بسم الله الرحمن الرحيم

۱۳۷۸/۷/۲۴

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه مدارک

دانشگاه تهران
دانشکده فنی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

رشته : مهندسی متالورژی
گرایش : خوردگی و حفاظت از مواد

موضوع :

بررسی اکسایش تکدما و سیکلی یک آلیاژ چهارتایی بر پایه آلومینایدتیتانیم

3980

توسط :

سعید آخوندنسب

اساتید راهنما :

دکتر سیدفرشید کاشانی بزرگ

دکتر احمدعلی آماده

استاد مشاور :

دکتر سعید حشمتی منش

موضوع :

بررسی اکسایش تکدما و سیکلی یک آلیاژ چهارتایی بر پایه آلومینایدتیتانیم

توسط :

سعید آخوندنسب

پایان‌نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته : **مهندسی متالورژی** - گرایش : **خوردگی و حفاظت از مواد**

از این پایان‌نامه در تاریخ ۷۸/۶/۲۹ در مقابل هیئت داوران دفاع بعمل آمده و مورد تصویب قرار گرفت.

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده فنی : دکتر محمدعلی بنی‌هاشمی

مدیر گروه آموزشی : دکتر ایوب حلوائی

سرپرست کمیته تحصیلات تکمیلی گروه : دکتر حمیدرضا قاسمی منفرد راد

اساتید راهنما :

دکتر سیدفرشید کاشانی بزرگ

دکتر احمدعلی آماده

استاد مشاور :

دکتر سعید حشمتی منش

استاد مدعو :

دکتر سیدمحمدمهدی هادوی

قدردانی و تشکر

بدینوسیله از زحمات و تلاشهای اساتید عزیز و ارجمند، جناب آقای دکتر سیدفرشید کاشانی بزرگ که در تمامی مراحل و مدت انجام پروژه از تجربیات، راهنمائیها و نظراتشان بهره کافی بردم و از جناب آقای دکتر احمدعلی آماده و دکتر سعید حشمتی‌منش که نظراتی راهگشا و ارزشمند ارایه دادند، صمیمانه تشکر می‌کنم.

همچنین از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه تهران از این تحقیق که طی طرح پژوهشی شماره ۶۶۵/۱/۳۳۸ صورت گرفته، قدردانی و تشکر می‌کنم.

تقدیم به

پدر و مادر

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

چکیده .....

