solid solution สามารถเพิ่ม α_2 volume fraction, microhardness, yield stress ได้ แต่จะไปทำให้ minimum creep rate ลดลง [37]

บทที่ 3

อุปกรณ์ วัสดุ และการทดลอง

3.1 อุปกรณ์

อุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง มีดังต่อไปนี้คือ

1. Buehler isomet low speed saw
2. Polishing machine
3. Precisa 240A electrical balance
4. High temperature furnace
5. High temperature reaction tube
6. Gast vacuum pump, model no. 0523-V4-G21DX
7. Glass set เพื่อใช้ในการควบคุมการไหลของ gas
8. Iwata air compressor, P-series
9. X-Ray Diffractometer (XRD)
10. Energy Dispersive X-ray (EDX) Analyser
11. Scanning Electron Microscope (SEM)
12. CHNS/O analyzer

3.2 วัสดุและการทดลอง

3.2.1 โลหะผสมที่ใช้ในการทดลอง

โลหะผสมที่ใช้ในการทดลองนี้คือ Ti-(0.5-20.0) wt% V, Ti-(36-48) wt% Al, Ti-47 wt% Al-2 wt% Nb-2 wt% Cr และ Ti-47 wt% Al-2 wt% Nb-2 wt% Mn-0.8 wt% TiB₂

3.2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง

โลหะผสมนี้มีลักษณะเป็น rod ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.5 cm โดยขั้นตอนในการเตรียมสารตัวอย่างมีดังต่อไปนี้คือ

1. นำสารตัวอย่างมาตัดให้เป็น disk หนาประมาณ 1-2 mm
2. Polish สารตัวอย่างจนชั้นสุดท้าย polish ด้วย 0.3 micron alumina powder

3. ทำความสะอาดสารตัวอย่างขั้นสุดท้ายโดยใช้ acetone หรือ alcohol
4. วัดขนาดสารตัวอย่างด้วย micrometer
5. ชั่งหามวลของสารตัวอย่างด้วย electrical balance

3.2.3 กระบวนการ nitridation และ carburization

1. นำสารตัวอย่างที่บันทึกข้อมูลต่าง ๆ เรียบร้อยแล้วมาแขวนใน high temperature reaction tube และปิดฝาให้สนิท

2. สูบอากาศใน tube ออกจนภายใน tube มี absolute pressure ลดลงเป็น 17.33 kPa จากนั้นปล่อยให้แก๊ส Ar เข้าไปแทนที่จนกระทั่ง reaction tube มีความดันเป็น 1 บรรยากาศ ดำเนินการสูบอากาศออกและปล่อยให้แก๊ส Ar เข้าไปแทนที่ในทำนองเดียวกับกระบวนการข้างต้น ดำเนินการเช่นนี้เป็นจำนวน 10 ครั้ง จะมี oxygen ที่คำนวณได้อยู่ไม่เกิน 5 ppb และแทนที่ด้วย flowing Ar

3. Heat สารตัวอย่างใน flowing Ar จนมีอุณหภูมิสูงถึงตามต้องการ
4. เริ่มกระบวนการ nitridation โดยการแทนที่ flowing Ar ด้วย flowing N_2 หรือ NH_3 ด้วยอัตรา $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
5. เมื่อครบเวลาการทดลองจึง turn off เตาเผาและแก๊ส NH_3 และปล่อยให้สารตัวอย่างเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องใน flowing Ar
6. ในกรณีการเริ่มกระบวนการ carburization ไม่ต้อง turn off เตาเผา แต่แทนที่ flowing NH_3 ด้วย flowing C_2H_2 ด้วยอัตรา 0.01, 0.03 และ $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
7. เมื่อครบเวลาการทดลองจึง turn off เตาเผาและแก๊ส C_2H_2 และปล่อยให้สารตัวอย่างเย็นลงสู่อุณหภูมิห้องใน flowing Ar

หมายเหตุ แก๊สต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลองจะต้องมีการทำความสะอาดเสียก่อน โดยการดูดความชื้น และ oxide ของ carbon แล้วแต่กรณี แล้วจึงควบคุม flow rate ของแก๊ส

3.2.4 Oxidation

นำสารที่ผ่านและมีได้ผ่านการ nitridation ไปทดลองการ oxidation ในอากาศ เพื่อศึกษา corrosion rate constant ของสารตัวอย่าง

3.2.5 Analysis

ทำการ analyze สารตัวอย่างโดยใช้ XRD, SEM, EDX และ CHNS/O analyzer

บทที่ 4

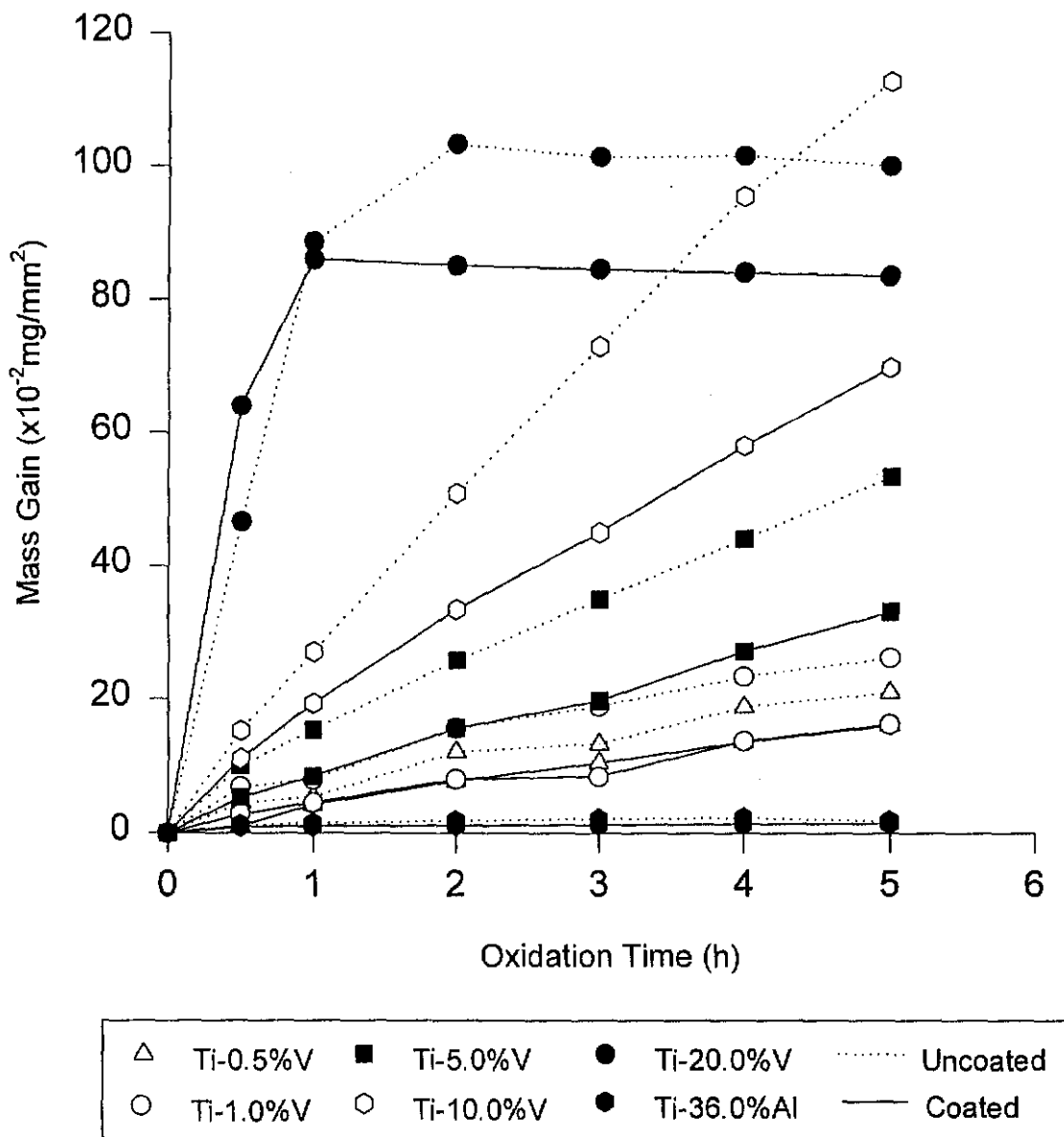
ผลและวิเคราะห์ผลทดลอง

จากการศึกษา nitridation และ carburization ของ Ti-alloy ได้ผลการทดลองต่าง ๆ ดังต่อไปนี้คือ

4.1 Nitridation ใน N_2 และ Oxidation ในอากาศ

Mass Gain

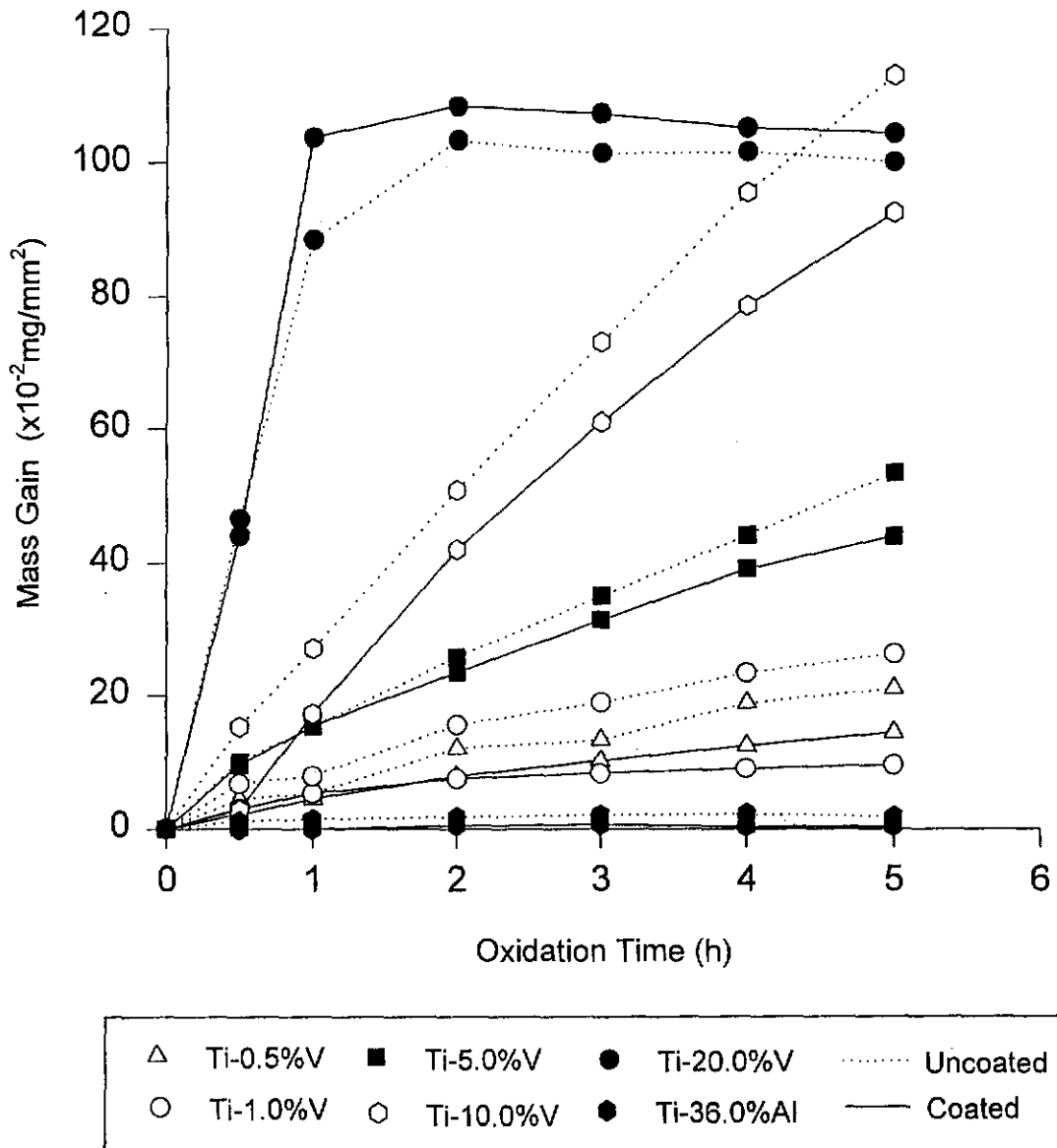
ความสัมพันธ์ระหว่าง mass gain per surface area ของ as-received specimen เทียบกับ oxidation time ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 mass gain ของ 1100 K nitridation และ non-nitridation specimen หลังจากการ oxidation ในอากาศที่ 1200 K

จากการทดลองพบว่า Ti-36.0 wt% Al มี mass gain น้อยมากและมีค่าคงที่ ณ ที่ $1.97 \times 10^{-2} \text{ mg.mm}^{-2}$ เมื่อ exposure time มากกว่า 2 h แต่ในกรณีของ Ti-(0.5-20.0) wt% V มี mass gain ที่เพิ่มขึ้นตาม exposure time และ concentration ของ vanadium เมื่อ exposure time นานพอ mass gain ของ Ti-20 wt% V มีแนวโน้มคงที่ mass gain ของ Ti-0.5 wt% V และ Ti-20.0 wt% V มีค่าโดยลำดับเป็น 21.04×10^{-2} และ $100.24 \times 10^{-2} \text{ mg.mm}^{-2}$ เมื่อ exposure time เท่ากับ 5 h

ค่า mass gain เนื่องจากการ oxidation ของ nitrided specimen และ non-nitrided specimen ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1 และ 4.2

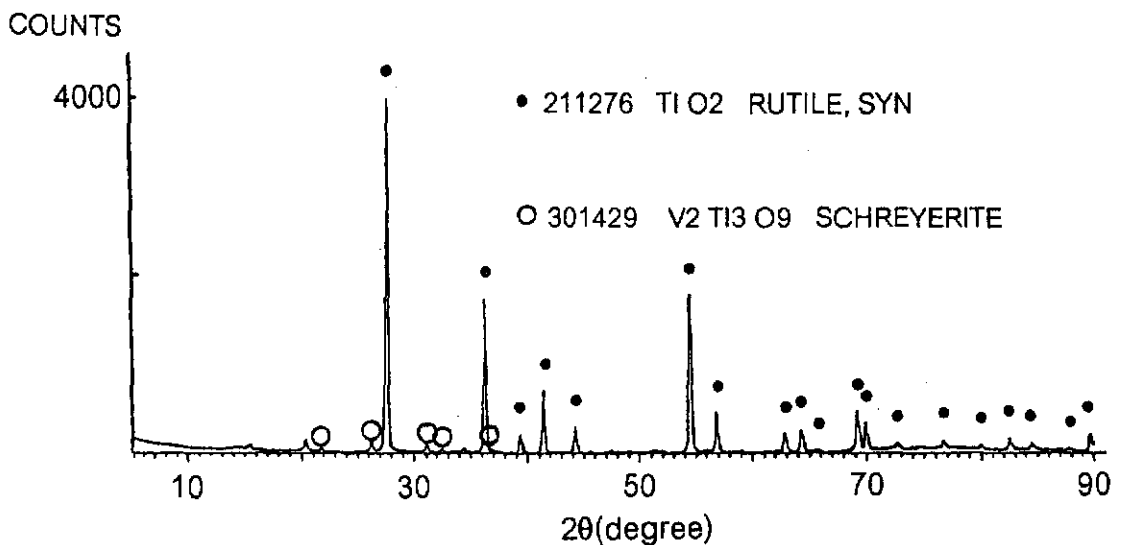


รูปที่ 4.2 mass gain ของ 1300 K nitridation และ non-nitridation specimen หลังจากการ oxidation ในอากาศที่ 1200 K

นอกจาก Ti-20.0 wt% V ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1300 K ค่า mass gain ของ nitrided specimen ต่ำกว่าชนิด non-nitrided specimen

XRD

ได้ทำการศึกษา XRD ของ specimen โดยใช้ voltage = 45.0 kV, current = 30.0 mA และ Cu เป็น target ผล spectrum ของ specimen ที่ oxidize ในอากาศที่ 1200 K เป็นเวลา 5 h ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 ได้ตรวจพบว่ามี phase ของ TiO_2 และ $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ เกิดขึ้น



รูปที่ 4.3 XRD spectrum ของ Ti-20.0wt%V ที่ผ่านการ oxidation ในอากาศที่ 1200K เป็นเวลา 5h

การวิเคราะห์ CHNS/O

ได้ทำการ analyze หา N, C และ H ใน nitrided scale ของ Ti-5.0 wt% V ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1100 และ 1300 K เป็นเวลา 50 h โดยใช้ CHNS/O analyzer โดยได้เลือกการวิเคราะห์ C, H และ N และได้แสดงผลการ analyze ของ N, C และ H ไว้ในตารางที่ 4.1

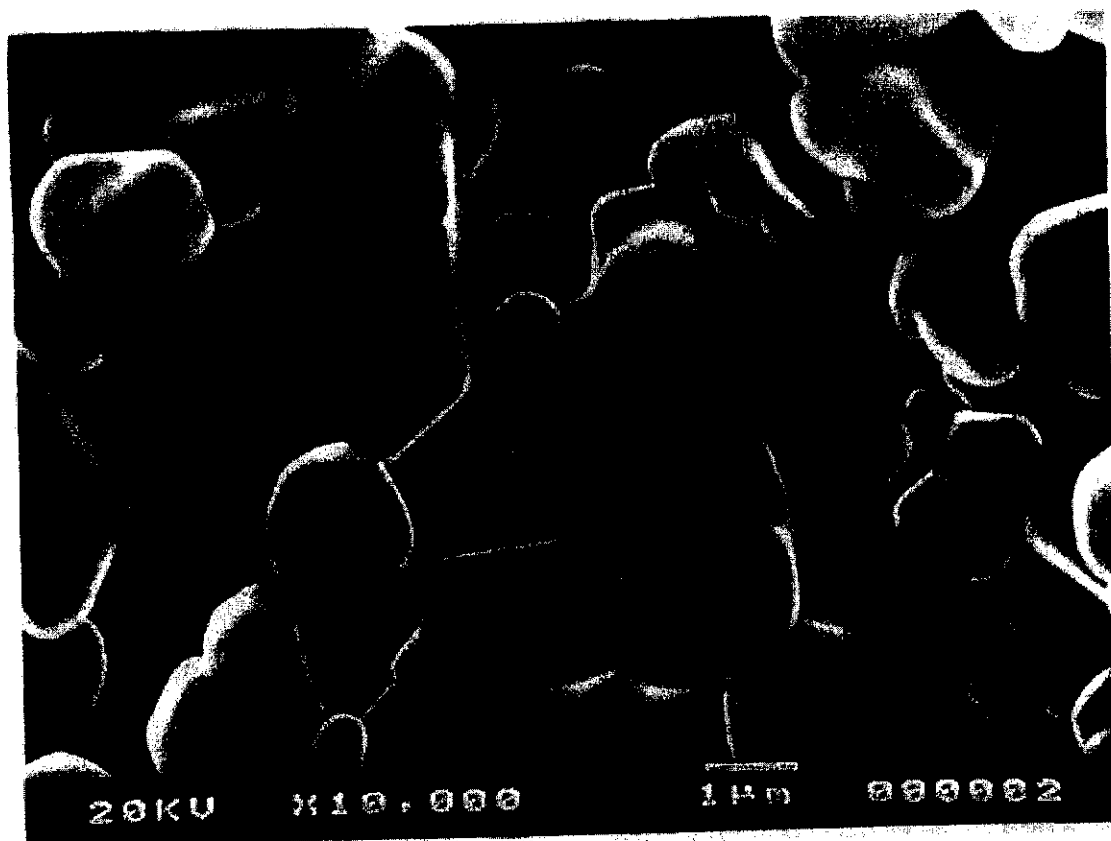
ตารางที่ 4.1 N, C และ H ใน nitrided scale ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1100 และ 1300 K เป็นเวลา 50 h

Specimens	Nitridation Temperature (K)	at% N	at% C	at% H
Ti-5.0wt%V	1100			
Crust		0.07	0.02	-
Mantle		0.12	0.01	-
Outer Core		0.17	0.05	-
Average		0.12	0.03	-
Ti-5.0wt%V	1300			
Outside (1)		0.05	0.02	-
(2)		0.03	0.01	-
Inside (1)		0.33	0.03	-
(2)		0.32	0.03	-
Average		0.18	0.02	-

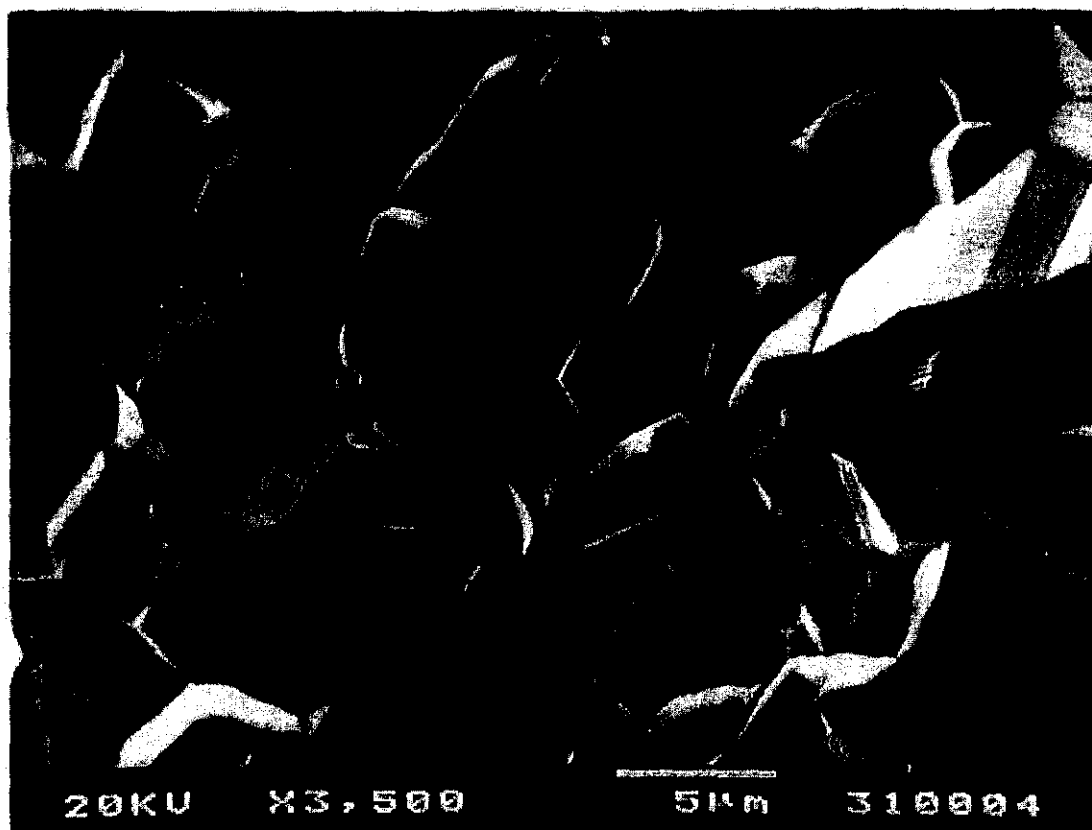
จากการ analyze ตรวจพบว่ามี N และ C ใน nitrided scale แต่ไม่พบว่ามี H อยู่ด้วย

SEM

SEM micrograph ของ Ti-1.0 wt% V ที่ heat ใน nitrogen ที่ 1100 K เป็นเวลา 30 h และของ Ti-36.0 wt% Al ที่ heat ใน nitrogen ที่ 1200 K เป็นเวลา 30 h ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.4



(n)



(ข)

รูปที่ 4.4 SEM micrograph ของ (ก) Ti-1.0 wt% V ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1100 K และ
(ข) Ti-36.0 wt% Al ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1200 K เป็นเวลา 30 h

โดย surface ของ Ti-1.0 wt% V ประกอบด้วย irregular grain ขนาด 1-3 μm แต่ของ Ti-36.0 wt% Al ประกอบด้วย faceted grain

วิเคราะห์ผลทดลอง

Oxidation Rate

เมื่อทำการ oxidize โลหะผสม Ti-(0.5-20.0) wt% V ในอากาศจะมี phase ของ TiO_2 และ $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ เกิดขึ้นดังแสดงโดย XRD spectrum แสดงว่า oxide scale เป็น mixture ของ TiO_2

และ $V_2Ti_3O_9$ ที่ประกอบด้วย V^{3+} ion โดย TiO_2 เป็น n-type semiconductor [38] การเจือ metallic ion ที่มี valency ต่ำกว่าจะไปลดจำนวนของ excess electron และจะไปเพิ่ม concentration ของ interstitial metallic ion มีผลทำให้ diffusion-controlled oxidation rate เพิ่มขึ้น [38] การเจือ V^{3+} ลงใน TiO_2 ซึ่งประกอบด้วย Ti^{4+} จะไปเพิ่ม concentration ของ interstitial Ti^{4+} ion แต่จะไปลดจำนวนของ excess electron ดังนั้น diffusion-controlled oxidation rate จึงเพิ่มขึ้น การ oxidation ของ Ti-(0.5-20.0) wt% V ในอากาศจึงเพิ่มขึ้นตาม concentration ของ V ที่เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะในช่วง initial stage