فصل اوّل : مقدمه

فصل دوّم : مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱- مقدمه ۴

۲-۱-۱- خصوصیات، کاربرد و مراحل تکامل آلیاژهای بر مبنای Ti_3Al ۵

۲-۲- اصول اکسایش ۶

۲-۳- اکسایش تیتانیم ۱۴

۲-۴- رفتار اکسایش آلومینایدها ۱۵

۲-۴-۱- طبیعت پوسته‌های اکسیدی روی ترکیبات بین فلزی آلومینایدی ۱۷

۲-۵- اکسایش در سیستم آلیاژی Ti-Al ۱۹

۲-۵-۱- اکسایش Ti_3Al ۲۱

۲-۵-۲- تاثیر افزودن نایوبیم و سایر عناصر آلیاژی بر اکسایش Ti_3Al ۲۱

۲-۵-۳- تاثیر نیتروژن و دی‌اکسیدکربن در اکسایش آلیاژهای بر پایه Ti_3Al ۲۷

فصل سوّم : روش انجام آزمایشها

۳-۱- آلیاژ مورد استفاده ۳۲

۳-۲- آزمایش‌های اکسایش تکدما و سیکلی ۳۲

۳-۳- مطالعه لایه‌های اکسیدی ۳۳

۳-۳-۱- مطالعات میکروسکوپی ۳۳

۳-۳-۲- مطالعات ساختمان بلوری ۳۴

عنوان صفحه

فصل چهارم : نتایج و بحث

۴-۱- سینتیک اکسایش ۳۶

۴-۱-۱- اکسایش تکدما ۳۶

۴-۱-۲- اکسایش سیکلی ۳۸

۴-۲- بررسی پوسته اکسیدی ۳۹

۴-۲-۱- اکسایش تکدما ۳۹

۴-۲-۲- اکسایش سیکلی ۶۳

فصل پنجم : نتیجه‌گیری

نتیجه‌گیری ۹۱

منابع و مراجع ۹۲

چکیده

رفتار اکسایش تکدما و سیکلی آلیاژ Ti-۲۳Al-۱۱Nb-۰/۹Si (درصدهای اتمی) که بر پایه ترکیب بین فلزی Ti_3Al می‌باشد در هوای ایستای کوره و دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰°c بعد از زمانها و سیکلهای ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ساعت مورد مطالعه قرار گرفته است (هر سیکل شامل یک ساعت در دمای کوره و نیم ساعت در دمای محیط بوده است). سرعت پیشرفت اکسایش باتوزین نمونه‌ها و تعیین اختلاف وزن بعد از زمانها و سیکلهای مرتبط تعیین گردید. محصولات واکنش اکسایش توسط پراش اشعه x (XRD) و مورفولوژی پوسته‌های اکسیدی تشکیل شده و توزیع عناصر در آنها توسط میکروسکوپهای نوری و الکترونی روبشی (SEM) مجهز به سیستم اسپکتروسکوپی نشری اشعه x (EDX)، مورد بررسی واقع شده‌اند.

نتایج حاکی از پیروی سرعت اکسایش تکدما از قانون سهمی در هر دو دما بوده است. همچنین سرعت اکسایش در دمای ۹۰۰°c کمتر بوده که با ناز کتربودن لایه اکسیدی حاصل مطابقت داشت. اکسید غالب در پوسته اکسیدی، اکسید تیتانیم (TiO_2) بوده که عناصر دیگر در آن حل شده‌اند. حضور فازهای نیتریدی، علی‌الخصوص TiN بیانگر نقش مهم نیتروژن در اکسایش آلیاژ مذکور در هوا می‌باشد. این فاز بصورت دانه‌های جهت‌دار به سمت لایه اکسیدی در فصل مشترک پوسته/آلیاژ، در تمام حالات ملاحظه‌شده که به سطح آلیاژ چسبنده بوده است؛ چنین بنظر می‌رسد که حضور این فاز باعث کاهش سرعت اکسایش آلیاژ شده است.

نتایج آزمایشهای سیکلی بیانگر عدم‌کنده‌شدن پوسته در ۹۰۰°c بعد از یکصد ساعت و ورآمدگی، ترکدارشدن و کنده‌شدن پوسته در ۱۰۰۰°c بعد از ۴۲ سیکل بوده است که با توجه به نفوذپذیری اکسیدتیتانیم و فعالترشدن نفوذ اکسیژن با افزایش درجه حرارت، پوسته ضخیم‌ترشده و به دلیل نسبت پیلینگ ـ بدورث بالنسبه زیاد آن و گرادیان حرارتی بیشتر در سیکلهای حرارتی مرتبط با ۱۰۰۰°c، پوسته تحت تنش‌های رشد و حرارتی بیشتر قرار گرفته که موجب ورآمدگی و ترکدارشدن بیشتر و در نهایت تخریب و جدایش آن و کاهش وزن آلیاژ گردیده است.

فصل اوّل :

مقدمہ

ترکیبات بین فلزی آلومینادهای تیتانیم بخاطر خواص برجسته‌شان در دماهای زیاد جهت کاربرد در برخی از قسمتهای توربین‌های گازی هواپیمایی نامزد گردیده‌اند. از جمله خواص مطلوب این ترکیبات، نسبت $\frac{\text{استحکام}}{\text{وزن}}$ بالا، حفظ خواص مکانیکی چون استحکام، مدول الاستیک و مقاومت به خزش در دمای زیاد می‌باشد. اما بخاطر انعطاف‌پذیری ضعیف در دمای محیط و نیز عدم مقاومت مناسب به اکسایش در محیط‌های اکسیدکننده، کاربرد این ترکیبات محدود شده است [۱].

تحقیقات زیادی در خصوص افزایش عناصر آلیاژی سوم و حتی چهارم به این ترکیبات جهت افزایش قابلیت انعطاف‌پذیری و مقاومت به اکسایش در سه دهه اخیر صورت پذیرفته است؛ از جمله عنصر نایوبیم باعث افزایش انعطاف‌پذیری در دمای محیط و بهبود مقاومت به اکسایش شده است [۲]. اما از طرفی کاهش مقاومت به خزش را باعث شده بنابراین ترکیب شیمیایی Ti-۲۴ Al-۱۱Nb (درصدهای اتمی) از سوی محققین [۳] ترکیب بهینه عنوان شد که ترکیب مناسبی از خواص مذکور را داراست. اخیراً مقدار محدودی سیلیسیم (۰/۹٪) به این ترکیب اضافه شده که موجب تشکیل رسوبات ریز سیلیسیدی [۴] که بطور یکنواخت در آلیاژ پخش شده‌اند، گشته و باعث افزایش قابل ملاحظه عمر خزش شده است [۵] و تا حدودی انعطاف‌پذیری نیز افزایش پیدا کرده است.

در تحقیق حاضر مقاومت به اکسایش تکدما و سیکلی آلیاژ چهار تایی Ti-۲۳ Al-۱۱Nb-۰/۹Si (درصدهای اتمی) در دو درجه حرارت ۹۰۰ و ۱۰۰۰^{oc} در اتمسفر هوا مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد تا امکان کاربرد آن در شرایط توربین‌های گازی مورد ارزیابی قرار گیرد. مورفولوژی، ساختمان بلوری و فازهای حاضر، تخلخل، چسبندگی و ... پوسته‌های اکسیدی حاصل با استفاده از روشهای پراش اشعه x (XRD) و میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

فصل دوّم :

مروری بر منابع مطالعاتی

۲ـ۱ـ مقدمه

ترکیبات بین فلزی در بسیاری موارد جهت کاربرد در دماهای بالا در نظر گرفته شده‌اند. این امر به لحاظ دارابودن خواص مطلوبی چون حفظ استحکام مناسب، مقاومت به خزش و غیره در دماهای بالا می‌باشد. پایداری این خواص در دماهای بالا تحت زمان، وابسته به میل ترکیبی عواملی محیطی با عناصر تشکیل‌دهنده ترکیب بین فلزی می‌باشد. یکی از محیطهای معمولی هواست که عامل فعال عمده آن در دمای بالا اکسیژن می‌باشد. اکسیژن در دمای بالا با عناصر میل ترکیبی شدیدی داشته که باعث تشکیل لایه اکسیدی می‌گردد. حفظ باقی مانده ماده به میزان رشد، نفوذپذیری، پوشانندگی و استحکام لایه اکسیدی بستگی دارد.

بیشتر ترکیبات بین فلزی که بصورت فلزات پایه یا بصورت پوششها در کاربردهای دمای بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند به سیستمهای آلومینایید، سیلیسید یا بریلید تعلق دارند. زیرا پوسته‌های محافظی که روی آلومینایدها، سیلیسیدها و بریلیدها تشکیل می‌شود به ترتیب اکسیدهای پایدار Al_2O_3، SiO_2 و BeO می‌باشد. این اکسیدها محافظترین پوسته‌های اکسیدی تحت شرایط اکسایش شناخته شده و دارای نفوذپذیری کم برای آنیونها و کاتیونها می‌باشند. به عنوان مثال به علت اهمیت کاربرد سوپر آلیاژها در دمای بالا، از طبیعت محافظ Al_2O_3 یا بصورت مستقیم توسط آلیاژسازی با آنها ه می‌برند یا از یک پوشش محافظ (در بعضی حالتها ترکیبات بین فلزی) استفاده می‌کنند. علاوه بر این پوششهای سیلیسیدی به مقدار وسیعی روی فلزات نسوز (که تشکیل پوسته محافظ نمی‌دهند) مورد استفاده قرار می‌گیرند تا مقاومت زیادی را در برابر اکسایش در دمای بالا با تشکیل لایه SiO_2 فراهم کنند.

اگر چه خیلی از ترکیبات بین فلزی آلومینایدی، سیلیسیدی و بریلیدی حاوی غلظت‌های قابل توجهی از آلومینیوم، سیلیسیم و بریلیم هستند که بتوانند پوسته‌های اکسید محافظ را تشکیل دهند ولی فقط تعداد محدودی از ترکیبات بین فلزی این سیستمها بطور واقعی محافظت طولانی مدت را در برابر اکسایش فراهم می‌کنند [۶].