ได้คำนวณหา parabolic rate constant ของ Ti-0.5 wt% V, Ti-1.0 wt% V, Ti-5.0 wt% V, Ti-10.0 wt% V และ Ti-20.0 wt% V และมีค่าโดยลำดับเป็น 2.529×10^{-6} , 3.961×10^{-6} , 1.565×10^{-5} , 7.202×10^{-5} และ $5.181 \times 10^{-5} \text{ mg}^2.\text{mm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ค่า oxidation rate ของ Ti-(0.5-20.0) wt% V เพิ่มขึ้นตาม concentration ของ V จนกระทั่งถึง 10.0 wt% V เมื่อ concentration ของ V เป็น 20.0 wt% V และเมื่อ experimental period นานพอ degree of oxidation จะมีแนวโน้มคงที่ parabolic rate constant ของ Ti-20.0 wt% V ใน 1 h แรกของการ oxidation มีค่าเป็น $2.177 \times 10^{-4} \text{ mg}^2.\text{mm}^{-4}.\text{s}^{-1}$

นอกจากนี้ valency ของ V^{3+} และ Al^{3+} ต่างมีค่าเป็น 3+ ค่า concentration ของ Al ใน alloy สูงถึง 36.0 wt% แต่ mass grain มีค่าน้อยกว่าของ Ti-(0.5-20.0) wt% V ตลอดทั้งช่วงของ experimental period เนื่องจาก Al ใน alloy สามารถ form เป็น Al_2O_3 โดยที่ Al_2O_3 สามารถ protect ต่อการ oxidation ได้ดี [39,40] ดังนั้น Ti-36 wt% Al จึงมี mass gain น้อยกว่าของ Ti-(0.5-20.0) wt% V ณ ที่ high temperature ในบรรยากาศที่มี O_2 ค่า parabolic rate constant ของ Ti-36.0 wt% Al เป็น $2.127 \times 10^{-8} \text{ mg}^2.\text{mm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ อย่างไรก็ตาม oxidation resistance ของ alloy ยังสามารถควบคุมโดย density, uniformity, adherence และ อื่น ๆ อีกด้วย

ในการทดลองนั้นนอกจาก Ti-20.0 wt% V ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1300 K ค่า mass gain หรือ oxidation rate ของ nitrided specimen มีค่าน้อยกว่าของ non-nitrided specimen แสดงว่า nitride scale สามารถขวางกั้นไม่ให้อากาศสัมผัสกับผิว alloy ได้ง่ายขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเคลือบผิว alloy สามารถป้องกันการ oxidation ของ underlying alloy matrix ได้สำเร็จ

XRD

จาก XRD spectrum แสดงให้เห็นว่า oxidized scale เป็น TiO_2 ที่มี $V_2Ti_3O_9$ เจือปนอยู่ด้วย peak ที่ปรากฏมีลักษณะ sharp แสดงว่า oxide เป็น crystal ณ ตอนแรกเริ่มการ oxidation โลหะผสม Ti-20.0 wt% V สัมผัสกับอากาศที่ประกอบด้วย 20 vol.% O_2 ดังนั้น Ti จึง react กับ O_2

เกิดเป็น TiO_2 ทำให้ Ti ที่ scale-metal interface ลดน้อยลงจึงมีการ diffusion ของ Ti ไปที่ interface ดังกล่าว เมื่อการ supply ของ Ti ไม่เพียงพอจึงมี $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ เกิดขึ้น แสดงว่าโดยส่วนใหญ่ของ scale ประกอบไปด้วย TiO_2 และมี $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ เจือปนอยู่ด้วยเล็กน้อย

การวิเคราะห์ N, C และ H

จากการวิเคราะห์โดยใช้ elemental analyzer แสดงให้เห็นว่ามี N ละลายอยู่ใน nitrided scale และมี concentration เพิ่มขึ้นตาม temperature ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจาก diffusion rate ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบ at% ของ C ที่ 1100 และ 1300 K ค่าเฉลี่ยของ C ที่ 1100 K สูงกว่าที่ 1300 K เล็กน้อย ทั้งนี้น่าจะมาจากการมี C ละลายอยู่ใน as-received alloy อยู่ก่อนแล้ว การ diffuse ของ C ไปที่ scale-gas interface และ react กับ O_2 impurity ใน N_2 ทำให้ C ใน nitrided scale ลดลงเมื่อ temperature เพิ่มขึ้น อย่างก็ตาม Ti มี affinity กับ O_2 มากกว่า C [41] ดังนั้น Ti จะต้องถูก convert ไปเป็น oxide อย่างสมบูรณ์ก่อน หลังจากนั้น O_2 จึงมีโอกาสมากขึ้นที่จะ react กับ C ได้ หรืออาจเป็นไปได้ที่จะเกิด refractory phase ของ Ti-C-N ที่ไม่สามารถ oxidize ใน analyzer ได้ อย่างสมบูรณ์

SEM

เมื่อ Ti-36.0 wt% Al มี reaction กับ O_2 จะได้ product ที่มีลักษณะเป็น faceted grain ที่มี order มากกว่าของ Ti-1.0 wt% V แสดงว่า oxide บน Ti-1.0 wt% V มีความ porous กว่าและ adhere ได้ดีด้อยกว่าของ Ti-36.0 wt% Al แสดงให้เห็นว่า oxide บน Ti-1.0 wt% V และ Ti-36.0 wt% Al มี efficiency ในการ protect การ oxidation ได้ดีต่างกันดังแสดงผลของการ oxidation ไว้ในรูปที่ 4.1 และ 4.2

4.2 Nitridation ใน NH_3 เป็นเวลา 100 h

Knoop hardness

ได้ทำการวัด Knoop hardness (HK) ของ specimen ก่อนการ nitridation และหลังจากการ nitridation ที่ 1000-1200 K เป็นเวลา 3.6×10^5 s (100 h) โดยใช้ load เท่ากับ 50, 100 และ 300 gf แต่ละ data point ได้ทำการวัดจำนวน 10 ครั้ง และได้แสดงผลไว้ใน ตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 Knoop hardness ของ Ti-40wt%Al, Ti-43wt%Al และ Ti-48wt%Al

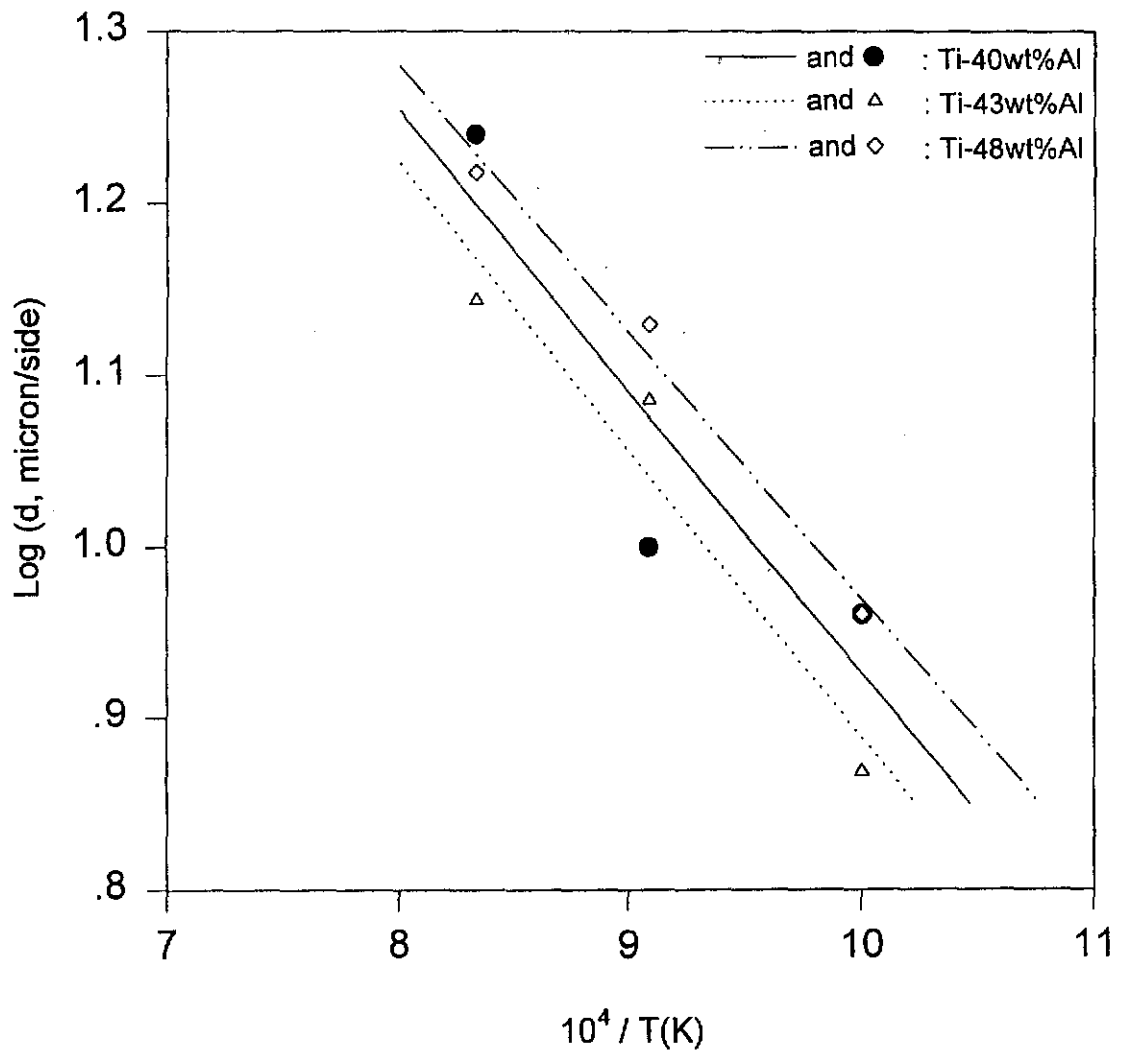
(DEV = standard deviation)

LOAD (gf)	T(K)	Ti-40wt%Al		Ti-43wt%Al		Ti-48wt%Al	
		HK (kg.mm^{-2})	DEV (kg.mm^{-2})	HK (kg.mm^{-2})	DEV (kg.mm^{-2})	HK (kg.mm^{-2})	DEV (kg.mm^{-2})
50	Non	322.2	50.8	385.7	54.8	445.3	40.3
	1000	397.6	31.1	482.6	56.5	550.2	35.9
	1100	492.8	69.1	632.2	155.2	696.1	223.1
	1200	909.8	369.6	1059.6	95.6	1112.8	168.5
100	Non	290.8	33.9	351.0	48.5	386.4	36.5
	1000	352.1	20.7	400.7	37.2	415.5	55.8
	1100	472.8	36.1	562.4	34.4	616.8	240.8
	1200	712.2	200.4	754.3	125.4	766.3	103.0
300	Non	211.2	19.2	327.7	8.8	371.0	65.9
	1000	328.9	24.9	371.0	20.1	386.1	40.4
	1100	414.5	13.1	450.4	96.3	468.3	38.3
	1200	582.9	81.6	640.3	65.5	733.7	150.6

จะเห็นว่า HK มีค่าเพิ่มขึ้นตาม temperature และ concentration ของ Al ที่เพิ่มขึ้น เป็นไปได้ที่ Al อาจไปเร่งการเกิด new phase ซึ่งมี hardness มากกว่า และมีความ dense มากกว่า

Nitridation depth

นำความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\text{nitridation depth, } d)$ และ $(\text{nitridation temperature, } T)^{-1}$ ที่ได้ไป fit กับ linear equation โดยวิธี least square regression technique ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(d)$ และ T^{-1} ของ alloy

โดยสามารถอธิบาย nitridation depth ของ specimen ได้ด้วยสมการ

$$d = d_0 \cdot \exp(-Q_1/RT)$$

เมื่อ d = nitridation depth ที่ขึ้นกับ temperature

d_0 = temperature-independent pre-exponential term

T = nitridation temperature

Q_1 = activation energy ของการ nitridation

R = gas constant

ค่า activation energy ของการ nitridation ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

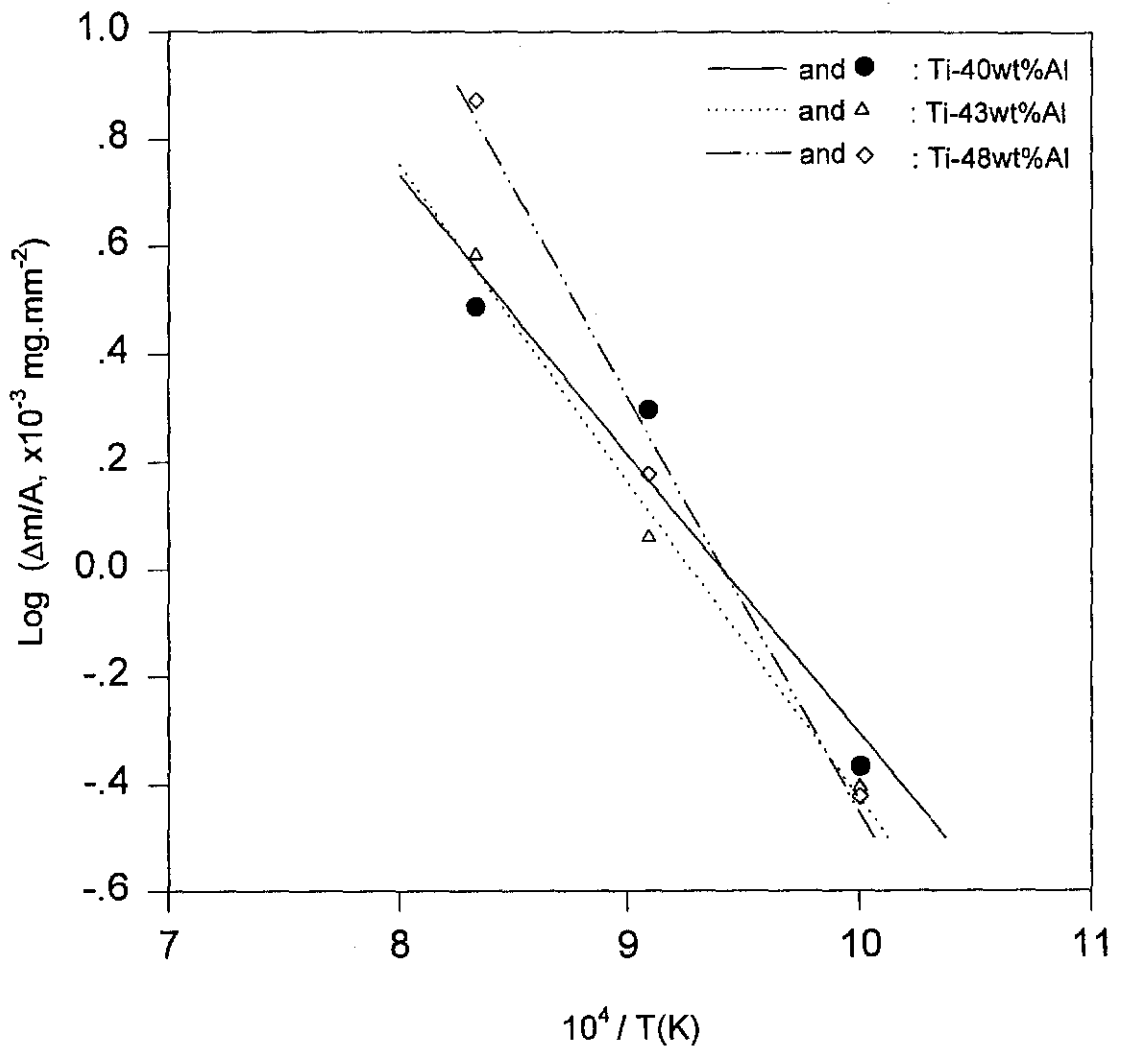
ตารางที่ 4.3 activation energy ของการ nitridation (Q_1) และ oxidation (Q_2) สำหรับ

Ti-40wt%Al, Ti-43wt%Al และ Ti-48wt%Al

Alloys	$Q_1(\text{J.mole}^{-1})$	$Q_2(\text{J.mole}^{-1})$	Q_2/Q_1
Ti-40wt%Al	31,360	99,550	3.17
Ti-43wt%Al	32,020	112,950	3.53
Ti-48wt%Al	29,780	148,055	4.97

Oxidation

นำความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\text{mass gain per unit surface area, } \Delta m/A)$ และ $(\text{nitridation temperature})^{-1}$ ที่ได้ไป fit กับ linear equation โดยวิธี least square regression technique ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\Delta m/A)$ และ T^{-1} ของ alloy

mass ของ specimen หลังจากการ nitridation ที่ 1000 -1200 K เป็นเวลา 3.6×10^5 s ใน NH_3 ที่มี flow rate เท่ากับ $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ มีค่าเพิ่มขึ้นตาม temperature ที่เพิ่มขึ้น โดย mass gain ($\Delta m/A$) ของ specimen แทนได้ด้วยสมการ

$$(\Delta m/A) = (\text{constant}) \cdot \exp(-Q_2/RT)$$

โดย activation energy ของ mass gain หรือ oxidation (Q_2) ในระหว่างการ nitridation ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

วิเคราะห์ผลทดลอง

high-temperature gas nitridation ของ Ti-alloy ใน NH_3 ทำให้ surface hardness เพิ่มขึ้น Knoop hardness มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ temperature เพิ่มขึ้น โดยใช้ load เท่ากับ 300 gf ค่า Knoop hardness ของ Ti-40 wt% Al, Ti-43 wt% Al และ Ti-48 wt% Al หลังจาก nitridation ที่ 1200 K เป็น 2.76, 1.95 และ 1.98 เท่าของ alloy ก่อนการ nitridation การเพิ่มขึ้นของ temperature จะไปเสริมการเกิด new phase ซึ่งจะไปเพิ่ม strength ของ atomic bond อย่างก็ตามการเพิ่มขึ้นของ temperature จะทำให้เกิด grain growth ได้

เมื่อ alloy มี concentration ของ Al เพิ่มขึ้นจะทำให้ hardness มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย เป็นไปได้ที่ Al อาจไปเร่งการเกิด new phase ซึ่งมี hardness มากขึ้น โดยทั่วไป Knoop hardness จะมีค่าที่ vary ตาม load ที่ใช้ ในการวัด hardness เป็นไปได้ที่ nitrided layer อาจบางเกินไปดังนั้นค่า hardness ที่วัดได้จึงอาจเป็นของ nitride-metal composite และ nitrided alloy ยังมี wear resistance ที่ดีขึ้น [4,42]

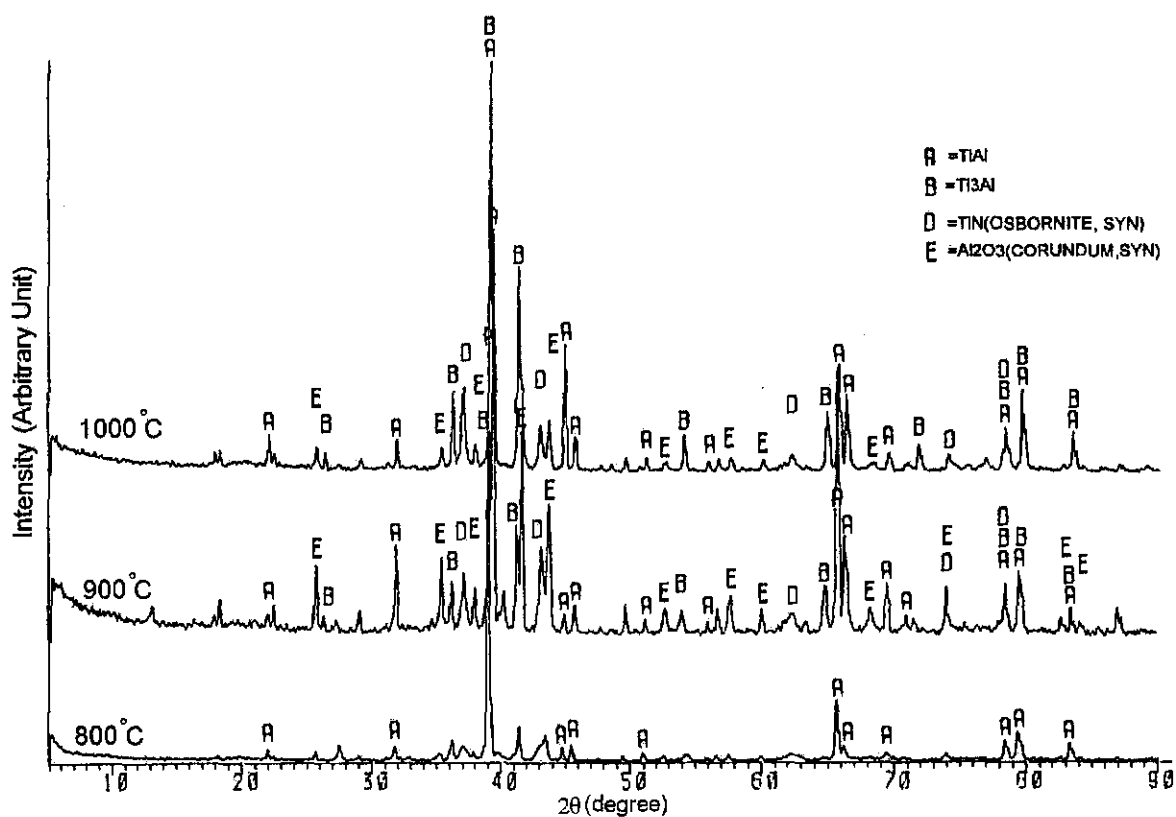
ในการเกิด nitride นั้น ตอนเริ่มแรก surface ของ alloy ซึ่งประกอบด้วย Ti และ Al ได้ expose กับ reactive gas ซึ่งเป็น nascent N และ H โดย N จะ react กับ Ti เกิดเป็น titanium nitride เคลือบบน surface ของ alloy เมื่อ experimental time นานขึ้น N สามารถ diffuse ผ่าน nitrided layer [22,43] และยังสามารถ diffuse เข้าไปใน alloy matrix [44,45] และ react กับ Ti เกิดเป็น titanium nitride ที่ metal-scale interface เมื่อ concentration ของ Ti ลดลง Ti บริเวณใกล้ ๆ จึงเริ่ม diffuse ไปที่ metal-scale interface ทำให้ reaction ดำเนินต่อไปตราบที่ concentration ของ Ti มีค่าเพียงพอ reaction rate และ diffusion rate มีค่าเพิ่มขึ้นตาม temperature ที่เพิ่มขึ้น เมื่อการ supply ของ Ti ไม่เพียงพอ จะเริ่มมี Ti-Al-N เกิดขึ้น และ nitrided layer ก็เพิ่มมากขึ้น ทำให้ concentration ของ N ที่ scale-metal interface ลดลง ดังนั้น nonmetal-deficient titanium nitride จึงเกิดขึ้น และเมื่อ scale หนาเพียงพอ reaction ก็จะหยุด

activation energy ของ mass gain มีค่าประมาณสี่เท่าของ activation energy ของการเพิ่มขึ้นของ thickness layer ใน process ดังกล่าวนี้น่าจะมีการกำเนิดของ titanium nitride ที่ metal-scale interface และการ dissolution ของ N เข้าไปใน alloy matrix ดังนั้น growth ของ nitrided layer จึงถูก control โดยความแตกต่างระหว่าง rate ทั้งสองนี้ แต่ overall mass change จะควบคุมโดยผลรวมของ rate ทั้งสองนี้ อย่างไรก็ตาม depth of penetration ของ N ยังควบคุมโดย phase ของ alloy ด้วย