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تفکیک مدارک

۲ـ۱ـ۱ـ خصوصیات، کاربرد و مراحل تکامل آلیاژهای بر مبنای Ti_3Al

خصوصیات قابل توجه آلیاژهای بر پایه آلومیناید تیتانیم باعث شد تا این آلیاژها نامزد جایگزینی برخی قطعات که در قسمتهایی از توربین گازی که در دمای نسبتاً بالا کار می‌کنند، گردند. این خصوصیات شامل چگالی کم، نقطه ذوب نسبتاً زیاد و خواصی چون حفظ استحکام، مدول الاستیک نسبتاً زیاد، نفوذپذیری کم و مقاومت به خزش در دماهای زیاد می‌باشد (جدول ۲ـ۱).

جدول ۲ـ۱ـ خواص آلیاژهای بر پایه آلومیناید تیتانیم و سوپر آلیاژهای پایه نیکل [۱].

خواص	آلیاژهای بر پایه آلومیناید تیتانیم	سوپر آلیاژهای پایه نیکل
چگالی (g/Cm^3)	۴/۱ـ۴/۷	۸/۳
مدول (GPa)	۱۱۰ـ۱۴۵	۲۰۶
استحکام تسلیم (MPa)	۷۰۰ـ۹۹۰	—
استحکام کششی (MPa)	۸۰۰ـ۱۱۴۰	—
درصد انعطاف‌پذیری در دمای اتاق	۲ـ۱۰	۳ـ۵
درصد انعطاف‌پذیری در دمای بالا	۱۰ـ۲۰	۱۰ـ۲۰
چقرمگی‌شکست $(MPa\sqrt{m})$	۱۳ـ۳۰	۲۵
حد خزش (°C)	۷۶۰	۱۰۹۰
حد اکسایش (°C)	۶۵۰	۱۰۹۰

جایگزینی‌کردن این مواد به جای سوپر آلیاژهای پایه نیکل با چگالی ۸/۹ گرم بر سانتیمتر مربع، بازده توربین گازی را افزایش می‌دهد. اما این ترکیبات دارای خصوصیات منفی می‌باشند که باعث محدودشدن استفاده آنها شده است. این خصوصیات منفی شامل، انعطاف‌پذیری و چقرمگی شکست کم، سرعت رشد ترک خستگی زیاد در درجه

حرارت اتاق و مقاومت کم به اکسایش در درجه حرارتهای زیاد می‌باشد.

به دلیل خصوصیات منفی ذکر شده، در طی سه دهه گذشته تحقیقات وسیعی برای بهبود انعطاف‌پذیری و مقاومت اکسایش آلیاژهای بر پایه Ti_3Al با تغییر شیمیایی و کنترل ساختاری این آلیاژها صورت گرفته است.

این تحقیقات منجر به طراحی گروه مهمی از آلیاژهای ترکیبات بین فلزی بر پایه Ti_3Al (α_2) بر اساس نظر محققین [۱ و ۷] افزودن عناصر پایدارکننده فاز β (مکعبی مرکزدار)، انعطاف‌پذیری را در دمای محیط افزایش می‌دهد. McAndrow و Simcoe [۲] در ۱۹۵۰ روی آلیاژهای Ti-Al-Nb متمرکز شدند و به این نتیجه رسیدند که نایوبیم (پایدارکننده فاز β) انعطاف‌پذیری آلیاژهای تیتانیم حاوی مقادیر بالاتر آلومینیوم را افزایش می‌دهد. حدود ۲۰ سال بعد Ruekel, Blackburn و Bevan [۳] آلیاژ Ti-۲۴Al-۱۱Nb (α_2) را از تعداد زیادی زمینه آلیاژی شناسایی کردند. افزودن نایوبیم بیشتر خصوصیات مکانیکی Ti_3Al را بهبود می‌بخشد و در عین حال این آلیاژ در این غلظت نایوبیم بهترین مقاومت اکسایش را دارا می‌باشد. افزودن مقدار بیشتر نایوبیم با اینکه انعطاف‌پذیری را بهتر می‌کند، باعث خواهدشد تا مقاومت خزشی آلیاژ کاهش یافته و ضمناً ممکن است در اکسایش آلیاژهای با مقادیر بالاتر نایوبیم، فاز Nb_2O_5 تشکیل شده که اثری مخرب بر پوسته اکسیدی محافظ خواهد گذاشت.