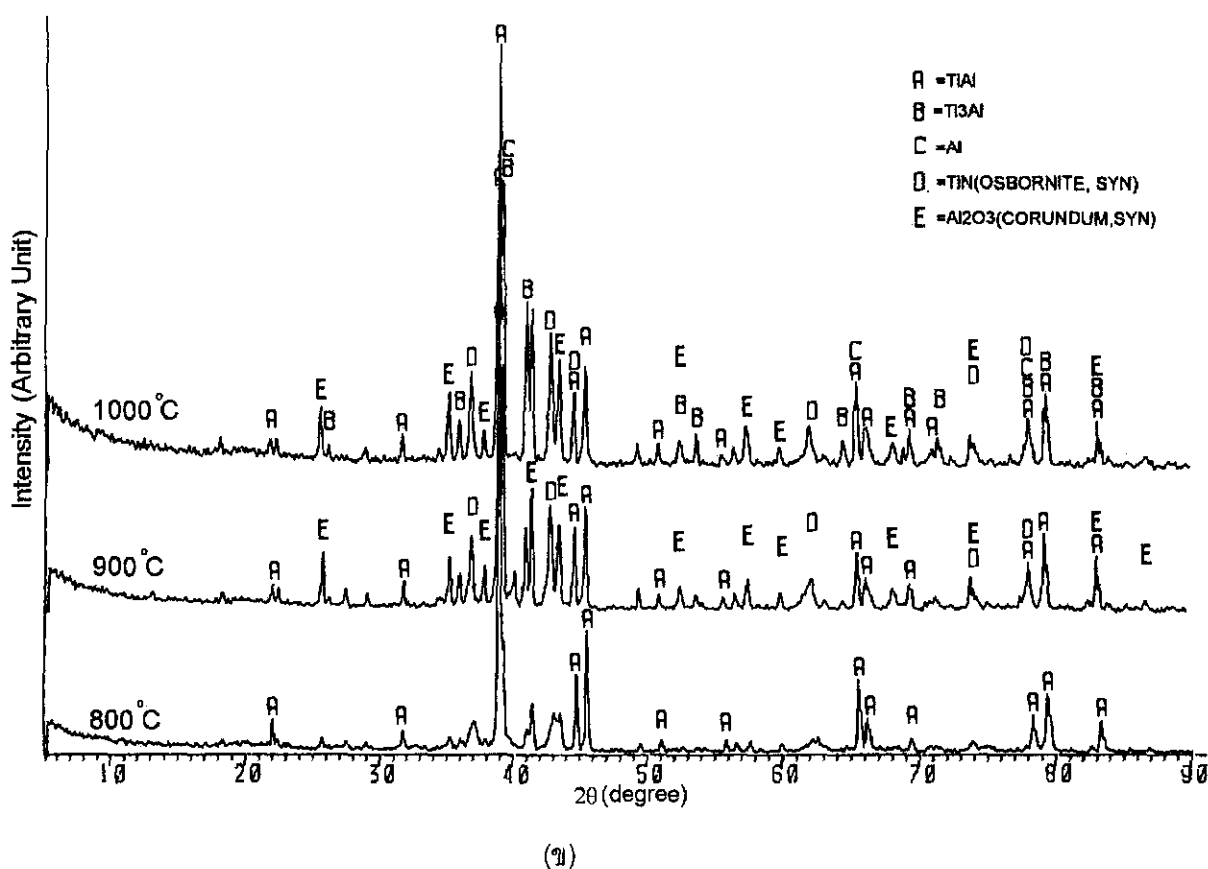
4.3 Nitridation ใน NH_3 เป็นเวลา 10 h

XRD

ได้ทำการศึกษา x-ray diffraction (XRD) ของสารตัวอย่างต่าง ๆ และได้ผลของ XRD spectrum ดังแสดงในรูปที่ 4.7



(n)



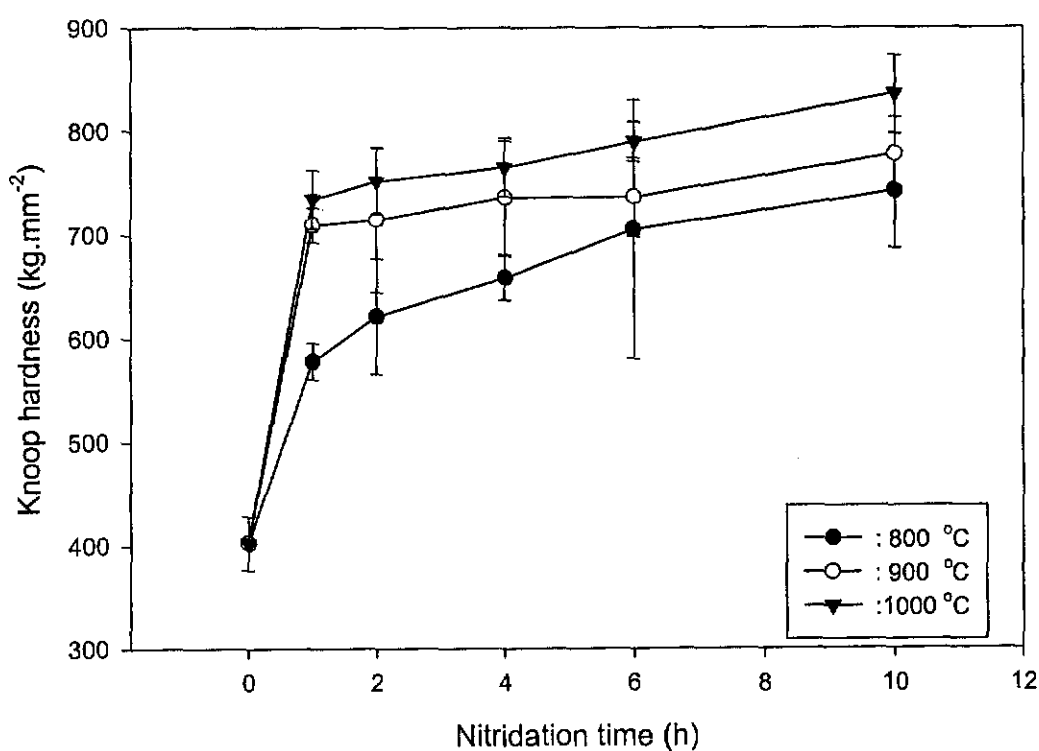
รูปที่ 4.7 XRD spectrum ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 ที่ผ่านการ nitridation ที่ 800 – 1,000 °C เป็นเวลา 36.0 ks

ที่ 800 °C ได้ตรวจพบเฉพาะ TiAl ซึ่งเป็น phase ของ untreated alloys อาจเป็นไปได้ที่ concentration ของ nitride อาจต่ำเกินไปหรือ temperature อาจต่ำเกินไปที่จะเกิด nitride formation ได้ เมื่อ temperature เพิ่มขึ้นเป็น 900 °C ได้ตรวจพบ TiAl, TiN และ Al_2O_3 และยังสามารถตรวจพบ Ti_3Al บน MJ12 อีกด้วย TiN มีความ stable ทาง thermodynamic มากกว่า AlN [22] ในการ form เป็น nitride นั้น N atom จะ adsorb บน alloy surface และ dissolve เข้าไปใน alloy matrix โดย Ti atom จะ diffuse outwards และ react กับ N เกิดเป็น TiN อยู่บน alloy surface [3] การเกิด Al_2O_3 น่าจะมี O_2 เจือปนอยู่กับ NH_3 หรือ H อาจไป reduce กับ silica ใน high temperature reaction chamber เกิด oxygen ขึ้นมาและ react กับ Al ของสารตัวอย่างเกิดเป็น Al_2O_3 ได้ ณ ที่ temperature สูง ๆ นี้ alloy composition จะถูก disturb ดังนั้นจึงมี Ti_3Al เกิดบน MJ12 ได้ ที่ 1000 °C มี phase ต่าง ๆ เกิดขึ้นบน MJ12 เหมือนกับการเกิดที่ 900 °C สำหรับ

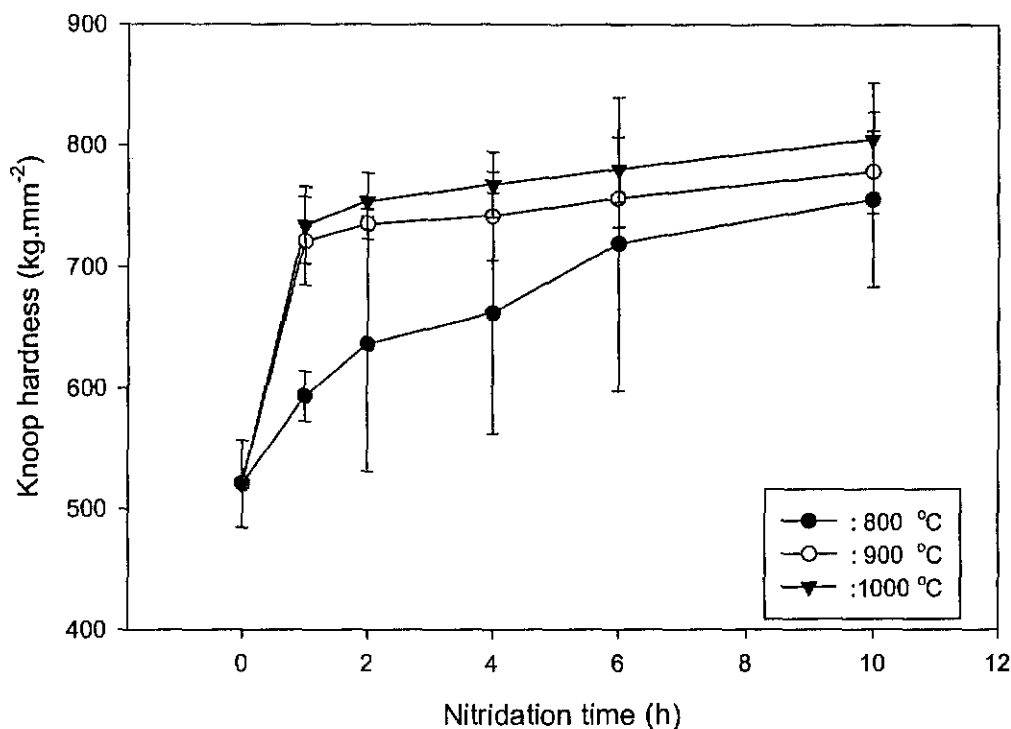
MJ47 มี Ti_3Al และ Al เกิดขึ้นมาด้วย เนื่องจากในระหว่างการเกิด TiN ได้มีการ release อะตอมของ Al เกิดขึ้น Al atom บางส่วนมี reaction กับ O_2 และบางส่วนหลงเหลืออยู่ในรูปของ Al phase

Knoop hardness

ได้ทำการวัด Knoop hardness โดยใช้ load เป็น 10 gf และได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.8



(n)



(ข)

รูปที่ 4.8 Knoop hardness ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 โดยใช้ load เท่ากับ 10 gf

ก่อนการ nitridation ค่า hardness ของ MJ12 และ MJ47 เป็น 402.3 ± 25.9 และ 520.5 ± 36.0 kg.mm^{-2} ตามลำดับ การ nitridation ที่ 800-1000 °C ทำให้ hardness เพิ่มขึ้นอย่างมาก โดย hardness มีค่าเพิ่มขึ้นตาม temperature และ time เนื่องจากมี TiN เกิดขึ้นบน alloy แสดงให้เห็นถึงความสำเร็จในการปรับปรุงความแข็งแรงได้โดยการ nitridation ค่า HK ของ alloy จะสูงที่สุดเมื่อได้ทำการ nitridation ที่ 1000 °C เป็นเวลา 36.0 ks ค่า HK ที่สูงที่สุดของ MJ12 และ MJ47 จะเป็น 2.1 และ 1.5 เท่าของ alloy ชนิดเดียวกันก่อนการ nitridation

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า HK และ เวลา มีลักษณะเป็นแบบ parabolic rate law แสดงว่า thickness ของ nitrided film มีค่าเพิ่มขึ้นตาม temperature และ time ณ ที่ อุณหภูมิต่ำในช่วงเวลาสั้น ๆ nitrided film อาจบางเกินไปสำหรับ load เท่ากับ 10 gf ดังนั้น indenter จึงอาจเจาะทะลุเข้าไปในชั้นของ nitride-metal composite ได้ แต่เมื่ออุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้น nitride จะ

หนามากขึ้น ดังนั้น film อาจหนาเพียงพอสำหรับ load เท่ากับ 10 gf หรือไม่ก็ได้ และค่า HK อาจเป็นของ nitrided phase หรือของ nitride-metal composite ก็ได้

Wear resistance

ได้ทำการวัด wear rate บน alloy ทั้งสองโดยใช้ parameter ดังต่อไปนี้

Pin : 3.175 mm. radius WC ball

Load : 50 gf

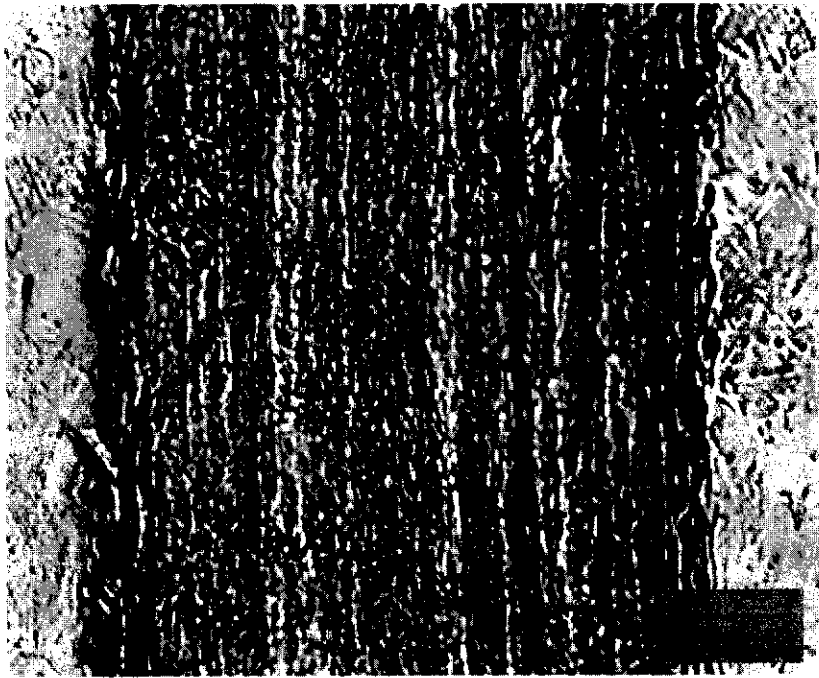
Linear speed : 4.00 cm.s⁻¹

Sliding distance : 60 m

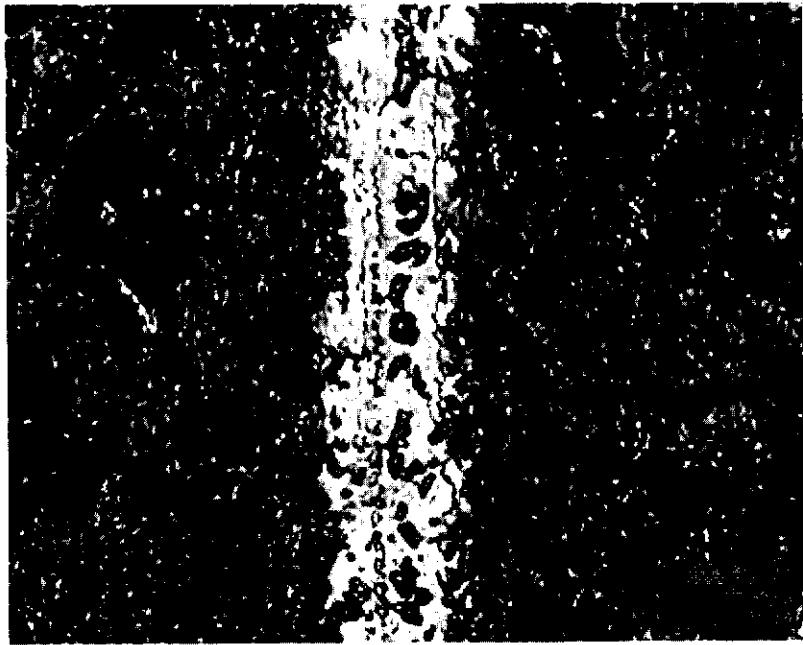
wear rate และ wear track ของ alloy ที่ผ่านการ nitridation ที่ 800-1000 °C ได้แสดงไว้ใน ตารางที่ 4.4 และ characteristic ของ wear track ณ ที่ตำแหน่งต่าง ๆ บน alloy ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.9 และ 4.10

ตารางที่ 4.4 wear rate และ wear track ของ MJ12 และ MJ47 ก่อนและหลังการ nitridation

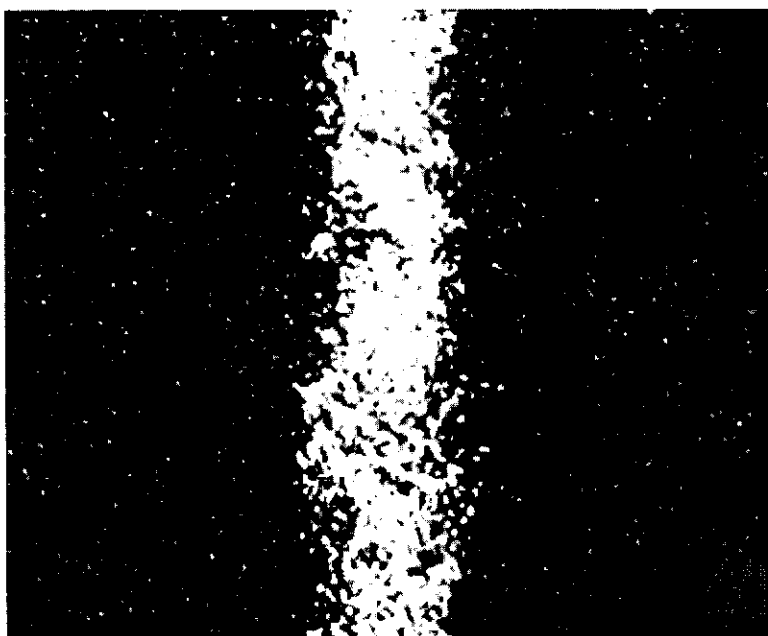
Alloys	nitridation time(ks)	Disk wear rate (x10 ⁻⁸ mm ³ .mm ⁻¹)			Disk wear track (μm)		
		800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
MJ12	Non-nitride	161.6360	161.6360	161.6360	507.4	507.4	507.4
	3.6	0.7334	0.4100	0.8577	84.0	69.2	88.5
	7.2	0.3461	1.5587	0.8577	65.4	108.0	88.5
	14.4	0.7492	1.1016	0.8432	84.6	96.2	88.0
	21.6	0.6527	1.2373	0.8289	80.8	100.0	87.5
	36.0	1.5328	1.7152	2.6685	107.4	111.5	129.2
MJ47	Non-nitride	91.6716	91.6716	91.6716	420.0	420.0	420.0
	3.6	0.6723	0.2377	0.9635	81.6	57.7	92.0
	7.2	0.5432	0.9825	0.4100	76.0	92.6	69.2
	14.4	0.4317	1.1050	0.9635	70.4	96.3	92.0
	21.6	0.3094	1.2373	0.7152	63.0	100.0	83.3
	36.0	0.7653	1.7152	1.2373	85.2	111.5	100.0



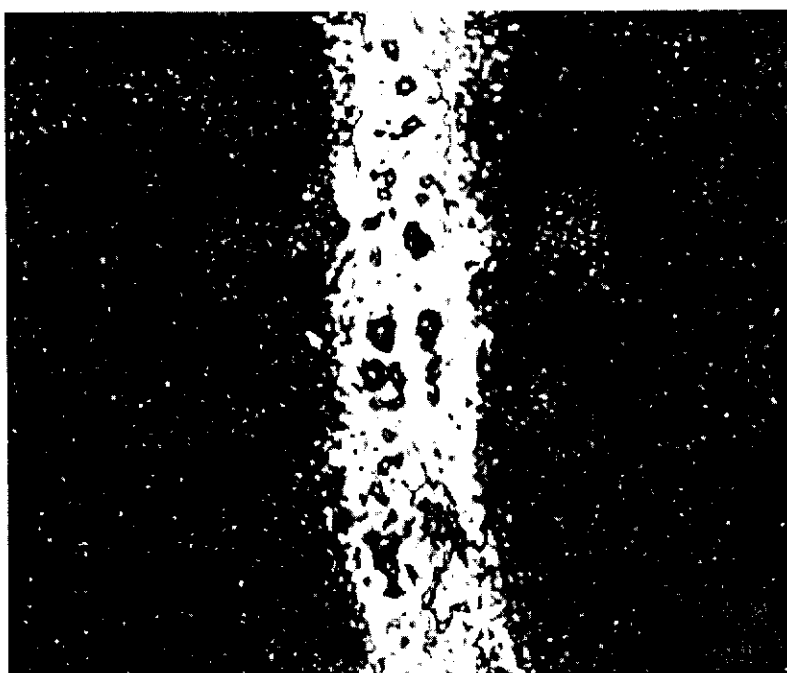
(n)



(ni)

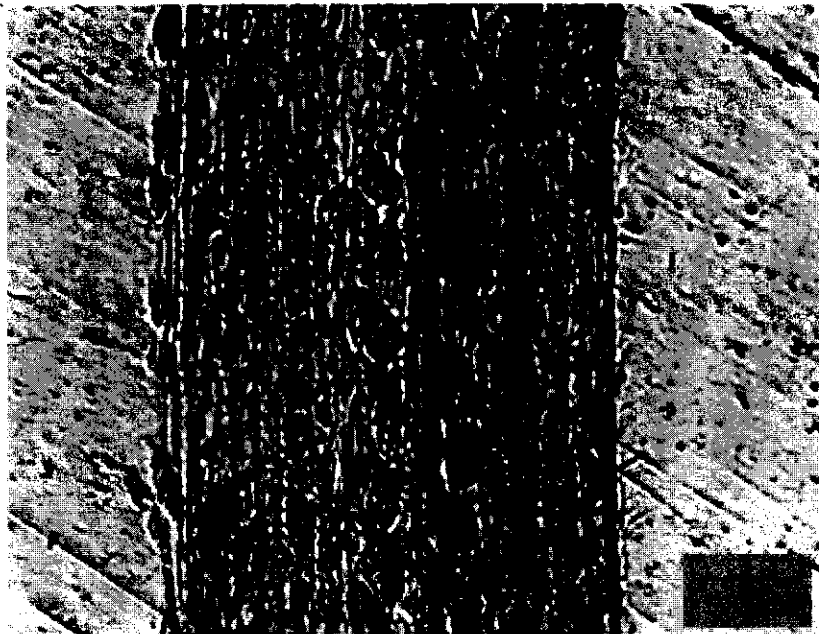


(ค)

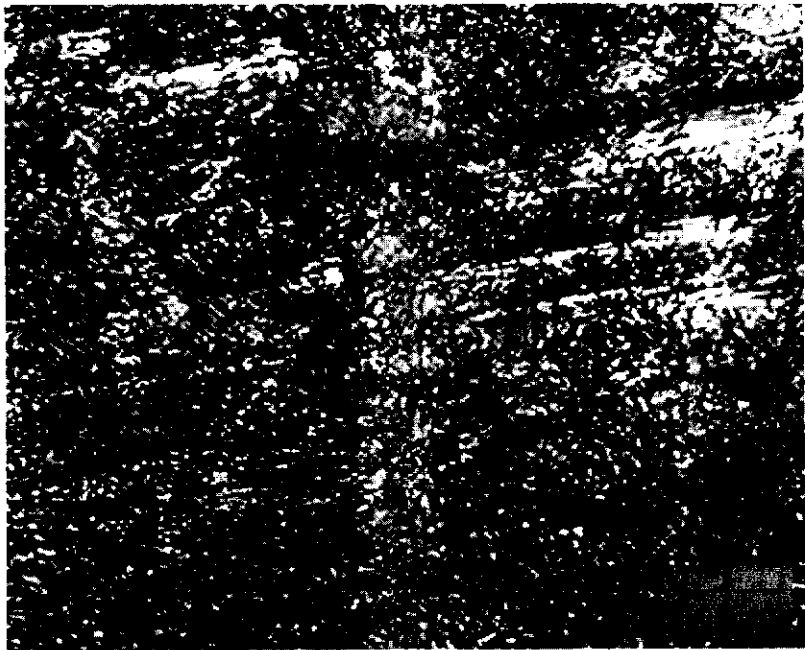


(ง)

รูปที่ 4.9 Wear track บน MJ12 (ก) non-nitridation ; (ข, ค และ ง) เมื่อ nitridation ที่ 800, 900 และ 1,000 °C เป็นเวลา 36.0 ks ตามลำดับ



(n)



(o)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.10 Wear track บน MJ47 (ก) non-nitridation ; (ข, ค และ ง) เมื่อ nitridation ที่ 800, 900 และ 1,000 °C เป็นเวลา 36.0 ks ตามลำดับ

wear rate ของ MJ12 และ MJ47 ก่อนการ nitridation มีค่าเป็น 161.6360×10^{-8} และ $91.6716 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{mm}^{-1}$ ตามลำดับ wear rate สำหรับ alloy ที่ผ่านการ nitridation ที่ 800-1000 °C มีค่าลดลง 1-2 order of magnitude ของ alloy ชนิดเดียวกันก่อนการ nitridation ค่าของ wear rate มีความสอดคล้องกับ wear track กันดี wear rate มีค่าที่ irregular เนื่องจาก depth และ width ของ wear track มีลักษณะ irregular นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่ทำให้เกิดการ irregular ได้เช่น vibration ของ WC ball, nitridation condition, phase ที่เกิดขึ้น และอื่น ๆ นอกจากนี้แล้ว characteristic ของ wear track ก่อนและหลังการ nitridation ก็มีความแตกต่างกัน โดย wear track ของ alloy ก่อนการ nitridation แสดงลักษณะของ ductile material และมี small trace ที่มี depth และ width ที่แตกต่างกันและขนานกันเป็นจำนวนมาก ส่วนของ alloy หลังจากการ nitridation มี wear track ที่แสดงถึง worn protrusion ของ brittle ceramic ในการทดลองนี้ width ของ wear track ของ alloy หลังการ nitridation มีค่าลดลง 13 – 27 % ของ alloy ชนิดเดียวกันก่อนการ nitridation ส่วน wear rate ของ WC ball (pin) มีค่าอยู่ระหว่าง 0.0012×10^{-8} และ $1.2579 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{mm}^{-1}$ ค่าดังกล่าวมีลักษณะ irregular เนื่องจากมีการ vibration ของ WC ball เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างการวัด wear กับ alloy ก่อนและหลังการ nitridation ค่าของ pin wear rate สำหรับการวัดกับ alloy ก่อนการ nitridation มีค่าสูงกว่าของ pin wear rate สำหรับการวัดกับ alloy หลังการ nitridation ทั้งนี้เนื่องมาจาก wear track บน alloy ก่อนการ nitridation มีขนาดใหญ่กว่าและ WC ball มีการ vibrate ระหว่างการวัด wear ด้วย

SEM

ได้แสดง characteristic surface ของ MJ12 และ MJ47 ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1000 °C เป็นเวลา 21.6 ks ไว้ในรูปที่ 4.11



(n)



(ข)

รูปที่ 4.11 SEM micrograph ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 ที่ผ่านการ nitridation ที่ $1,000^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 21.6 ks

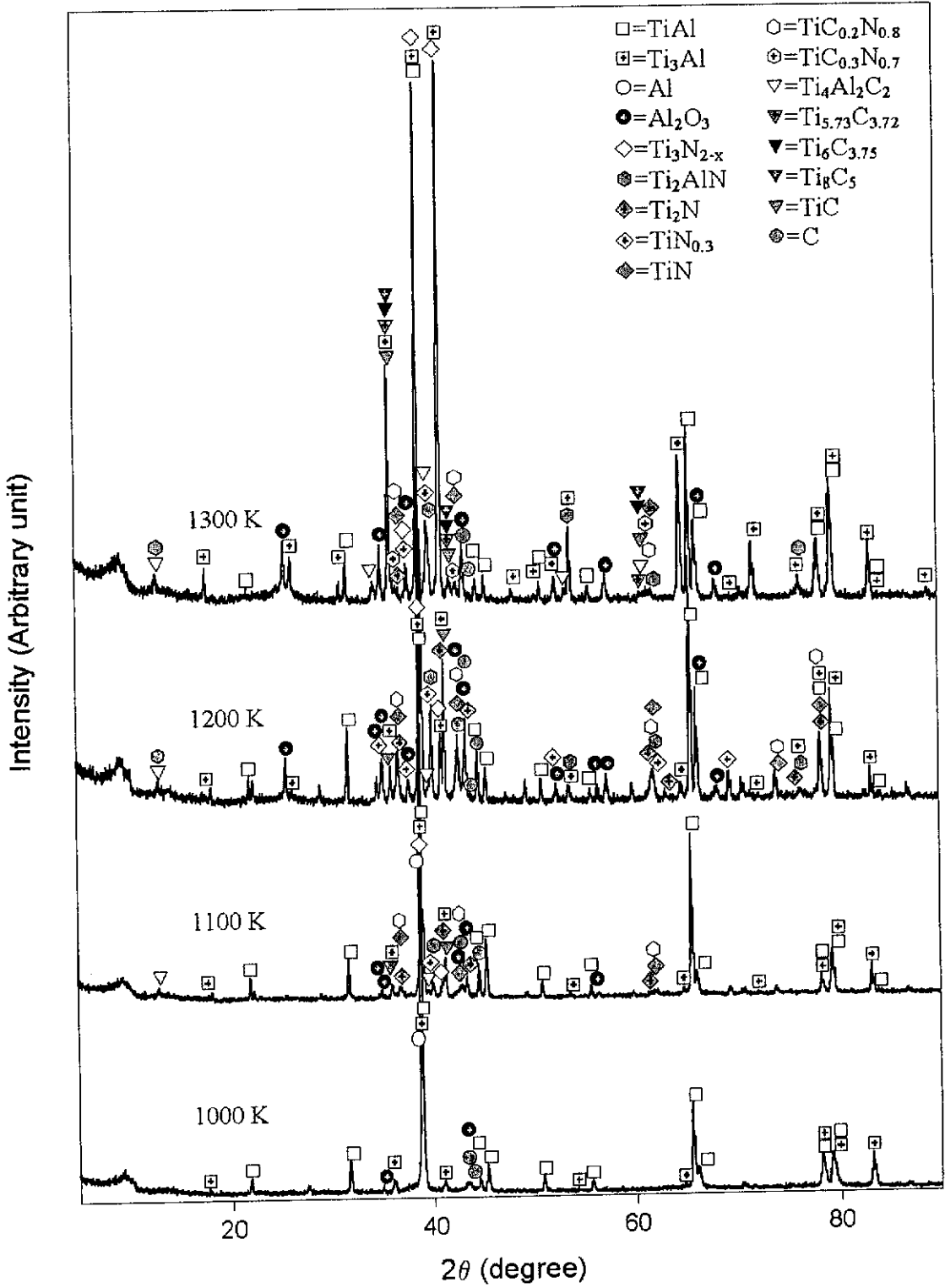
โดย nitrided alloy มี surface ที่ rough ปกคลุมอยู่และเป็น cluster ของ new phase ที่มีขนาดต่าง ๆ cluster ที่ใหญ่ที่สุดมีขนาดประมาณ $0.5\text{ }\mu\text{m}$

4.4 Nitridation ใน NH_3 และ Carburization ใน C_2H_2

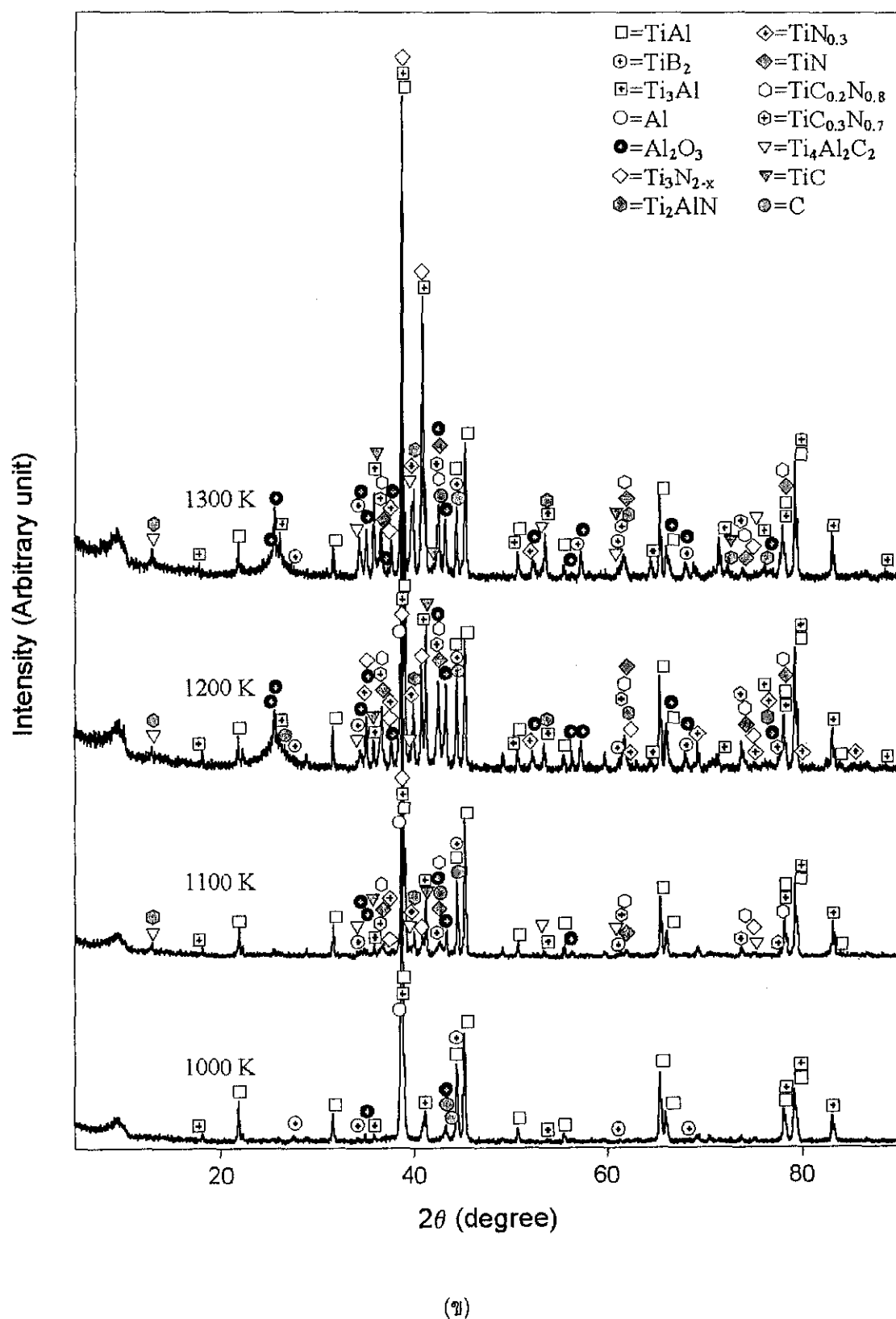
XRD

จาก XRD analysis โดยใช้ operating parameter เป็น 40 kV, 30 mA และ $\text{Cu-K}\alpha$ เป็น target หลังจากการ nitridation และ carburization ที่ 1000-1300 K ได้ผลทดลองดังแสดงในรูปที่

4.12



(n)



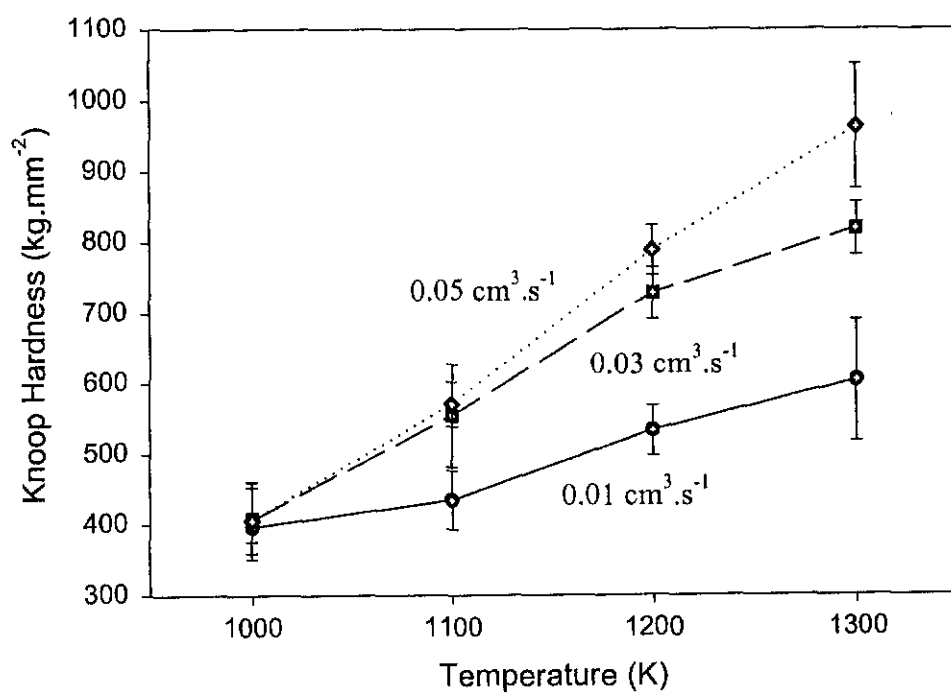
รูปที่ 4.12 XRD spectrum ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 หลังจาก nitridation และ carburization ที่ 1000-1300 K

ที่ 1000 K มี phase ของ TiAl, Ti₃Al, Al₂O₃, Al และ C อยู่บนทั้ง MJ12 และ MJ47 และยังตรวจพบว่ามี TiB₂ บน MJ47 อีกด้วย แต่ไม่พบว่ามี nitride หรือ carbide บน alloy ทั้งสองนี้อาจเป็นไปได้ที่ concentration ของ nitride และ carbide อาจต่ำเกินไปที่จะ detect ได้ หรือ temperature อาจต่ำเกินไปที่จะเกิดเป็น phase ของ nitride และ carbide ในระหว่างการเกิด Ti₃Al อะตอมของ Al จะถูก release บางส่วนของ Al จะถูก oxidize เป็น Al₂O₃ และบางส่วนของ Al จะหลงเหลืออยู่ในรูปของ Al phase ในระหว่างกระบวนการ nitridation และ carburization จะมีการ decompose ของ NH₃ และ C₂H₂ เป็น N₂(g) + H₂(g) และ C(s) + H₂(g) ตามลำดับ โดย C(s) จะ deposit อยู่บน surface ของ alloy ส่วน oxygen ที่พบใน Al₂O₃ น่าจะมาจาก impurity ใน reactive gas หรืออาจเกิดจากการที่ hydrogen ไป reduce กับ silica ใน high temperature reaction chamber ที่ 1100-1300 K ตรวจพบว่ามี phase ชนิดต่าง ๆ ของ nitride, carbonitride และ carbide เกิดเพิ่มขึ้น

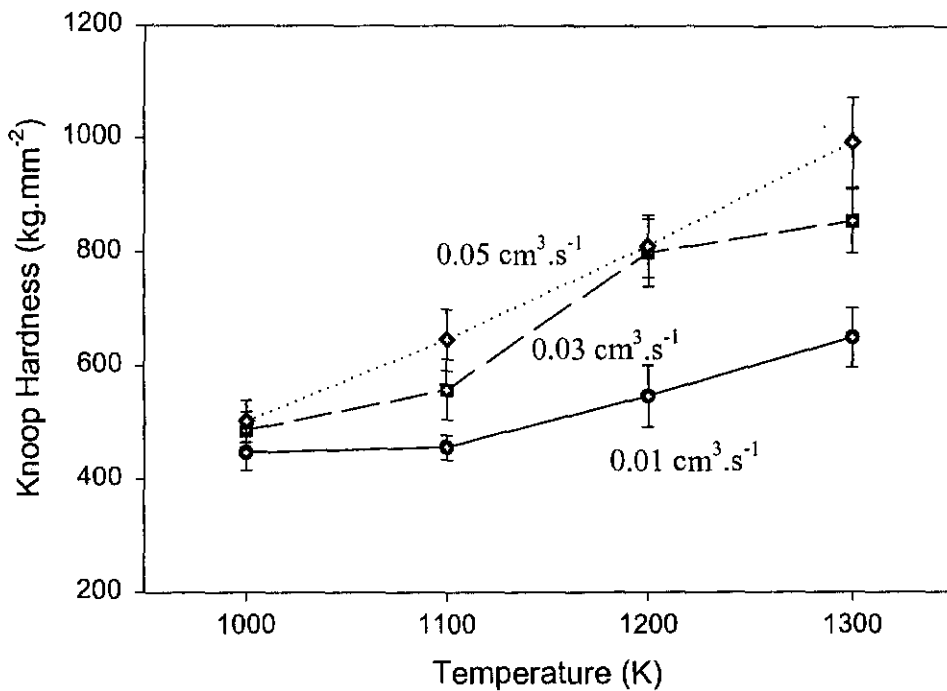
ลักษณะของ XRD spectrum มีความ sharp มากแสดงว่า phase ที่เกิดขึ้นนี้เป็น crystal และ concentration ของ phase มีค่าเพิ่มขึ้นตาม temperature ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ thickness ของ scale มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย โดยทั้ง phase และ thickness จะ reflect ถึง property ของ alloy ด้วย

Knoop Hardness

ได้ทำการวัดค่า Knoop Hardness (HK) ของ MJ12 และ MJ47 ที่ผ่านการ nitridation และ carburization ที่ 1000-1300 K ด้วยเครื่องมือ MXT- α 7 Digital Microhardness tester โดยใช้ load เท่ากับ 50 gf แต่ละ specimen ได้ทำการวัดสิบครั้งและแสดงค่า mean และ standard deviation ไว้ในรูปที่ 4.13



(n)



(ข)

รูปที่ 4.13 Knoop hardness ของ (ก) MJ12 และ (ข) MJ47 เทียบกับ temperature ที่ 0.01, 0.03 และ 0.05 cm³.s⁻¹ C₂H₂

HK ของ MJ12 และ MJ47 มีค่าเพิ่มขึ้นแบบ monotone กับ temperature และ acetylene potential แสดงว่าชั้นของ nitride, carbonitride และ carbide มีค่าเพิ่มขึ้นตาม temperature และ acetylene potential ที่เพิ่มขึ้น HK ของ MJ12 และ MJ47 ก่อนการ nitridation และ carburization มีค่าเป็น 332.1 ± 37.9 และ 401.3 ± 28.4 kg.mm⁻² ตามลำดับ hardness ของ MJ12 มีค่าต่ำกว่าของ MJ47 ที่ temperature ต่ำ layer อาจบางเกินไปที่จะ resist การ penetration ของ Knoop indenter ดังนั้น substrate จึง reflect ต่อค่า hardness ของ alloy ที่ผ่านการ nitridation และ carburization ที่ temperature ต่ำ HK ของ MJ12 และ MJ47 หลังจากผ่านการ nitridation ที่ 1300 K ใน 10 cm³.s⁻¹ NH₃ และ carburization ที่ 1300K ใน 0.05 cm³.s⁻¹ C₂H₂ + Ar (balance) มีค่าสูงสุดที่ 962.2 ± 87.8 และ 992.4 ± 79.6 kg.mm⁻² ตามลำดับ ค่าทั้งสองนี้ใกล้เคียงกันมากแสดงว่า layer มีความหนาเพียงพอที่จะ withstand การ penetration ของ indenter ได้

Wear Rate

ได้ทำการหาค่า wear rate ของ MJ12 และ MJ47 หลังการ nitridation และ carburization ที่ 1000-1300 K ด้วย ISC Tribometer pin on disk wear tester โดยใช้ parameter เป็นดังนี้ คือ

Pin : 3.175 mm radius WC ball

Load : 250 gf

Wear track radius : 4.5 mm

Velocity : 4.71 cm.s^{-1}

Sliding distance : 200.75 m

ได้ทำการวัด width ของ wear track และ calculate หา wear rate หรือ volume loss per unit distance ดังผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.5

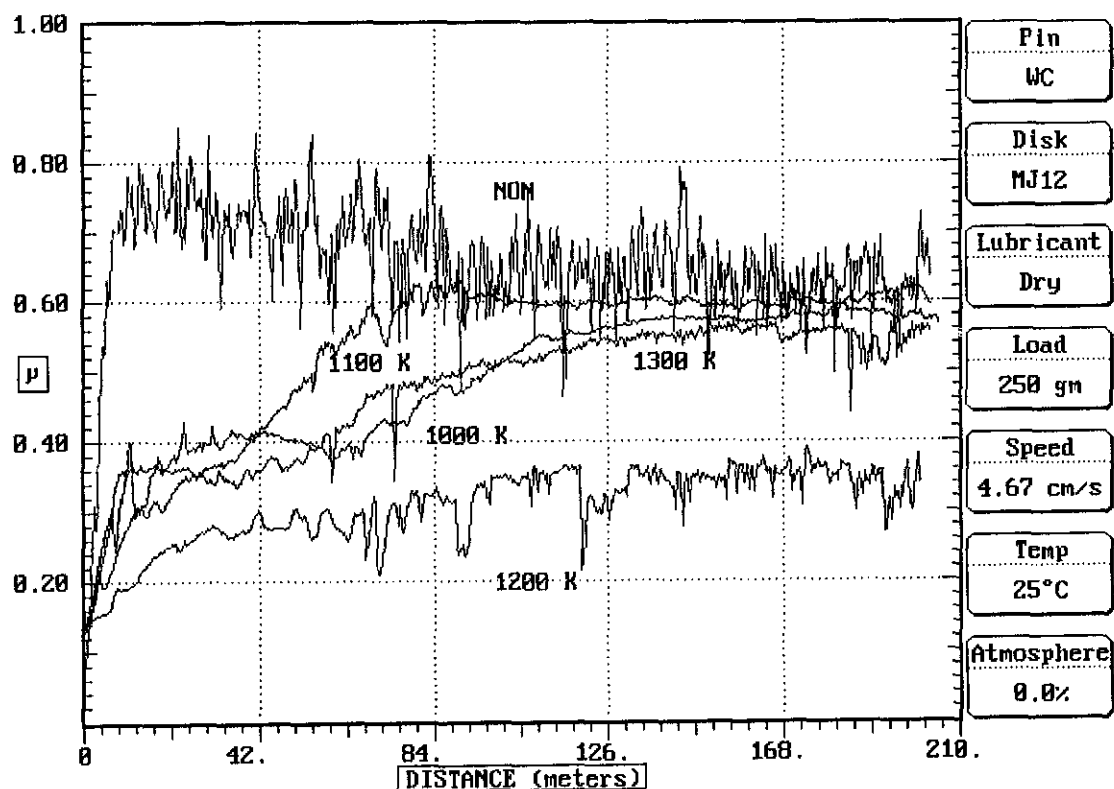
ตารางที่ 4.5 wear rate ของ MJ12 และ MJ47 ก่อนและหลังการ nitridation และ carburization

Alloys	Temperature(K)	Wear rate ($\text{mm}^3.\text{mm}^{-1}$)		
		0.01 ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	0.03 ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	0.05 ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)
MJ12	NON	214.4845 ± 14.0027	214.4845 ± 14.0027	214.4845 ± 14.0027
	1000	3.9222 ± 0.4930	3.1906 ± 0.8383	3.3684 ± 0.7944
	1100	9.0246 ± 1.4759	2.7389 ± 0.9286	1.6845 ± 0.4901
	1200	3.0334 ± 0.3782	6.2439 ± 1.5053	0.8133 ± 0.3547
	1300	4.6066 ± 0.4620	1.6345 ± 0.6443	2.1354 ± 0.3538
MJ47	NON	210.8910 ± 14.9981	210.8910 ± 14.9981	210.8910 ± 14.9981
	1000	7.9104 ± 1.7884	2.9252 ± 0.9544	3.0857 ± 0.7875
	1100	1.5699 ± 0.2793	2.3106 ± 6.1989	1.1947 ± 0.7600
	1200	6.3200 ± 1.1837	1.7379 ± 0.5912	2.2849 ± 0.8043
	1300	10.5154 ± 1.4562	2.1848 ± 0.5130	2.2041 ± 0.6554

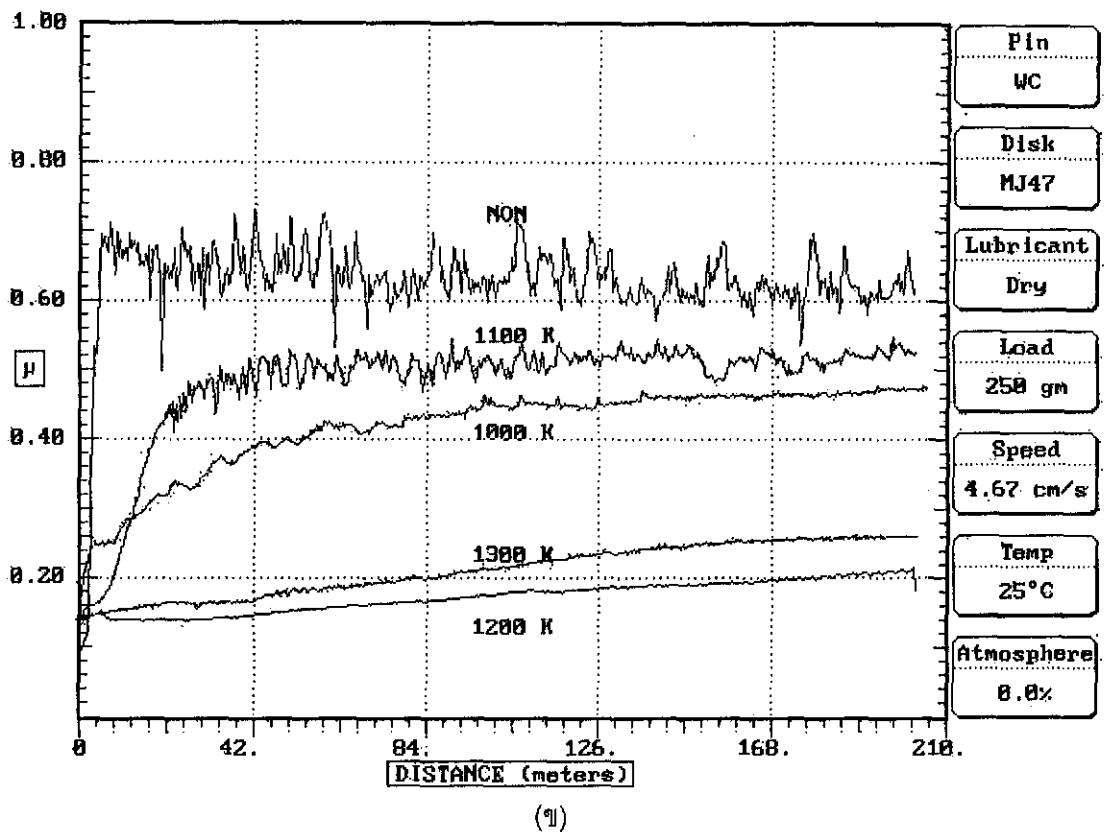
หลังจากการ nitridation และ carburization ที่ 1000-1300 K ทำให้ wear rate ของ MJ12 และ MJ47 มีค่าลดลงหนึ่งถึงสอง order of magnitude เมื่อเปรียบเทียบกับ untreated alloy ชนิดเดียวกัน ค่าของ wear track และ wear rate ของ alloy มีลักษณะ irregular เนื่องจากการ vibration ของ WC ball, roughness ของ surface และอื่น ๆ