بر اساس مطالعات Kerry [۵] با افزودن مقادیر کم سیلیسیم ترکیب آلیاژی Ti-۲۳Al-۱۱Nb-۰/۹Si (آلیاژ مورد مطالعه) طراحی شد که با تشکیل رسوبات ریز سیلیسیدی [۴] انعطاف‌پذیری این آلیاژها نسبت به آلیاژ مرسوم α_2 بهتر شده و عمر پارگی خزش افزایش یافته است.

۲-۲-اصول اکسایش

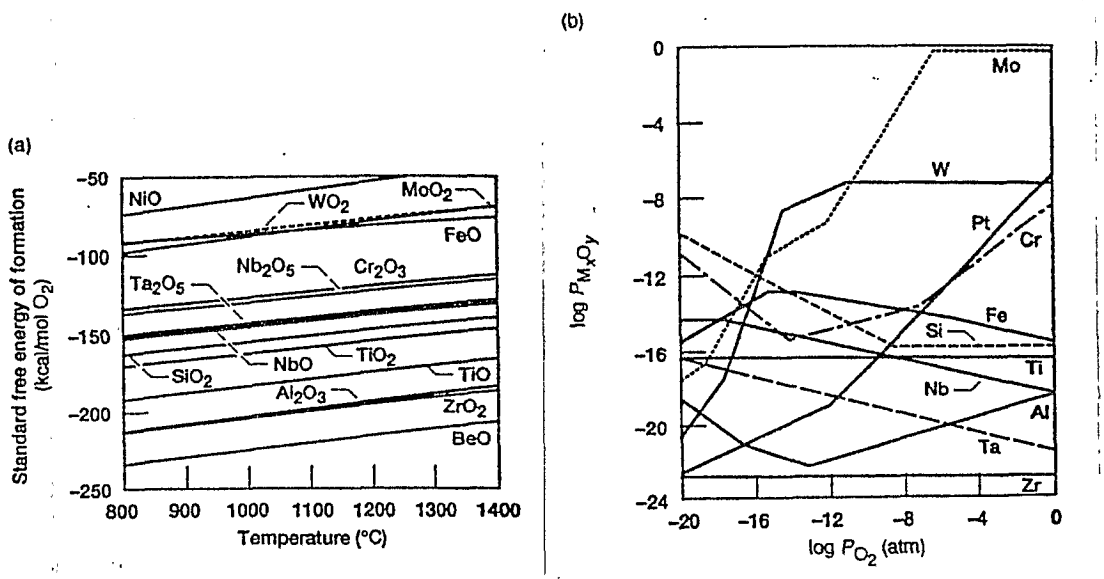
یک پوسته اکسیدی محافظ روی زمینه ترکیب بین فلزی می‌بایستی دارای خواص

زیر باشد :

- پایداری بالای ترمودینامیکی
- سرعت آهسته رشد
- چسبندگی به زمینه ترکیب بین فلزی
- آسانی تشکیل اولیه و تشکیل مجدد در حالت تخریب مکانیکی و خراب‌شدن پوسته اکسیدی.

پوسته‌های اکسیدی SiO_2, Al_2O_3 و BeO در شرایط اکسایش در دمای بالا دارای این خصوصیات هستند.

۱- پایداری بالای ترمودینامیکی مرتبط با انرژی آزاد تشکیل خیلی منفی و فشار بخار کم می‌باشد.



شکل ۲-۱- (a) دیاگرام الینگهام پایداری ترمودینامیکی اکسیدهای انتخابی که روی ترکیبات بین فلزی دما بالا تشکیل می‌شوند (b) فشار بخار تعادل اغلب گونه‌های اکسیدی فرار برای عناصر تشکیل‌دهنده ترکیبات بین فلزی [۶].

اگر چه فازهای اکسیدی مانند ZrO_2 و MgO پایداری بالای ترمودینامیکی دارند اما