Friction Coefficient

ในระหว่างการทดลองเพื่อหา wear rate ได้ทำการบันทึกค่า friction coefficient (μ) ของ MJ12 และ MJ47 ไว้ดังแสดงในรูปที่ 4.14



(n)

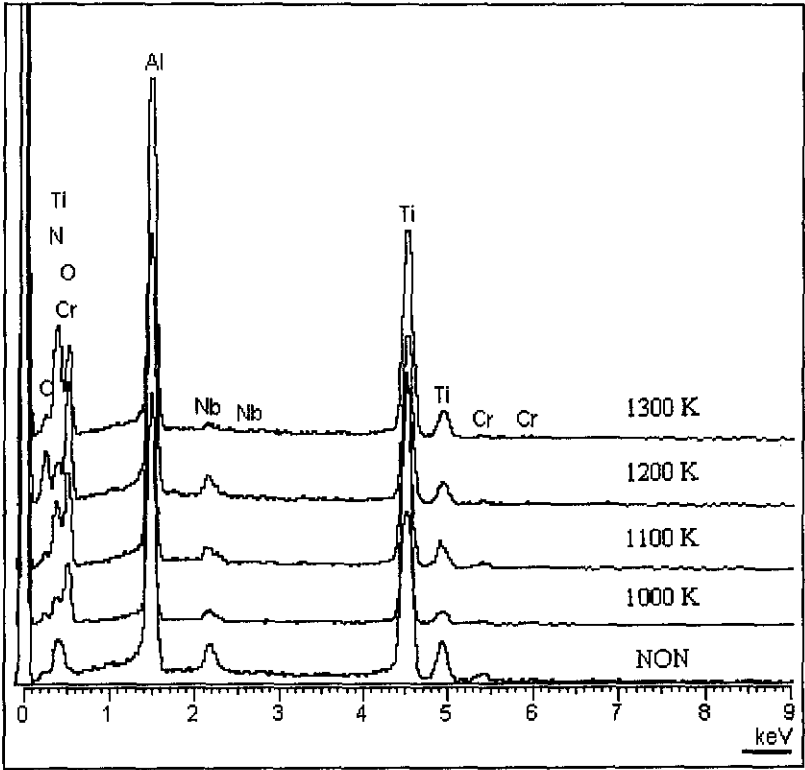


รูปที่ 4.14 friction coefficient (μ) ของ (ก) MJ12 ที่ผ่านการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ NH}_3$ และ carburization ใน $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2$ และ (ข) MJ47 ที่ผ่านการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ NH}_3$ และ carburization ใน $0.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2$

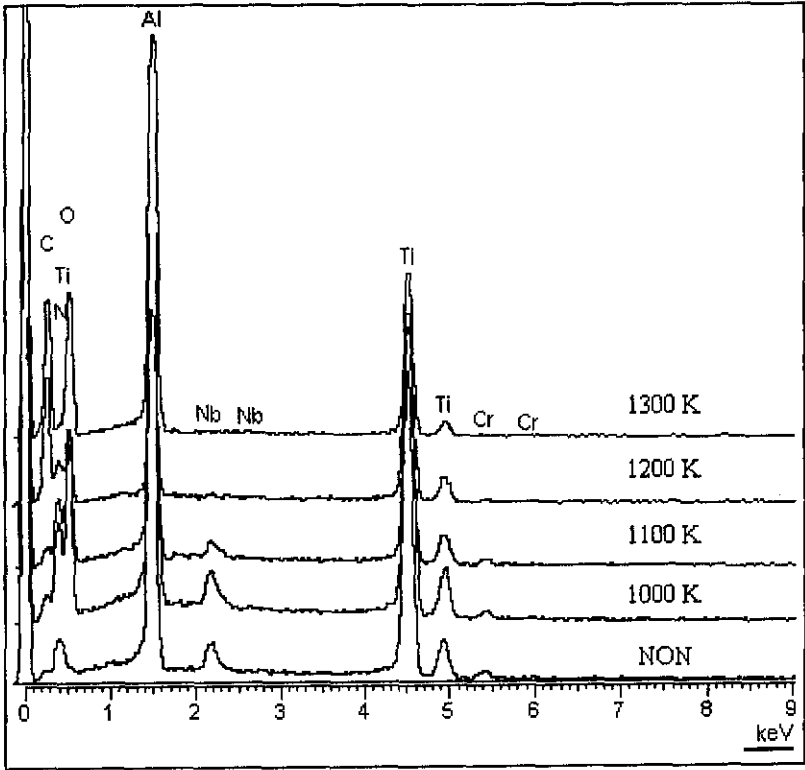
friction coefficient ของ untreated alloy มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 0 ถึง 0.74 ในระยะทาง 9 m สำหรับ MJ12 และจาก 0 ถึง 0.66 ในระยะทาง 5 m สำหรับ MJ47 จากนั้นทั้งสองค่านี้มีการ fluctuate จนกระทั่งสิ้นสุดการทดลอง สำหรับ MJ12 และ MJ47 ที่ผ่านการ nitridation และ carburization ที่ 1000-1300 K การเพิ่มขึ้นของ friction coefficient จะเร็วมากในช่วงระยะทางที่สั้นมาก ๆ จากนั้นมีการ fluctuate บ้างเล็กน้อย จนกระทั่งใกล้ ๆ กับการสิ้นสุดการทดลองค่า friction coefficient จึงมีแนวโน้มคงที่ ค่า friction coefficient ที่ลดลง และการ fluctuate ที่น้อยลงเทียบกับ untreated alloy ชนิดเดียวกันนี้น่าจะมาจากการที่ C ไป deposit บน surface ของ alloy ทำให้เกิดเป็น lubricant ขึ้นได้

EDX

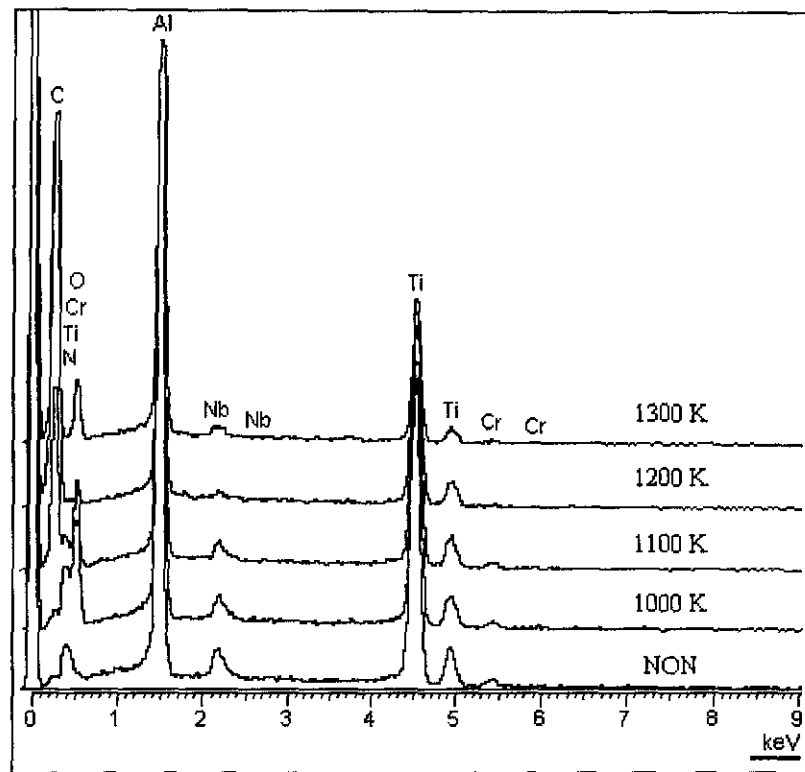
ได้ทำการวิเคราะห์ alloy ก่อนและหลังการ nitridation และ carburization โดยใช้ EDX และได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.15 และ 4.16



(n)

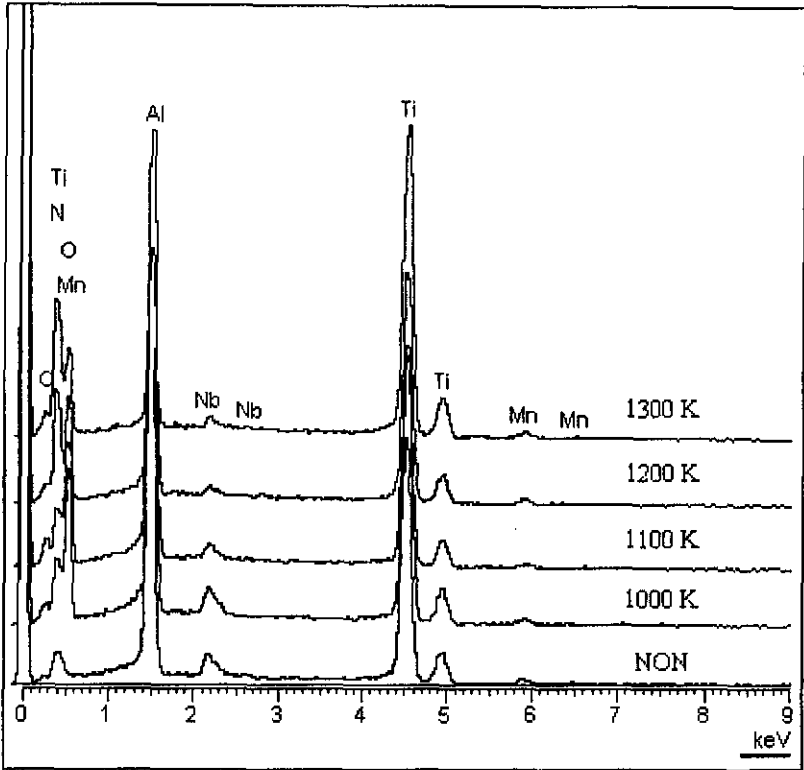


(n)

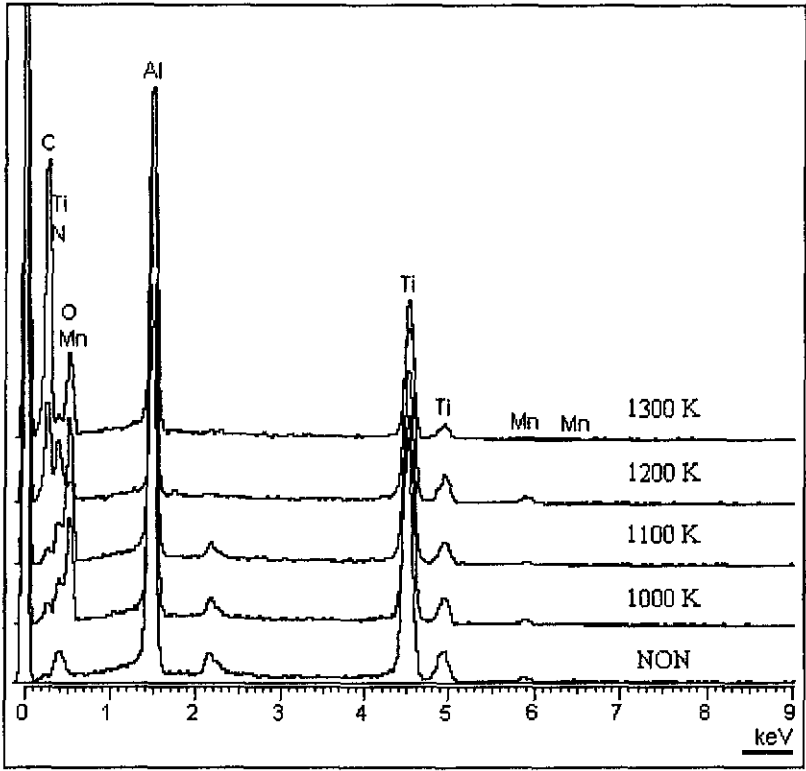


(ค)

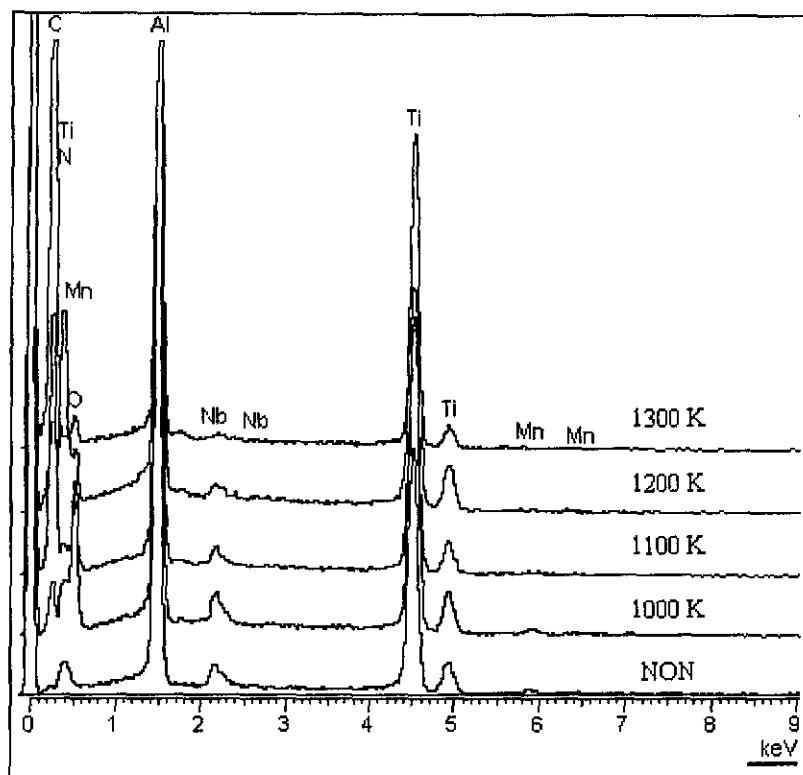
รูปที่ 4.15 EDX spectrum ของ MJ12 หลังจาก nitridation ใน $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ NH_3 และ carburization ใน C_2H_2 ที่มี flow rate เป็น (ก) $0.01 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, (ข) $0.03 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ และ (ค) $0.05 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$



(n)



(q)



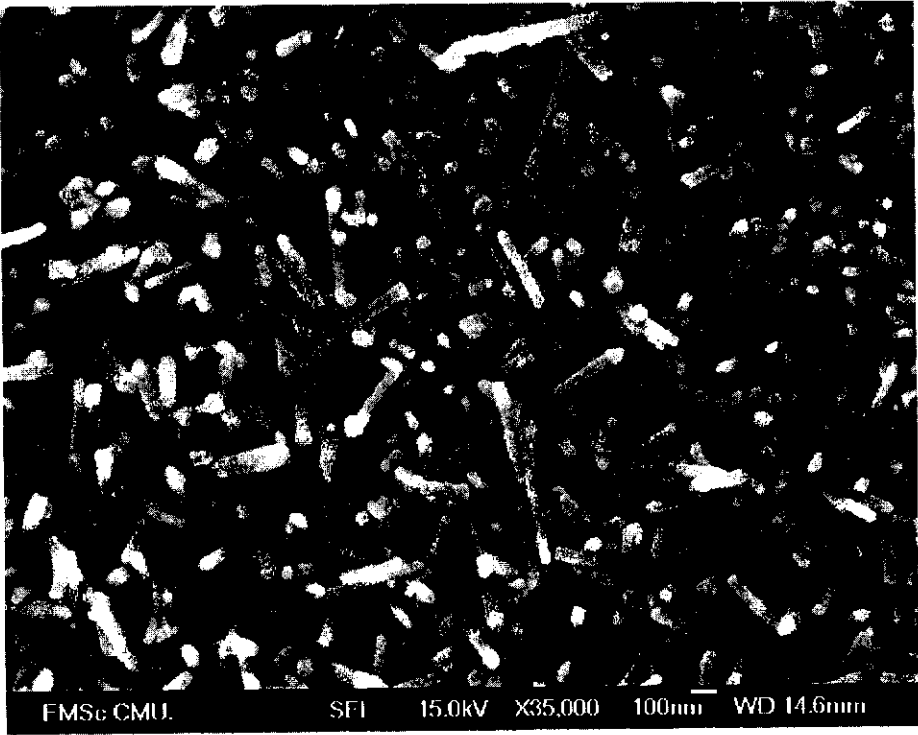
(ค)

รูปที่ 4.16 EDX spectrum ของ MJ47 หลังจาก nitridation ใน $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ NH_3 และ carburization ใน C_2H_2 ที่มี flow rate เป็น (ก) $0.01 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, (ข) $0.03 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ และ (ค) $0.05 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$

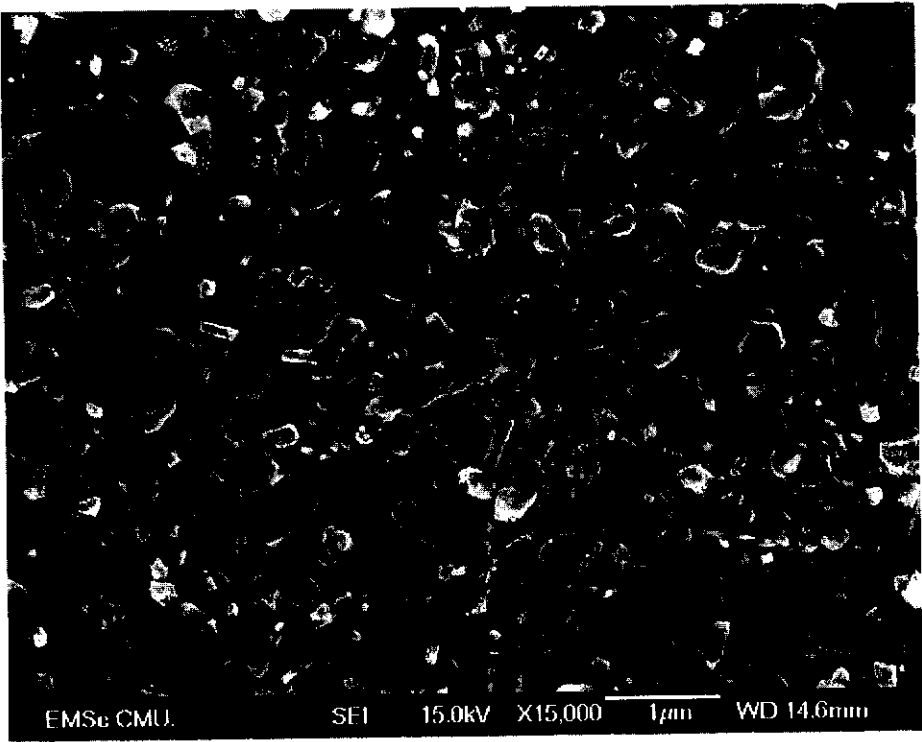
ก่อนการ nitridation และ carburization ตรวจพบว่ามี Ti, Al, Nb และ Cr บน MJ12 และมี Ti, Al, Nb และ Mn บน MJ47 แต่ไม่พบ B เนื่องจากมีปริมาณน้อยมาก หลังจากการ nitridation และ carburization ที่ 1000-1300 K ได้ตรวจพบว่ามี N และ C อยู่บนทั้ง MJ12 และ MJ47 แสดงว่ามีการ dissolve ของ N และ C อยู่ใน scale หรือมีการ form เป็น compounds ของ nitrides, carbides และ carbonitrides อยู่ใน scale นอกจากนี้ยังมีการ deposit ของ C อยู่บน scale อีกด้วย ผลของ EDX นี้แสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องกันระหว่างการวิเคราะห์ด้วย EDX และ XRD

SEM

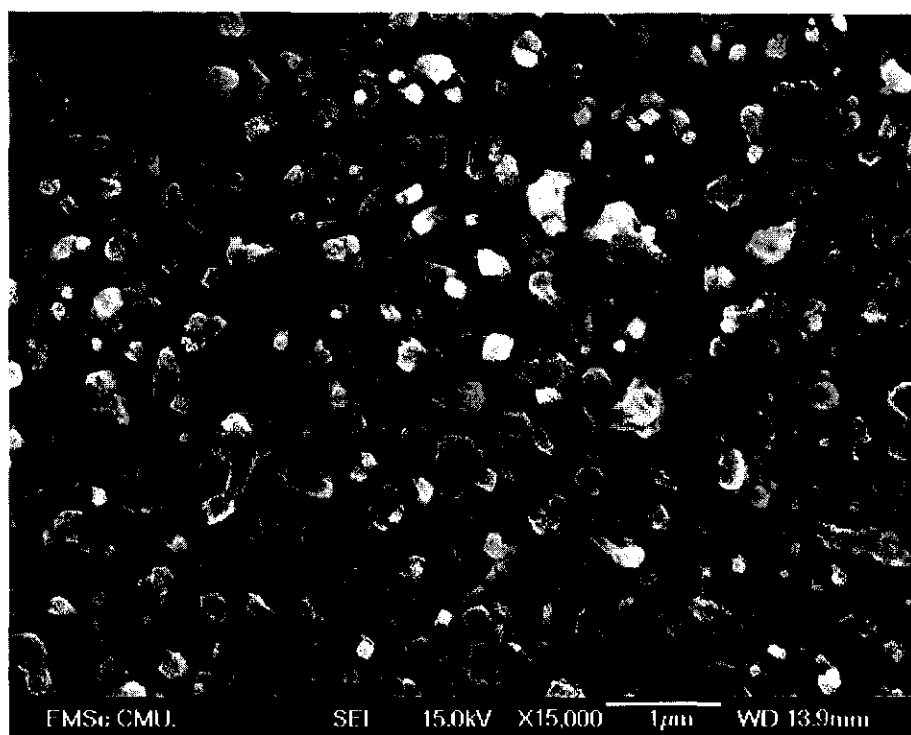
ได้ทำการศึกษา external morphology ของ MJ12 และ MJ47 โดยใช้ SEM และได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.17 - 4.20



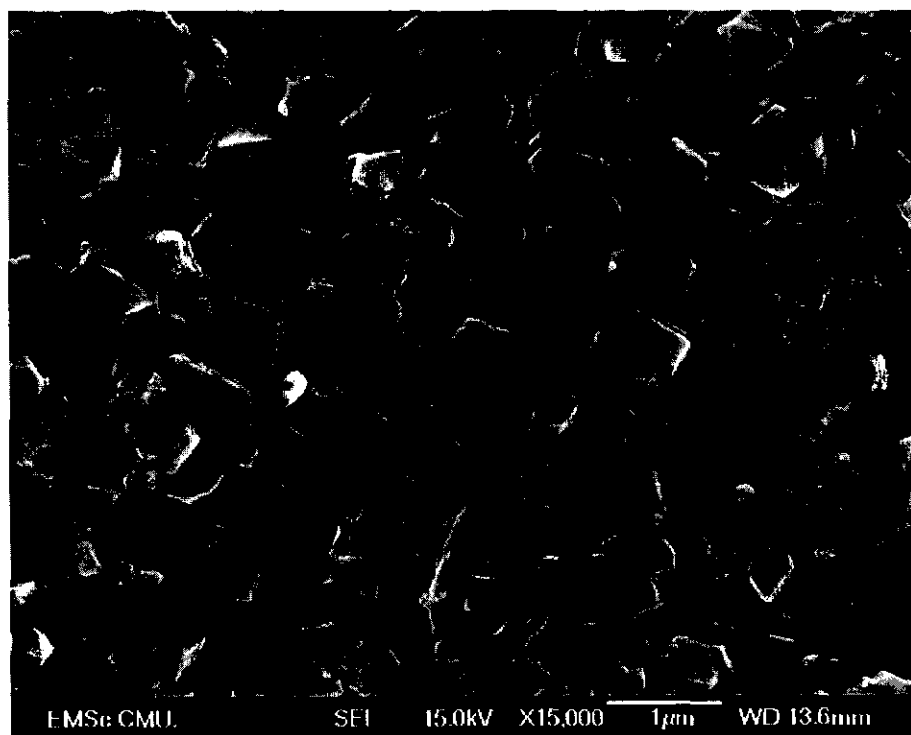
(n)



(ñ)

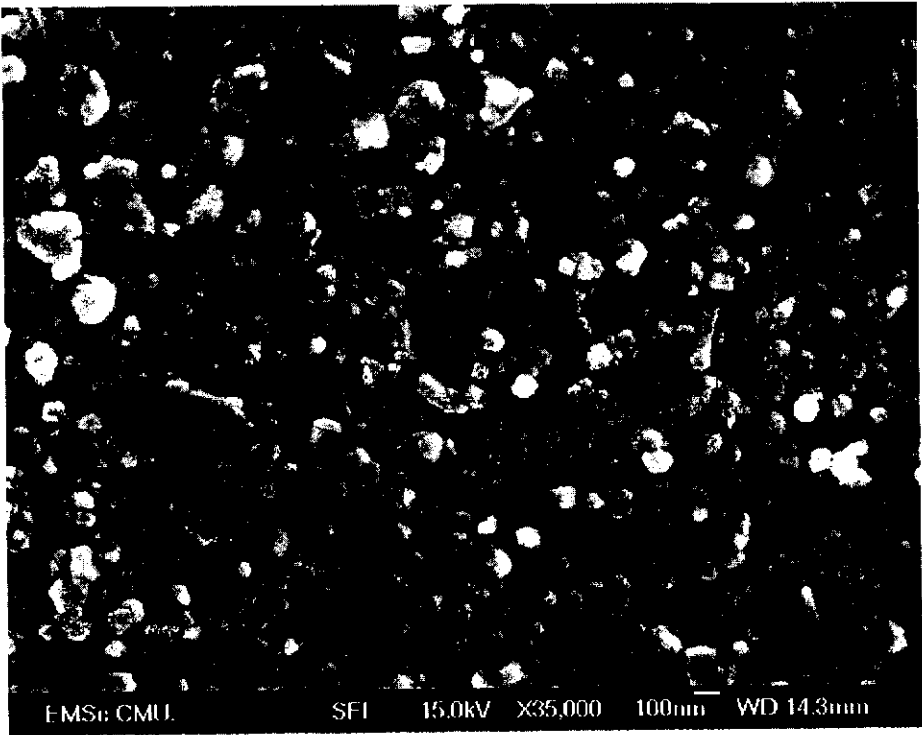


(ค)

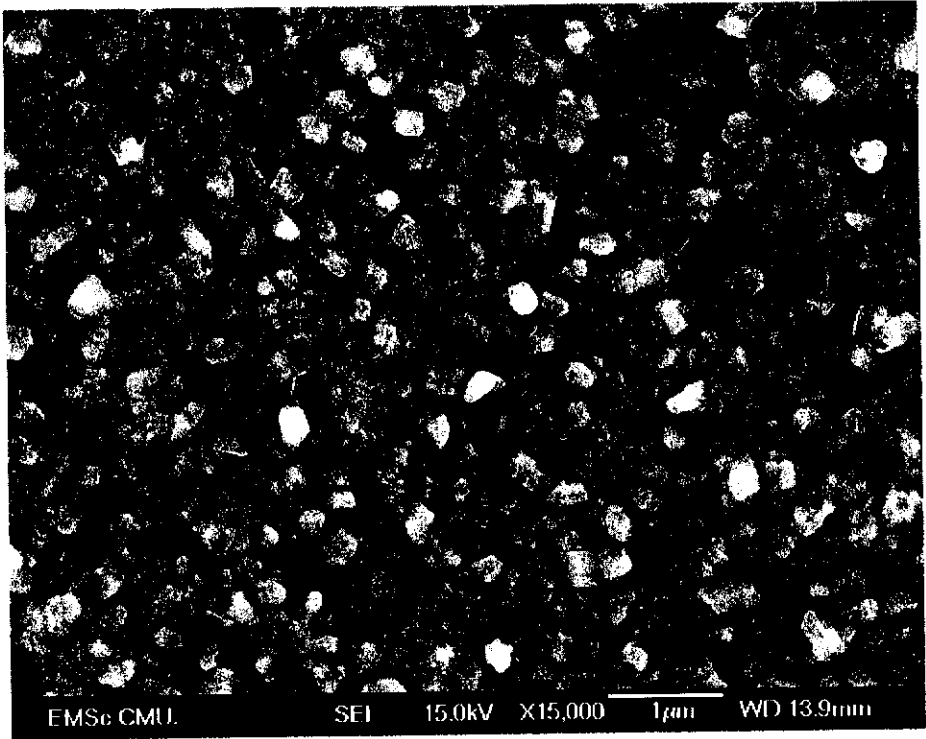


(ง)

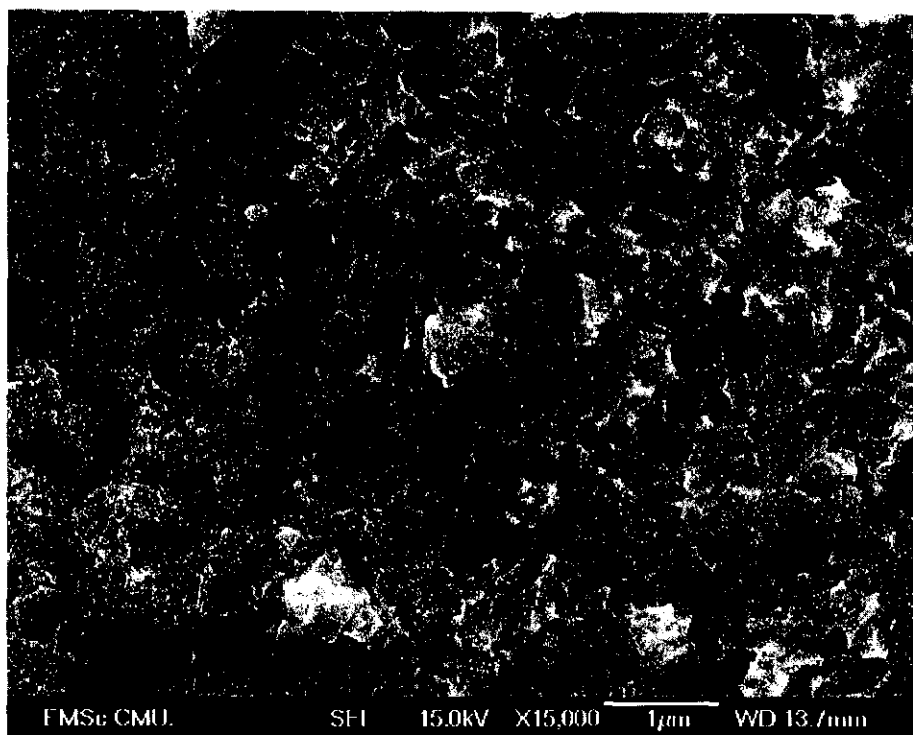
รูปที่ 4.17 SEM micrograph ของ MJ12 หลังจากผ่านการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ NH}_3$ และ carburization ใน $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2$ ที่ (ก) 1,000 K, (ข) 1,100 K, (ค) 1,200 K และ (ง) 1,300 K



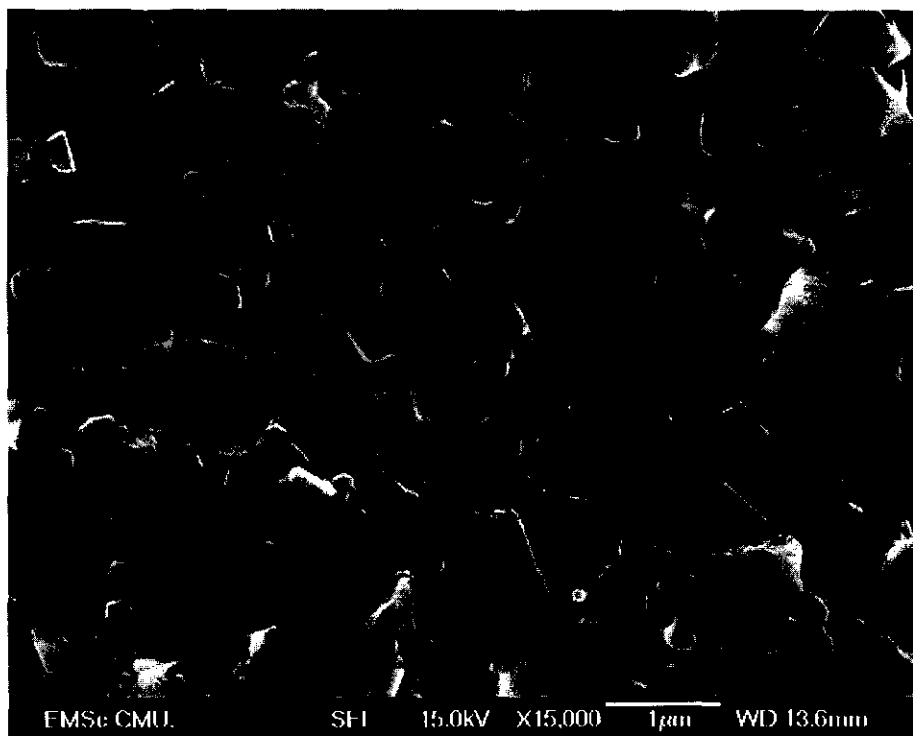
(n)



(ni)

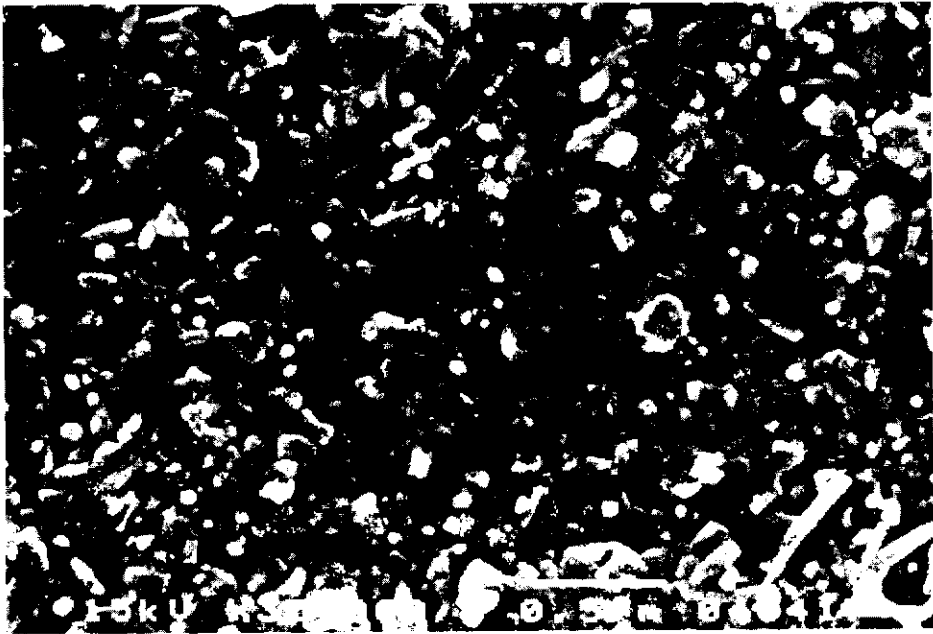


(ค)

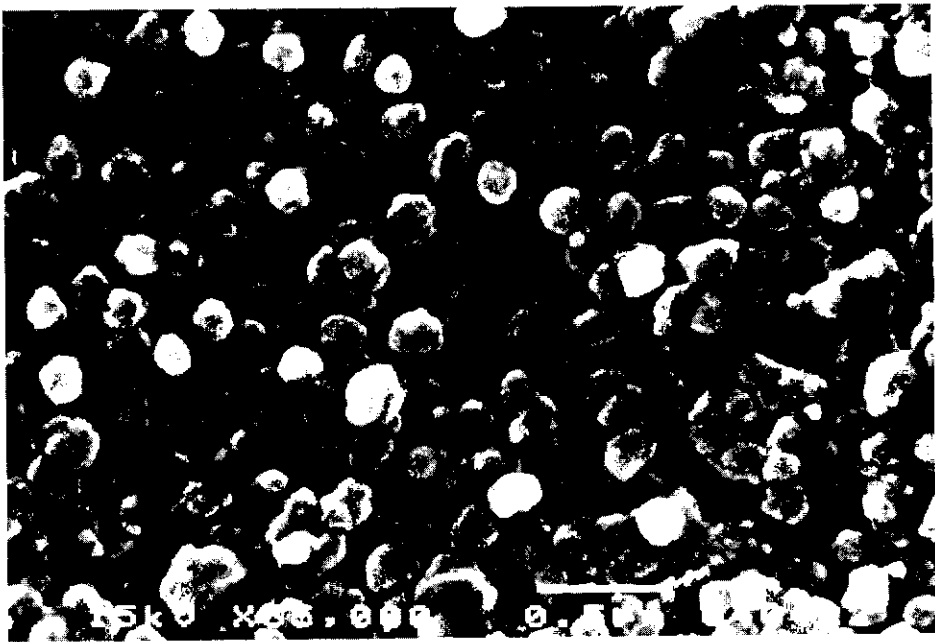


(ง)

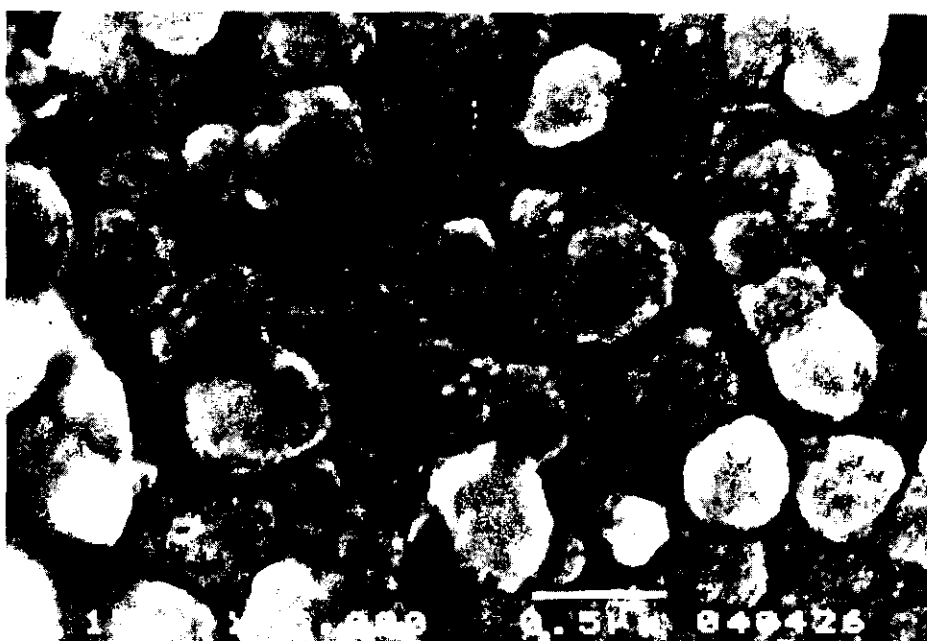
รูปที่ 4.18 SEM micrograph ของ MJ47 หลังจากผ่านการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ NH}_3$ และ carburization ใน $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2$ ที่ (ก) 1,000 K, (ข) 1,100 K, (ค) 1,200 K และ (ง) 1,300 K



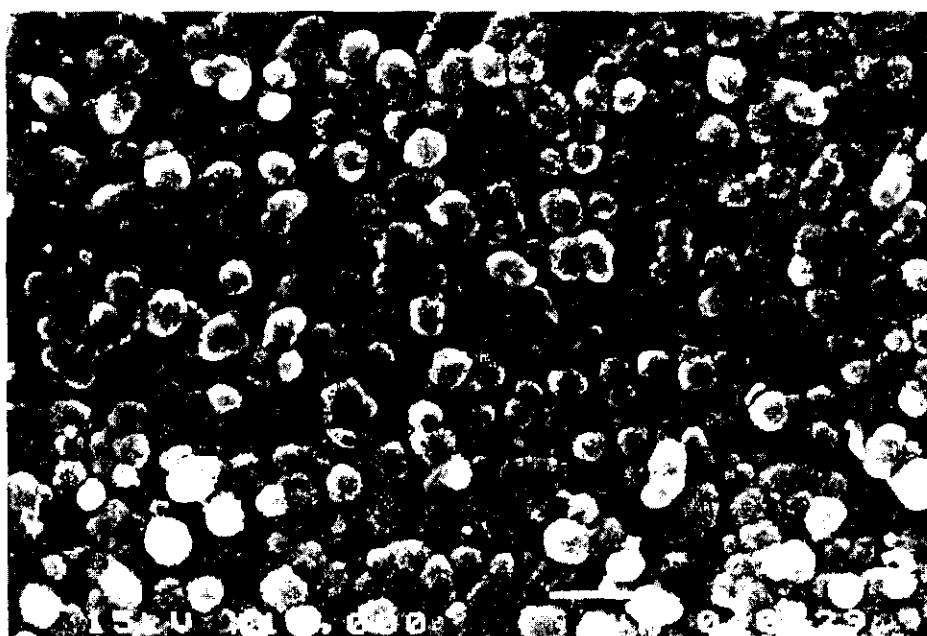
(n)



(1)

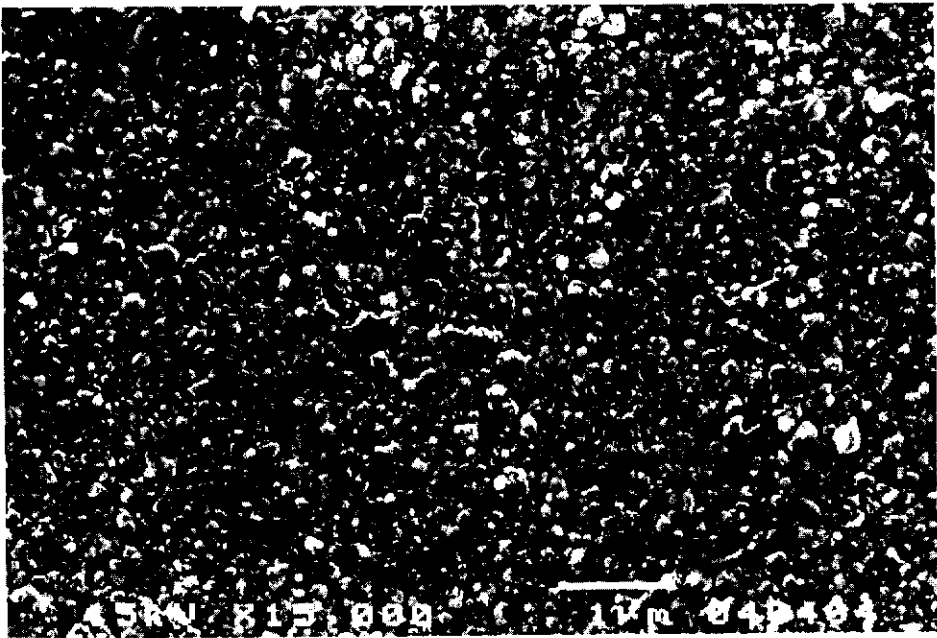


(ค)

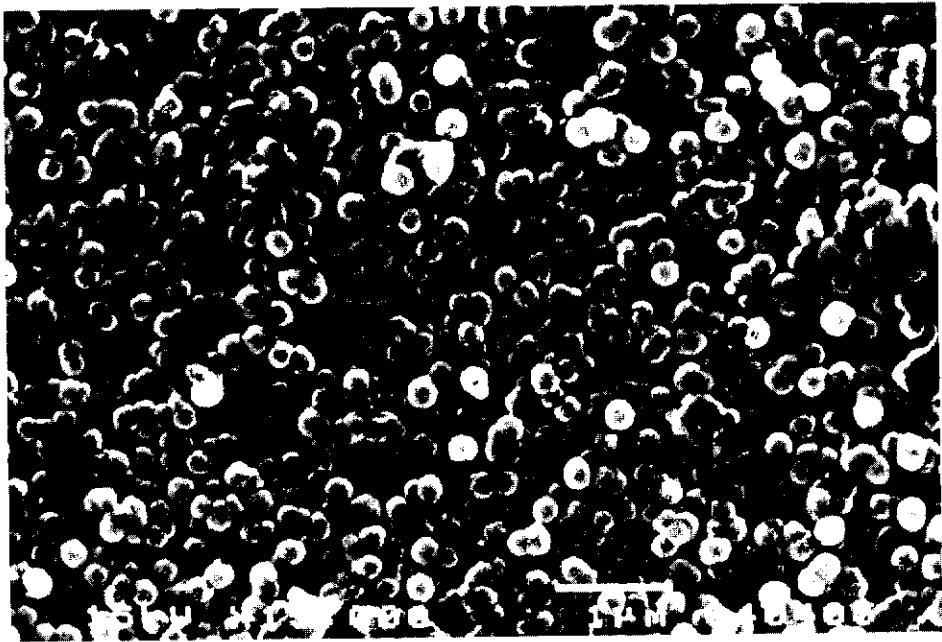


(ง)

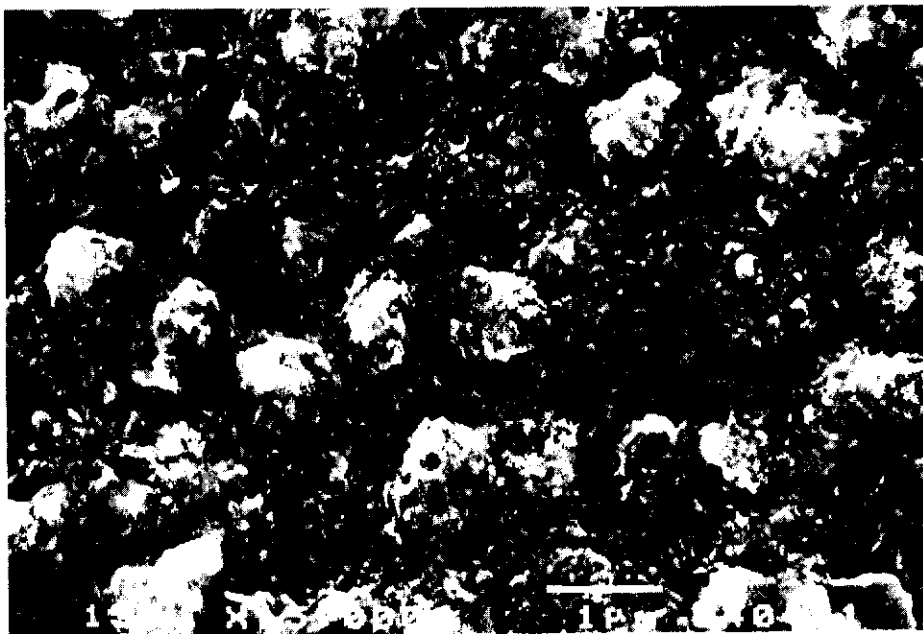
รูปที่ 4.19 SEM micrograph ของ MJ12 หลังจากผ่านกระบวนการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ NH}_3$ และ carburization ใน $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2$ ที่ (ก) 1,000 K, (ข) 1,100 K, (ค) 1,200 K และ (ง) 1,300 K



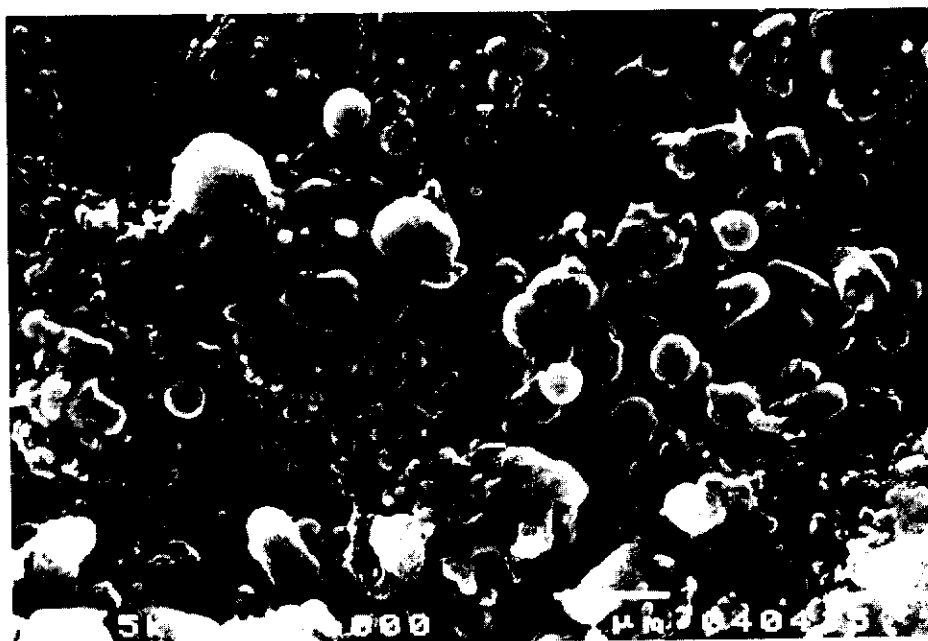
(n)



(ñ)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.20 SEM micrograph ของ MJ47 หลังจากผ่านการ nitridation ใน $10 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1} \text{ NH}_3$ และ carburization ใน $0.05 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2$ ที่ (ก) 1,000 K, (ข) 1,100 K, (ค) 1,200 K และ (ง) 1,300 K

จะเห็นว่า surface ของ scale มีลักษณะที่เปลี่ยนแปลงตาม temperature และ C_2H_2 flow rate เมื่อ temperature เป็น 1000 K และ flow rate เป็น $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ จะมี surface ที่ปกคลุมไปด้วย particle ที่มีลักษณะเป็น needle โดยเฉพาะบน MJ12 และมีขนาดความยาวสูงสุดประมาณ 400 nm กว้างประมาณ 40 nm โดย needle นี้มีการ growth ใน direction ต่าง ๆ กัน แสดงว่า ถ้าปรับ condition ให้เหมาะสมจะมี carbon nanofiber หรือ carbon nanotube เกิดขึ้นได้ ขนาดของ particle จะใหญ่ขึ้นตาม temperature พร้อมกับมีลักษณะเปลี่ยนแปลงเป็น facet grain ที่มีขนาดใหญ่สุดประมาณ $1 \mu\text{m}$ ที่ 1300 K แต่เมื่อ C_2H_2 flow rate เพิ่มขึ้นเป็น $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ลักษณะของ particle ณ ที่ 1000 K จะต่างไปจาก needle และเมื่อ temperature เพิ่มขึ้น ลักษณะก็จะต่างไปจากเดิมและมีขนาดเพิ่มขึ้นจนกระทั่งที่ 1300 K จะมีลักษณะค่อนข้าง round และมีขนาดใหญ่สุดประมาณ $0.5 \mu\text{m}$ สำหรับ MJ12 แต่สำหรับ MJ47 ที่ 1300 K แม้จะมี round particle แต่ก็ยังเป็นแบบ cluster มากกว่าเป็น particle เดียว ๆ

บทที่ 5

สรุปผลทดลอง

จากการศึกษา nitridation และ carburization ของ Ti-alloy สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังต่อไปนี้คือ

5.1 Nitridation ใน N_2 และ Oxidation ในอากาศ

การเพิ่มขึ้นของ parabolic rate constant ของ Ti-(0.5-20.0)wt%V ในอากาศในช่วงเวลา 5 h มีการเพิ่มขึ้นตาม vanadium concentration จนกระทั่งถึง 10.0wt%V เมื่อ vanadium concentration สูงถึง 20.0 wt% ค่า parabolic rate constant จะลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่าง uncoated และ nitride-coated sample ของ Ti-(0.5-20.0)wt%V และ Ti-36.0wt%Al จะเห็นว่า uncoated sample มี oxidation resistance น้อยกว่าของ coated sample แต่เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่าง uncoated sample จะเห็นว่า Ti-36.0wt%Al แสดง oxidation resistance ที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากการ form ของ alumina protective oxide scale บน surface ของ sample characteristic ของ nitrided scale ที่เกิดบน Ti-1.0wt%V และ Ti-36.0wt%Al มีความสอดคล้องกันกับ oxidation rate ของ alloy ทั้งสองใน air ซึ่งมีส่วนผสมของ O_2 อยู่ถึง 20 vol.% และไม่พบว่ามี nitride phase เกิดขึ้นบน coated sample แต่พบว่ามี N อยู่บ้างเล็กน้อย

5.2 Nitridation ใน NH_3 เป็นเวลา 100 h

การเพิ่มขึ้นของ nitridation temperature และ Al concentration จะไปเสริมให้ sample มี hardness เพิ่มขึ้น ซึ่งมีความสอดคล้องกับการ form ของ titanium nitride และ new phase ค่า penetration depth และ mass gain ของ nitrided sample มีความสอดคล้องกันกับ Arrhenius-type equation

5.3 Nitridation ใน NH_3 เป็นเวลา 10 h

สามารถทำการปรับปรุง hardness และ wear resistance ของ γ -TiAl alloy ได้สำเร็จโดยกระบวนการ nitridation ที่ 800-1000 °C ใน purified ammonia แม้จะไม่พบ nitride ที่ 800 °C แต่พบว่ามี TiN ที่ 900 และ 1000 °C ค่า Knoop hardness (HK) ของ alloy จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่ม

ขึ้นของ temperature และ time โดย HK ของ MJ12 และ MJ47 ที่ผ่านการ nitridation ที่ 1000 °C ในเวลา 10 h มีค่าเป็น 835.3 ± 37.5 และ 805.0 ± 47.0 kg.mm⁻² ตามลำดับ และ wear resistance มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น หนึ่งหรือสอง order of magnitude เมื่อเปรียบเทียบกับ non-nitrided alloy ชนิดเดียวกัน การลดลงของ wear rate มีลักษณะ irregular เนื่องมาจากการ vibrate ของ WC ball การกำเนิด new phase และอื่น ๆ นอกจากนี้ยังพบว่า nitride ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็น cluster ที่มีขนาดที่หลากหลาย

5.4 Nitridation ใน NH₃ และ Carburization ใน C₂H₂

ไม่พบว่ามี nitride หรือ carbide เกิดขึ้นที่ 1000 K แต่จะพบได้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1100-1300 K ส่วน Knoop hardness (HK) ของ MJ12 และ MJ47 นั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นตาม temperature และ C₂H₂ flow rate ที่เพิ่มขึ้น และ alloy ที่ผ่านการ nitridation ใน 10 cm³.s⁻¹ NH₃ และ carburization ใน 0.05 cm³.s⁻¹ C₂H₂ + Ar ที่ 1300 K จะมีค่า HK สูงที่สุดเป็น 962.2 ± 87.8 และ 992.4 ± 79.6 kg.mm⁻² ตามลำดับ wear rate ของ alloy ที่ผ่านการ nitridation และ carburization มีค่าลดลงถึง หนึ่งหรือสอง order of magnitude เทียบกับ untreated alloy ชนิดเดียวกัน และ friction coefficient มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในระยะทางที่สั้นมาก จากนั้นจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนกระทั่งคงที่ในที่สุด การวิเคราะห์ EDX แสดงผลทดลองว่ามี N และ C หลังจากผ่านการ nitridation และ carburization ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลของ XRD และ characteristic ของ grain และ grain growth จะถูกควบคุมโดย temperature และ C₂H₂ flow rate

เอกสารอ้างอิง

1. R.L. Stedfeld : Director, ASM Handbook Vol. 2, Prop. & Select., Nonferrous Alloys & Special-Purpose Mater., 5th Print., U.S.A. : ASM Internat., (1998)587.
2. T. Noda, M. Okabe, S. Isobe, Mater. Sci. & Engin., A213(1996)157.
3. B. Zhao, J. Sun, J. S. Wu, Z. X. Yuan, Scripta Mater., 46(2002)581.
4. S. Thongtem, T. Thongtem, M. J. McNallan, L. D. Yu, J. Mater. Process & Manufact. Sci., 6(1998)185.
5. W. H. Tian, M. Nemoto, Intermetal., 5(1997)237.
6. R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui, I. Ohnuma, K. Ishida, Intermetal., 8(2001)855.
7. F. Perdrix, M.F. Trichet, J.L. Bonnentien, M. Cornet, J. Bigot, Intermetal., 9(2001)147.
8. C.Subramanian, K.N.Strafford, T.P.Wilks, L.P.Ward,J.Mater.ProcessTech., 56(1996)385.
9. Y. Y. Guu, J. F. Lin, C. Ai, Thin Solid Films, 302(1997)193.
10. C. Wei, J.F. Lin, T. Jiang, C. Ai, Thin Solid Films, 381(2001)94.
11. C. Wei, J. F. Lin, T. Jiang, C. Ai, Thin Solid Films, 381(2001)104.
12. K. Matsuura, M. Kudoh, Acta Mater., 50(2002)2693.
13. J. Musil, H. Hruby, Thin Solid Films, 365(2000)104.
14. J. Shieh, M. H. Hon, Thin Solid Films, 391(2001)101.
15. K. Kawata, H. Sugimura, O. Takai, Thin Solid Films, 386(2001)271.
16. K. Kawata, H. Sugimura, O. Takai, Thin Solid Films, 390(2001)64.
17. S. Labdi, P. Houdy, P. Psyllaki, M. Jeandin, Thin Solid Films, 275(1996)213.
18. S. Anderbouhr, et al., Surf. & Coat. Tech., 115(1999)103.
19. S.Gilles,N.Bourhila,S.Ikeda,C.Bernard, R.Madar, Surf. & Coat.Tech., 94-95(1997)285.
20. A. Kimura, T. Murakami, K. Yamada, T. Suzuki, Thin Solid Films, 382(2001)101.
21. L. Xia, H. Ji, M. Sun, Y. Sun, X. Ma, Wear, 225-229(1999)835.

22. A.V. Smirnov, A.D. Nachinkov, Met., I Term, Obrab. Met. 7(42)1960.
23. Y. Takeuchi, R. Komanischi, Y. Morooka, D. Wastanabe, S. Ogawa, J. Japan Inst. Met., 23(7)1959.
24. K. Nakano, S. Yamamoto, H. Kobayaschi, A. Takanura, J. Japan Inst. Met., 24(8)1960.
25. Metal. Ind. (London), 97(87)1960.
26. S. Taniguchi, T. Shibata, K. Takeuchi, Mater Trans., JIM, 3(32)1991.
27. S. Taniguchi, et al., Oxid. Of Met., 5/6(39)1993.
28. Y. Sakka, S. Ohno, M. Uda, J. Am. Ceram. Soc., 75(1992)244.
29. H.G. Tompkins, J. Appl. Phys. 71(1992)980.
30. A.N. Minkevich, A.D. Taimer, Yu A. Zot'ev, Met, I Obrab. Met., 7(1956)39.
31. K. Bungardt, K. Rudinger, Z. Metallk. 47(1956)577.
32. Yu V. Grdina, A.T. Gordeeva, L.G. Timonina, Izv. Chernaya Met., 6(1962)128.
33. Kirk-Othmer , Encyc. Chem. Tech., 3rd ed., Vol.2, John-Wiley & sons, NY. p.473.
34. G.V. Samsonov, N.K. Golubeva, Zh. Fiz. Khim. 30(1956)1258.
35. E.H. Copland, B. Gleeson, D.J. Young, Factor Affect the Sub-surf Format of a $Ti_xAl_yO_z$ Phase During Oxid of γ -TiAl Based Alloys, 13th Internat. Corr. Congress, Nov. 25-29, 1996, Melbourne, Australia, Paper No.294.
36. L.X. Cao, et al., Thin Solid Films, 257(1995)7.
37. F.Perdrix, M.F.Trichet, J.L.Bonnentien, M.Cornet, J.Bigot, Intermetal., 9(2001)807.

38. M.G. Fontana, N.D. Greene, *Corr. Engineer.*, McGraw-Hill, NY, (1978)353,357.
39. S. Taniguchi, T. Shibata, *Int. Symp. High Temp. Corr. Protect.*, Shenyang, China, (1990)321.
40. J.C. Scully, *The Fundament. Corr.*, 2nd ed., Pergamon Press, NY., (1978)11,45.
41. D.R. Gaskell, *Intro. Metall. Therm.*, 2nd ed., McGraw-Hill, NY., (1981)287.
42. S. Thongtem, T. Thongtem, M.J. McNallan, *Surf. Interface Anal.*, 28(1999)61.
43. G.V. Samsonov, A.P. Epik, *Coat. High-Temp. Mater.*(Part 1), Plenum Press, NY., (1966)45.
44. R.A. Rapp, *Corr.*, 21(1965)382.
45. S.N.S. Reddy, R.A. Rapp, *Met. Trans. B*, 11(1980)533.

ข้อเสนอแนะและปัญหา

การพิจารณาให้ทุนวิจัยนั้น ในกรณีที่ผู้ขอรับทุนเคยได้รับทุนวิจัยจาก ส.ก.ว. มาแล้ว และสามารถทำจำนวน publication ที่ตีพิมพ์ใน journal ต่างประเทศได้ครบตามสัญญาของ ส.ก.ว. ทาง ส.ก.ว. น่าจะให้น้ำหนักเป็นอันดับแรกในการพิจารณาให้ทุนครั้งต่อไป มากกว่าที่จะพิจารณาจากการ defend ของผู้เสนอขอรับทุนเพียงประมาณหนึ่งชั่วโมงเท่านั้น เพราะการทำวิจัยเพื่อให้ได้ผลงานไปตีพิมพ์ใน journal ต่างประเทศนั้นใช้เวลาเป็นปี ๆ เพื่อให้ได้รับการตีพิมพ์ ซึ่งเป็นการแสดงถึงศักยภาพในการทำวิจัยของผู้ขอรับทุนได้เป็นอย่างดี

Surface modification of the Ti–Al alloys at 1000–1200 K[†]

Somchai Thongtem,^{1*} Titipun Thongtem¹ and Michael McNallan²

¹ Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

² CME Department (M/C: 246), College of Engineering, University of Illinois at Chicago, Chicago, IL 60607-7023, USA

Received 23 October 2000; Revised 14 December 2000; Accepted 8 January 2001

Alloys of Ti–40wt.%Al, Ti–43wt.%Al, Ti–48wt.%Al, Ti–47wt.%Al–2wt.%Nb–2wt.%Cr and Ti–47wt.%Al–2wt.%Nb–2wt.%Mn–0.8wt.%TiB₂ were nitrided in ammonia at atmospheric pressure and at 1000–1200 K for 3.6×10^5 s. The hardness and thickness of the nitride layers on the alloys were measured. It was found that the hardness values increased with increasing nitridation temperature and aluminum concentration in the alloys. The depth of nitridation and the mass gain of the nitrided specimens could be represented by an Arrhenius-type equation and the activation energies were calculated. The x-ray diffraction results were explained and are in agreement with the improvement of the hardness. Copyright © 2001 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: high-temperature nitridation; nitridation/penetration depth; Knoop hardness

INTRODUCTION

Titanium aluminide has demonstrated the potential for component mass reduction over the conventional nickel-, iron- and cobalt-based alloys in aerospace and aircraft applications. The alloys also retain a balance of good mechanical properties at ambient temperature and specific strength at high temperature.^{1,2} Physical and chemical vapor deposition of titanium nitride coatings is rather expensive and they require high-energy vacuum systems or toxic chemicals. Titanium nitride and aluminum nitride can form by reaction between the metals and the gas containing nitrogen. The nitridation process of the alloys may produce coatings that may improve both the oxidation and wear resistance.

EXPERIMENTAL

Alloys

The alloys were made by Dr K. Kurokawa, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Japan and provided as irregularly shaped pieces. The compositions of the alloys are Ti–40wt.%Al, Ti–43wt.%Al and Ti–48wt.%Al. Two other alloys supplied by Howmet Corp. (Whitehall, MI, USA) were studied as well. They were MJ12 (Ti–47wt.%Al–2wt.%Nb–2wt.%Cr) and MJ47 (Ti–47wt.%Al–2wt.%Nb–2wt.%Mn–0.8wt.%TiB₂). The alloys were machined, cut into disks 1–2 mm thick and polished

down to 0.3 μ m alumina powder. Masses of the specimens were weighed using an electrical balance with a sensitivity of 0.0000 g. Then they were degreased with acetone and hung in a high-alumina porcelain reaction chamber fired at 1573 K.

Gases

Gases used in the experiment were commercial grades of argon and ammonia. The gases were purified by passing through DrieriteTM for absorbing moisture and through AscariteTM for absorbing oxides of carbon. The flow rate of each gas was controlled using a Venturi meter.³

Nitridation process

The specimens were hung in a high-temperature gas nitridation chamber that was closed tightly. Evacuation was done for the removal of air to 17.33 kPa absolute pressure and argon was gradually fed into the chamber. The process was repeated ten times. The equation of state of an ideal gas and the 20vol.% O₂ in the atmosphere were used for the calculation and the calculated value of the residual content of oxygen in the chamber was not more than 5 ppb. The specimens were heated in argon until the test temperature was obtained and the argon in the chamber then was replaced by ammonia at a rate of 10 ml s^{–1}. The isothermal test was done for 3.6×10^5 s (100 h). The furnace then was turned off and ammonia was replaced by argon. The samples were left to cool down (in flowing argon) to room temperature.

Characterization

The nitrided alloys were characterized by mass measurements using an electrical balance and by Knoop hardness measurements using a digital microhardness tester. The cross-sectional specimens were polished down to 0.3 μ m

*Correspondence to: S. Thongtem, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
E-mail: scphi015@cmu.chiangmai.ac.th

[†]Paper presented at APSIAC 2000: Asia–Pacific Surface and Interface Analysis Conference, 23–26 October 2000, Beijing, China.
Contract/grant sponsor: Thailand Research Fund.

alumina powder and nitridation depth was measured from the micrographs using an image analyser.

The distance between the scale/gas interface and the scale/metal interface was measured randomly three times from a micrograph using a scale with a sensitivity of 1 mm. The average distance was taken and the nitridation depth (d) was calculated using the scaled bar or micron marker on the micrograph.

X-ray diffraction (XRD) spectra of the nitrided alloys also were studied.

RESULTS

Knoop hardness

The Knoop hardness (HK) of the non-nitrided specimens and the specimens nitrided at 1000–1200 K for 3.6×10^5 s was measured using 50, 100 and 300 gf loads, as shown in Table 1. Each data point was measured ten times. In analysis of the data, it was found that the Knoop hardness increased with increasing nitridation temperature. Comparing the three alloys at the same nitridation temperature, the Knoop hardness increased also with increasing concentration of aluminum in the alloys. The aluminum concentration possibly could accelerate the formation of the new phase, which was harder and denser.

Nitridation depth

The relation between $\log(\text{nitridation depth})$ and $(\text{nitridation temperature})^{-1}$ was fitted to a linear equation by a least-squares regression technique and these lines are shown in Fig. 1. The nitridation depth (at a temperature of 1000–1200 K in flowing ammonia) of the specimens can be represented by the equation

$$d = d_0 \cdot \exp(-Q_1/RT) \quad (1)$$

where d is the temperature dependence of the nitridation depth (μm per side), d_0 is a temperature-independent pre-exponential (μm per side), T is the nitridation temperature (K), Q_1 is the activation energy of the nitridation kinetics

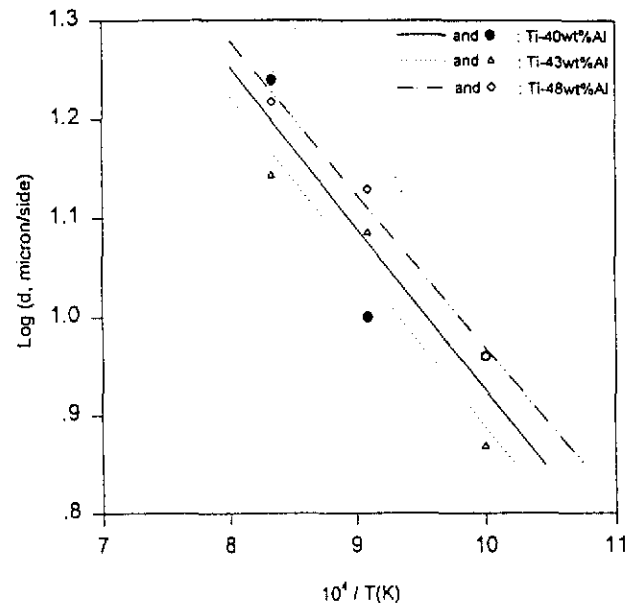


Figure 1. The relation between $\log(d)$ and T^{-1} of the alloys.

Table 2. Activation energies of the nitridation kinetics (Q_1) and of the mass gain (Q_2) of the alloys

Alloys	Q_1 (J mol $^{-1}$)	Q_2 (J mole $^{-1}$)	Q_2/Q_1
Ti–40wt.%Al	$31\,355 \pm 20\,780$	$99\,544 \pm 15\,669$	3.17
Ti–43wt.%Al	$32\,018 \pm 20\,710$	$112\,954 \pm 15\,525$	3.53
Ti–48wt.%Al	$29\,776 \pm 20\,712$	$148\,065 \pm 15\,493$	4.97

(J mol $^{-1}$) and R is the gas constant (J mol $^{-1}$ K $^{-1}$). Activation energies of the nitridation are shown in Table 2.

Mass gain

The relation between $\log(\text{mass gain per unit surface area})$ and $(\text{nitridation temperature})^{-1}$ was fitted to a linear equation by a least-squares regression technique and these lines are shown in Fig. 2. According to the results, the mass of the specimens nitrided at 1000–1200 K for 3.6×10^5 s in ammonia flowing at a rate of 10 ml s $^{-1}$ increased with

Table 1. Knoop hardness (HK) of the alloys (DEV = standard deviation)

Load (gf)	T (K)	Ti–40wt.%Al		Ti–43wt.%Al		Ti–48wt.%Al	
		HK (kg mm $^{-2}$)	DEV (kg mm $^{-2}$)	HK (kg mm $^{-2}$)	DEV (kg mm $^{-2}$)	HK (kg mm $^{-2}$)	DEV (kg mm $^{-2}$)
50	Non	322.2	50.8	385.7	54.8	445.3	40.3
	1000	397.6	31.1	482.6	56.5	550.2	35.9
	1100	492.8	69.1	632.2	155.2	696.1	223.1
	1200	909.8	369.6	1059.6	95.6	1112.8	168.5
100	Non	290.8	33.9	351.0	48.5	386.4	36.5
	1000	352.1	20.7	400.7	37.2	415.5	55.8
	1100	472.8	36.1	562.4	34.4	616.8	240.8
	1200	712.2	200.4	754.3	125.4	766.3	103.0
300	Non	211.2	19.2	327.7	8.8	371.0	65.9
	1000	328.9	24.9	371.0	20.1	386.1	40.4
	1100	414.5	13.1	450.4	96.3	468.3	38.3
	1200	582.9	81.6	640.3	65.5	733.7	150.6

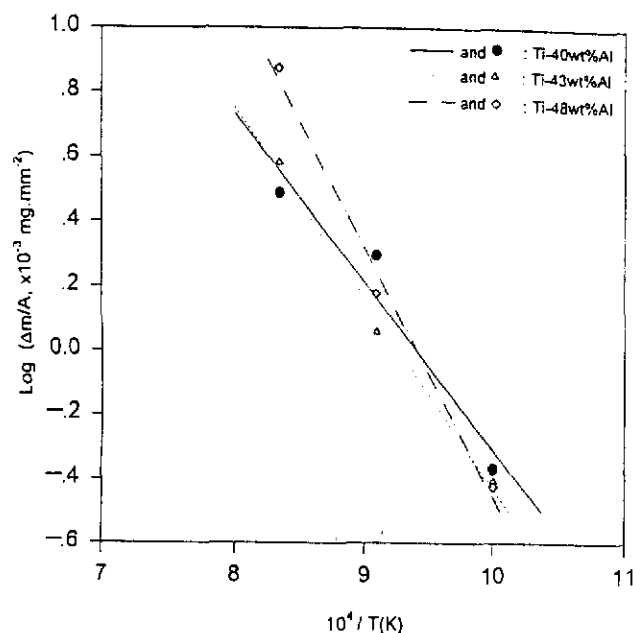


Figure 2. The relation between $\log(\Delta m/A)$ and T^{-1} of the alloys.

increasing nitridation temperature. Mass gain ($\Delta m/A$) of the specimens can be represented by the equation

$$\Delta m/A = (\text{constant}) \cdot \exp(-Q_2/RT) \quad (2)$$

Activation energies of the mass gain (Q_2) during the nitridation process of the three alloys are shown in Table 2.

Analysis using XRD

Analysis of the nitrided specimens using XRD was performed at 45.0 kV and 30.0 mA with Cu as the target, and the results are shown in Table 3.

DISCUSSION

High-temperature gas nitridation of Ti-based alloys using ammonia can improve their surface hardness. As the nitridation temperature was increased, their Knoop hardness also was increased. The values of Knoop hardness with a 300 gf load at 1200 K nitridation of Ti-40wt.%Al, Ti-43wt.%Al and Ti-48wt.%Al were, respectively, 2.76, 1.95 and 1.98 times higher than those of the corresponding non-nitrided alloys.

Table 3. X-ray diffraction results

Sample	Nitridation temperature (K)	Phases
MJ12	1000	TiAl, Al
MJ12	1100	TiAl, TiN, Al, TiN _{0.9}
MJ12	1200	TiAl, TiN, Al ₂ O ₃ , TiN _{0.9}
MJ47	1000	TiAl, Al
MJ47	1100	TiAl, TiN, Al, TiN _{0.9}
MJ47	1200	TiAl, TiN, Ti ₂ AlN, Al ₂ O ₃ , TiN _{0.9}

Increasing the nitridation temperature promotes the formation of a new phase in the nitrided layer and increases the strength of the atomic bond of the phase. Increasing the nitridation temperature can play a role in the formation of new phases (as shown by XRD in Table 3) and grain growth of the present phases.

It was found also that hardness was increased with increasing concentration of aluminum in the alloys. The aluminum possibly could accelerate the formation of the new phase, which was harder. In general, Knoop hardness values varied with the load used. During measurement, the nitrided layer may have been too thin to withstand the stress applied by the load and the hardness values could be of either the nitrided layer or the nitride/metal composites. The nitridation of the alloys also increases wear resistance.^{4,5}

At 1000 K, no nitride phase was formed but aluminum released from the nitridation of titanium was detected. The concentration of nitride could be too low to be detected. At 1100 and 1200 K, TiN was detected. At 1200 K, Al₂O₃ also was detected. The oxygen in the oxide could be from the impurities in ammonia or from the reduction of silica in the porcelain chamber that was fired at 1573 K. Also, Ti₂AlN was detected in MJ47 with 1200 K nitridation.⁶

In the initial stage, the metallic surface of the specimens consisting of titanium and aluminum was exposed directly to the reactive gas containing nascent atoms of nitrogen and hydrogen resulting from the decomposition of ammonia at high temperatures. The nitrogen reacted directly with the titanium on the surface to form a titanium nitride coating on the surface of the alloys by the reaction



Because the experimental time was prolonged, nitrogen was transported through the nitrided layer,^{7,8} and possibly could diffuse into the alloy matrix,^{9,10} and reacted with titanium to form titanium nitride at the metal/scale interface. The titanium concentration at the metal/scale interface was depleted and the titanium in the vicinity began to diffuse to the interface. The reaction between titanium and nitrogen went on as long as the titanium concentration at the interface was sufficient. The reaction rate and the diffusion rate were increased with increasing temperature. If the supply of titanium to the interface was not sufficient, the compound Ti-Al-N began to form, as the XRD results show in Table 3. As the nitrided layer became thicker, the nitrogen would diffuse to larger distances and the concentration of nitrogen at the scale/metal interface would diminish. Then, the non-metal-deficient titanium nitride would form at the interface, as the XRD results show in Table 3. When the layer was thick enough, it would prevent nitrogen from reaching the interface and the reaction would stop.

The activation energy for mass change (Q_2) is about four times as large as the activation energy for thickness change (Q_1). There may be two reactions involved in this process (formation of TiN at the metal/scale interface and dissolution of nitrogen into the TiAl below the interface) so that growth of the TiN layer is controlled by the difference between these two rates and overall mass change is controlled by the sum

of the two rates. The depth of penetration or diffusion of nitrogen was controlled also by the phases of the alloys.

CONCLUSIONS

Increasing the nitridation temperature and the aluminum concentration promotes the hardness of the specimens. The results were in agreement with the formation of titanium nitride and the new phases. The penetration depth and the mass gain of the nitrided specimens could be represented by an Arrhenius-type equation.

Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund, Bangkok, Thailand. We would like to thank Professor K. Kurokawa of the Research Group of Interface Control Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Japan and the Howmet Company, USA for contributing the alloys.

REFERENCES

1. Murata Y, Morinaga M, Shimamura Y, Takeda Y, Miyazaki S. In *Structures of Intermetallics*, Darolia R, Lewandowski JJ, Liu CT, Martin PL, Mirade DB, Nathal MV (eds). The Minerals, Metals & Materials Society: 1993; 247.
2. Dowling W, Donlon W, Allison J. *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI*, Part 2, MRS vol. 364. MRS: Pittsburgh, PA, 1995; 757.
3. Giancoli DC. *General Physics*, Prentice-Hall: New York, 1984; 247.
4. Thongtem S, Thongtem T, McNallan MJ, Yu LD. *Journal Mater. Process. Manuf. Sci.* 1998; 6: 185.
5. Thongtem S, Thongtem T, McNallan MJ. *Surf. Interface Anal.* 1999; 28: 61.
6. 1985 *Powder Diffraction File, Inorganic Phase*, Search Manual (HANAWALT), Joint Committee on Powder Diffraction Stand., JCPDS International Centre for Diffraction Data: 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, U.S.A., 1985.
7. Samsonov GV, Epik AP. *Coatings of High-temperature Materials* (Part 1), Hausner HH (eds). Plenum Press: A Division of Consultants Bureau Enterprises, Inc., 227 W. 17th St., New York 10011, 1966; 45.
8. Smirnov AV, Nachinkov AD. *Metalloved. i Term. Obrabotka Metal.* no.7 1960; 42.
9. Rapp RA. *Corrosion* 1965; 21: 382.
10. Reddy SNS, Rapp RA. *Met. Trans. B* 1980; 11: 533.

High-temperature nitridation and oxidation of Ti-based alloys[†]

Somchai Thongtem,^{1*} Titipun Thongtem¹ and Michael McNallan²

¹ Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

² CME Department(MC: 246), College of Engineering, University of Illinois at Chicago, Chicago, IL 60607-7023, USA

Received 23 October 2000; Revised 14 December 2000; Accepted 8 January 2001

High-temperature nitridation in nitrogen followed by oxidation in air of Ti-(0.5–20.0)wt.%V and Ti-36.0wt.%Al were studied at 1100–1300 K. The oxidation rate of Ti-(0.5–20.0)wt.%V over 5 h continuously increased with the concentration of vanadium up to 10.0 wt.% V. Above this level, the oxidation rate tended to be constant when the experimental time was sufficient. However, the lowest oxidation rate was found in the case of Ti-36.0wt.%Al. Nitridation can effectively protect the alloys against oxidation. The alloys were characterized by x-ray diffraction and the results were in agreement with those characterized by a CHNS/O analyser. In addition, the characteristics of the alloys revealed by SEM micrographs were consistent with the oxidation rates in air. Copyright © 2001 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: high-temperature nitridation and oxidation; nitrided scale; oxidation protection

INTRODUCTION

Titanium based alloys are widely used in military, aerospace and aircraft industries for the manufacturing of high-strength components and are used for saving weight in highly loaded structures that operate both at low and high temperatures.¹ The attractive strength-to-weight ratio of titanium alloys has led to numerous engineering and surgical applications, e.g. steam turbine blades, heat exchangers, various items for racing cars, hip prostheses, bone plates and screws.² The combined properties of high strength, low density and good corrosion resistance of titanium lead to numerous applications.²

EXPERIMENTAL

The alloys were provided as irregularly shaped pieces. Their compositions were Ti-0.5wt.%V, Ti-1.0wt.%V, Ti-5.0 wt.%V, Ti-10.0wt.%V, Ti-20.0wt.%V and Ti-36.0wt.%Al. They were machined and cut into disks ~10 mm thick and 6 mm in diameter, polished down with 0.3 µm alumina powder, degreased with acetone and weighed using an electrical balance.

Gases used in this study were nitrogen, argon and air. Each of the gases was dried first by being fed through granulated DrieriteTM. Then carbon dioxide and carbon monoxide were absorbed by feeding the gases through

granulated AscariteTM. The flow rate of the gas was calibrated using a venturi meter.³ The flow rate of each gas was regulated by adjusting the pressure of the inlet gas, as indicated by the difference of liquid levels in U-shaped tubes. The flow rates of nitrogen and air used in the experiment were 2 and 10 ml s⁻¹, respectively.

The prepared specimens were hung in a high-temperature reaction tube into which argon was fed prior to the specimens being heated up. During heating, argon was kept flowing until the desired temperatures were obtained. The argon current then was replaced by one of nitrogen. The isothermal test was run in flowing nitrogen until the specified period had passed. The furnace was turned off and the nitrogen current was replaced by one of argon. The specimens were cooled down to room temperature in argon and then weighed.

Both coated and uncoated specimens were exposed to air at 1200 K for 5 h. The experiment was conducted in the same way as the nitridation process but purified air with a flow rate of 10 ml s⁻¹ was used in place of nitrogen. The specimens were cooled intermittently in a current of argon to room temperature, weighed and brought back to the high-temperature reaction tube for continued oxidation in air until the total oxidation period reached 5 h. The cooling rate was 4×10^{-2} K s⁻¹.

RESULTS

Test specimens were nitrided but controls were not. Both nitrided and control specimens were oxidized in purified air flowing at a rate of 10 ml s⁻¹ at 1200 K for 5 h.

The relationship between mass gain per unit surface area of the as-received or uncoated specimens and period

*Correspondence to: S. Thongtem, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
E-mail: scphi015@cmu.chiangmai.ac.th

[†]Paper presented at APSIAC 2000: Asia-Pacific Surface and Interface Analysis Conference, 23–26 October 2000, Beijing, China. Contract/grant sponsor: Thailand Research Fund, Bangkok.

of exposure or oxidation time is shown in Fig. 1. It was found that Ti-36.0wt.%Al showed very little mass gain, which became constant at $1.97 \times 10^{-2} \text{ mg mm}^{-2}$ when the period of exposure was $>2 \text{ h}$. By contrast, in the case of Ti-(0.5–20.0)wt.%V alloys the mass gain increased with time and vanadium concentration. When the experimental period was sufficiently long, the mass gain of the Ti-20.0wt.%V alloy tended to be constant. The mass gains of Ti-0.5wt.%V and Ti-20.0wt.%V were, respectively, 21.04×10^{-2} and $100.24 \times 10^{-2} \text{ mg mm}^{-2}$ when the period was 5 h.

The mass gain due to oxidation of the coated specimens compared to that of the control or uncoated specimens is shown in Figs. 1 and 2, where lines have been drawn to connect the data points. Except in the case of the Ti-20.0wt.%V alloy nitrided at 1300 K, the mass gain of coated specimens was lower than that of the control or uncoated specimens.

X-ray diffraction (XRD) analysis was used for quantifying phases, using 45.0 kV, 30.0 mA and Cu as the target. The spectrum of the specimens oxidized in purified air at 1200 K for 5 h is shown in Fig. 3. An automatic comparison of the spectra showed that the scale consisted of TiO_2 (rutile) and $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (schreyerite) phases.⁴

Nitrogen, carbon and hydrogen in the nitrided scale^{5–8} of Ti-5.0wt.%V following nitridation at 1100 and 1300 K for 50 h were quantified using a CHNS/O analyser (Perkin Elmer PE 2400, Series II). The quantification was by generic combustion (option CHN). The quantities of nitrogen, carbon and hydrogen are shown in Table 1. There was some nitrogen and carbon in the nitrided scale but no hydrogen was detected.

Scanning electron micrographs of Ti-1.0wt.%V heated in nitrogen at 1100 K for 30 h and of Ti-36.0wt.%Al heated in

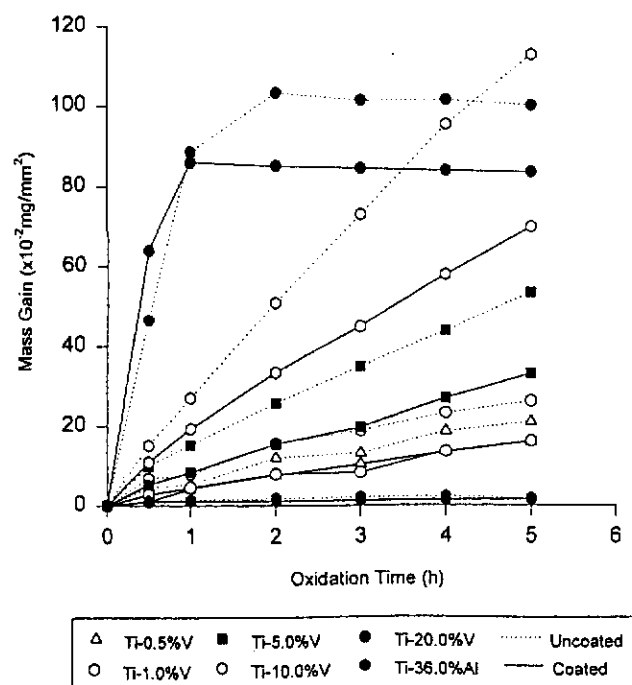


Figure 1. Comparison of mass gain by the 1100 K nitride-coated specimens with that of the uncoated specimens after oxidation at 1200 K in air.

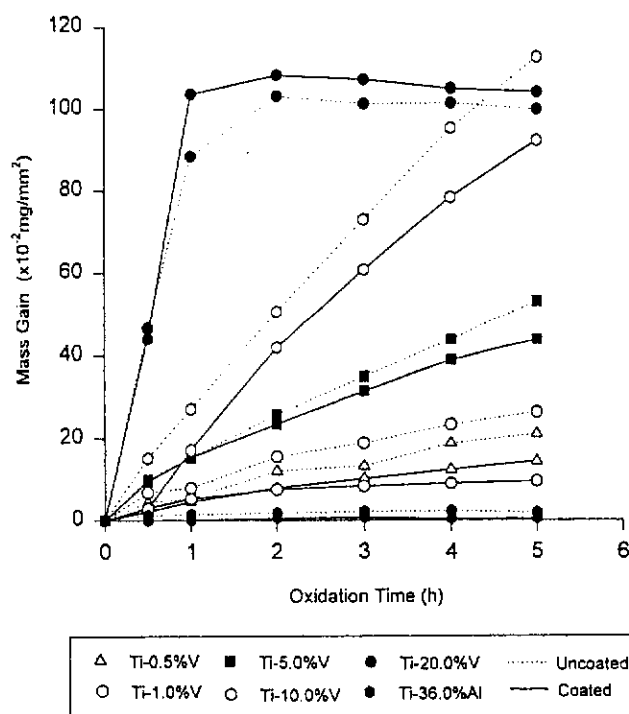


Figure 2. Comparison of mass gain by the 1300 K nitride-coated specimens with that of the uncoated specimens after oxidation at 1200 K in air.

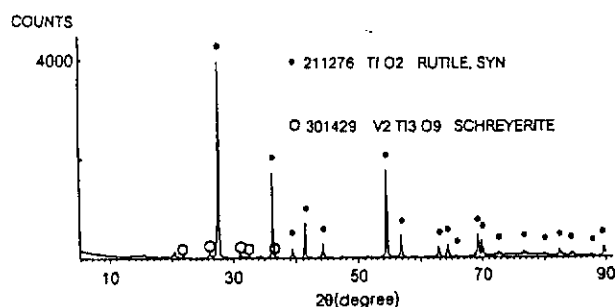


Figure 3. The XRD spectrum of Ti-20.0 wt% V following 1200 K oxidation in air for 5 h.

Table 1. Atomic percentage of N, C and H in nitrided scale after 50 h of nitridation

Specimens	Nitridation temperature (K)	N (at.%)	C (at.%)	H (at.%)
Ti-5.0wt.%V	1100			
Crust		0.07	0.02	—
Mantle		0.12	0.01	—
Outer core		0.17	0.05	—
Average		0.12	0.03	—
Ti-5.0wt.%V	1300			
Outside (1)		0.05	0.02	—
(2)		0.03	0.01	—
Inside (1)		0.33	0.03	—
(2)		0.32	0.03	—
Average		0.18	0.02	—

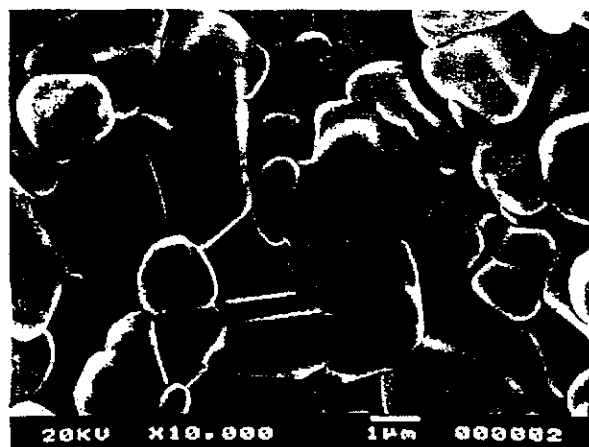
nitrogen at 1200 K for 30 h are shown in Fig. 4. The product on Ti-1.0wt.%V consisted of irregular grains of 1–3 μm

cross-section but that on Ti-36.0wt.%Al consisted of faceted grains.

DISCUSSION

Oxidation of uncoated specimens

When Ti-(0.5–20.0)wt.%V alloys were oxidized in air, TiO_2 (rutile) and $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (schreyerite) formed as revealed by XRD. The oxide scale was a mixture of TiO_2 and $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ containing V^{3+} ions. The TiO_2 is termed an n-type semiconductor⁹ with properties influenced by the presence of foreign ions in the lattice. Introduction of lower valency metallic ions into the lattice decreases the number of excess electrons and increases the concentration of interstitial metallic ions, resulting in an increase of the diffusion-controlled oxidation rate.⁹ The TiO_2 contains Ti^{4+} ions. The addition of V^{3+} ions would increase the concentration of interstitial Ti^{4+} ions and decrease the number of excess electrons. Therefore, the diffusion-controlled oxidation rate would be increased. The oxidation of Ti-(0.5–20.0)wt.%V in air would be accelerated with increasing vanadium concentration in the alloys, especially at the initial stage.



(a)



(b)

Figure 4. Scanning electron micrographs of (a) Ti-1.0 wt% V following 1100 K nitridation and (b) Ti-36.0 wt% Al following 1200 K nitridation for 30 h.

The parabolic rate constants of the alloys were calculated. The values of the parabolic rate constants of Ti-0.5wt.%V, Ti-1.0wt.%V, Ti-5.0wt.%V, Ti-10.0wt.%V and Ti-20.0wt.%V were 2.529×10^{-6} , 3.961×10^{-6} , 1.565×10^{-5} , 7.202×10^{-5} and $5.181 \times 10^{-5} \text{ mg}^2 \text{ mm}^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectively. The oxidation rate of the Ti-(0.5–20.0)wt.%V alloys increased with vanadium content continuously up to 10.0 wt.% V. When the vanadium concentration was 20.0 wt.% and the experimental period was sufficiently long, the degree of oxidation tended to be constant. The parabolic rate constant of Ti-20.0wt.%V for the first hour of oxidation was $2.177 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ mm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.

In addition, the valency of both V^{3+} ions and Al^{3+} ions is 3+. The concentration of Al in the alloy was as high as 36.0 wt.% but the mass gain was lower than that of Ti-(0.5–20.0)wt.%V alloys for all of the experimental periods. Aluminium in the alloy possibly could form an Al_2O_3 (alumina) thin layer on the surface. The alumina layer is very effective in protecting against oxidation at high temperatures,^{10,11} therefore the Ti-36.0wt.%Al alloy showed a mass gain less than that of the Ti-(0.5–20.0)wt.%V alloys in the high-temperature atmosphere containing oxygen. The parabolic rate constant of the Ti-36.0wt.%Al was $2.127 \times 10^{-8} \text{ mg}^2 \text{ mm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. However, oxidation resistance of the alloys was controlled by density, uniformity, adherence and others.

Oxidation of coated and uncoated specimens

The mass gain of the specimens was analysed. Comparing the coated (nitrided) and uncoated (non-nitrided) specimens, the oxidation rate of the former was significantly lower than that of the latter except for the Ti-20.0wt.%V alloy nitrided at 1300 K. The nitrided scale possibly could be an obstacle, hindering the air from directly contacting the surface of the metal matrix. Thus, it is shown that the coating on the specimens successfully prevented the underlying alloy matrix from suffering oxidation.

X-ray diffraction

X-ray diffraction shows that the oxidized scale contains TiO_2 mixed with a small concentration of $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ phase. The peaks of the spectrum were very sharp, showing that the oxides were highly crystalline in nature. At the very beginning of the oxidation process, Ti-20.0wt.%V was directly exposed to air containing 20 vol.% O_2 . Titanium reacted with oxygen to form TiO_2 . Therefore, titanium atoms at the scale/metal interface became depleted, resulting in them diffusing from the inner alloy matrix to the interface. When the supply of titanium to the interface was not sufficient $\text{Ti}_2\text{V}_3\text{O}_9$ started to form, showing that the scale consisted mostly of TiO_2 (rutile) and to a lesser extent of $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (schreyerite).

Results of XRD examination of the specimens nitrided at 1100 and 1300 K but not subjected to oxidation were analysed as well, but no nitride compound was detected. Either the flow rate of nitrogen in this experiment was too low to promote nitride formation or the concentration of nitride on the alloy surface was too low to be detected. Interstitial incorporation of nitrogen without disrupting the metallic lattice also could explain non-detection of a nitride phase.

Analysis of N, C and H

Examination of the analytical data showed that nitrogen was dissolved within the nitrided scale. The concentration of nitrogen increased with the increase of nitridation temperature due to the increase of the diffusion rate of nitrogen through the nitrided scale.

Comparing the atomic percentage (at.%) of carbon at 1100 and 1300 K, the average value for carbon at 1100 K was a little higher than that at 1300 K. This is likely to be because some carbon was dissolved in the matrix of the as-received alloys. Owing to the concentration gradient, carbon diffused to the scale/gas interface and reacted with oxygen impurities in the nitrogen. Oxides of carbon then were removed. The carbon concentration in the nitrided scale decreased with increasing nitridation temperature. However, titanium has a greater affinity for oxygen than does carbon,¹² so, titanium would have to be converted completely to TiO_2 before oxygen would be available to react with carbon. An alternative explanation might be the formation of a refractory Ti-C-N phase that was not completely oxidized in the CHNS/O analyser.

Scanning electron micrographs

The products of reaction of Ti-36.0wt.%Al with oxygen were composed of faceted grains that were closer and more ordered than those on Ti-1.0wt.%V. This shows that the nitrided products formed on Ti-1.0wt.%V were more porous and less adherent than those formed on Ti-36.0wt.%Al. The characteristics of the nitrided products on Ti-1.0wt.%V and Ti-36.0wt.%Al were consistent with the efficiency of protection of the underlying alloy matrix from oxidation, as shown in Figs 1 and 2. Comparing nitride-coated specimens of Ti-36.0wt.%Al and Ti-1.0wt.%V, the oxidation rate of the former was lower than that of the latter.

CONCLUSIONS

- (1) The parabolic rate constants of Ti-(0.5–20.0)wt.%V in air over 5 h increased with increasing concentration of vanadium up to 10.0 wt.%. When the vanadium concentration was 20.0 wt.%, the parabolic rate constant was reduced.

- (2) Comparing uncoated and nitride-coated specimens of Ti-(0.5–20.0)wt.%V and Ti-36.0wt.%Al, the uncoated specimens showed less oxidation resistance than did the coated specimens.
- (3) Comparing the uncoated specimens, Ti-36.0wt.%Al showed the best oxidation resistance resulting from the formation of an alumina protective oxide scale on the alloy surface.
- (4) The characteristics of the nitrided scales formed on Ti-1.0wt.%V and Ti-36.0wt.%Al were consistent with the oxidation rate of the two alloys in air containing 20 vol.% oxygen.
- (5) No nitride phase was detected on the coated specimens but a small concentration of nitrogen was detected.

Acknowledgements

The research was supported by The Thailand Research Fund, Bangkok, Thailand. The authors would like to thank Professor K. Kurokawa, Research Group of Interface Control Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Japan, for contributing the alloys for the experiment.

REFERENCES

1. Donachie MJ Jr., *Titanium: A Technical Guide*. ASM International: Metals Park, OH, 1988.
2. Robb C. *Metals Databook*. Institute of Metallurgy: London, 1987; 419.
3. Sears FW, Zemansky MW, Young HD. *University Physics*. (7th edn). Addison-Wesley: Massachusetts, 1987; 323.
4. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. 1985 *Powder Diffraction File*. Inorganic Phase, Search Manual (HANAWALT). JCPDS International Centre for Diffraction Data: 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, U.S.A., 1985.
5. Thongtem S, Thongtem T, McNallan MJ, Yu LD. *J. Mater. Process. Manu. Sci.* 1998; 6: 185.
6. Thongtem S, Thongtem T, McNallan MJ. *Surf. Interface Anal.* 1999; 28: Aug 61.
7. Smimov AV, Nachinkov AD. *Metalloved. Term. Obrab. Met.* 1960; 7: 42.
8. Takeuchi Y, Komanischi R, Morooka Y, Watanabe D, Ogawa S. *J. Jpn. Inst. Met. (Sendai)* 1959; 7: 23.
9. Fontana MG, Greene ND. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill: New York, 1978; 353,357.
10. Taniguchi S, Shibata T. *Int. Symp. on High Temperature Corrosion Protection*, Shenyang, China, 1990; 321.
11. Scully JC. *The Fundamentals of Corrosion* (2nd edn). Pergamon Press: New York, 1978; 11,45.
12. Gaskell DR. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics* (2nd edn). McGraw-Hill: New York, 1981; 287.

สำหรับ publication ฉบับที่สามมีชื่อว่า "Surface Modification of the γ -TiAl Alloys by the Nitridation" ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ใน Surface Science เป็นที่เรียบร้อยแล้ว ดังเอกสารการตอบรับในหน้าถัดไป

นอกจากนี้ ข้าพเจ้ายังได้กำลังรอการตอบรับการตีพิมพ์จาก journal ในต่างประเทศอีกอย่างน้อย 1 เรื่อง

#1 NY Times Bestseller



THE SOUTH BEACH DIET ONLINE

Mail [icon] [icon] [icon] [icon]

somchaichiangmai@yahoo.com [Sign Out]

Check Mail

Compose

Mail Upgrades - Search Mail - Mail Options

Folders (Add)

- Inbox
- Draft
- Sent
- Trash (Empty)

[Previous](#) | [Next](#) | [Back to Messages](#)

This message is not flagged. [[Flag Message](#) - [Mark as Unread](#)]

Date: Mon, 20 Oct 2003 17:29:28 +0200

From: "Kevin Prince" <Prince@Elettra.Trieste.IT>  [Add to Address Book](#)

To: "S Thongtem" <somchaichiangmai@yahoo.com>

Subject: Re: Send the revised paper ID : 17334

Dear Professor Thongtem,
thank you for your revised manuscript. I have reviewed this and your paper is now accepted for publication.
Best regards, Kevin Prince

Gobble Up

 Your Free Credit Report

 Free Photo Sharing Software!

Easy Faxing

 For Your Yahoo! Mail

Best card

 for bad credit Apply!

Do you Yahoo!?
The New Yahoo! Shopping - with improved product search