

ترکیب سه تایی Ti_3SiC_2 به عنوان یک روانکار جامد

محمد باقر رهائی^۱، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲، محمدرضا رحیمی پور^۳

پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده:

رفتار روانکاری در شرایط خشک از ترکیب متراکم Ti_3SiC_2 با انجام آزمون پین روی دیسک تحقیق شد. بدین منظور ابتدا به روش سنتز احتراقی همراه با پرس ایزواستاتیک ترکیب Ti_3SiC_2 ساخته شد. بررسی های ریز ساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آشکارساز EDS و میکروسکوپ نوری و مطالعات تکمیلی تشخیص فازی با استفاده از پراشگر اشعه ایکس انجام گردید. آزمون سایش به روش پین روی دیسک و ماکرو سختی سنجی با دستگاه سختی سنج اونیورسال انجام گردید. آنالیز اشعه ایکس نشان داد مقدار جزئی از فازهایی مانند TiC ، SiC و ... در نمونه Ti_3SiC_2 وجود دارد. نتایج آزمون سایش نشان داد با توجه به ضریب اصطکاک کم (<0.12) در بار اعمالی کمتر از ۲۰۰ نیوتن، این ترکیب می تواند همانند گرافیت به عنوان روانکار جامد، حتی در دمای بالا به کار رود.

واژه های کلیدی: Ti_3SiC_2 ، سنتز احتراقی، سایش، ضریب اصطکاک، روانکار جامد

^۱ دانشجوی دکتری، پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲ استاد، دانشگاه صنعتی شریف

^۳ استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی

مقدمه

ترکیب سه تایی از تیتانیم، سیلیسیم و کربن بصورت (Ti_3SiC_2) به علت داشتن چندین خصوصیت خوب از جمله هدایت حرارتی و الکتریکی عالی، قابلیت ماشین کاری آسان، چقرمگی عالی در دمای بالا، مقاومت به شوک حرارتی خوب و مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا بسیار مورد توجه بوده است. گرچه سختی آن کمتر از SiC است ولی گزینه‌ای خوب برای کار در دمای بالا است [۱].

خصوصیات Ti_3SiC_2 مربوط به ساختار لایه ای آن است که مانند گرافیت و $MoSi_2$ ساختار هگزاگونال دارد، که شامل لایه های صفحه ای Si همراه با لایه Ti فشرده نزدیک به هم که اتم های کربن را در مکانهای اکتاهدرال در بر گرفته است (شکل ۱-الف). مقطع عرضی نمودار سه تایی کربن، تیتانیم و سیلیسیم در دمای $1200^\circ C$ در شکل ۱-ب آمده است [۲].

روش های رسوب شیمیایی بخار به صورت پوشش لایه نازک و قطعه متراکم بوسیله پرس گرم، پرس ایزو استاتیک گرم، واکنش حالت جامد، فشار بالا-دما بالا، سنتز خود انتشاری دمای بالا و ذوب قوسی برای تولید ترکیب سه تایی خالص Ti_3SiC_2 توسعه پیدا کرده اند. مخلوط های $TiCl_4$ ، H_2 ، Si ، $SiCl_4$ ، Ti ، SiC و کربن یا گرافیت برای تولید آن کاربرد دارند [۳ و ۴]. مزیت روش سنتز احتراقی نسبت به سایر روشهای تولید ترکیبات مختلف شامل انرژی مصرفی کم، سادگی نسبی فرایند و تجهیزات، خلوص بالای محصولات، زمان کم فرایند و قیمت کم است [۴]. در واکنش سنتز احتراقی، از حرارت آزاد شده ناشی از واکنش شیمیایی بین مواد اولیه جهت پیشبرد واکنش استفاده می شود [۵]. همانند بسیاری از واکنش های شیمیایی، شروع واکنش بین اجزاء در سنتز احتراقی، نیاز به صرف انرژی فعال سازی دارد. اگر انرژی فعال سازی بقدری باشد که بتواند واکنش بین اجزاء را آغاز نماید، آنگاه حرارت آزاد شده ناشی از این واکنش قادر است انرژی فعال سازی جهت ادامه واکنش را بصورت خود بخود تامین کند. در این روش پودرهای مختلف مخلوط و فشرده می شوند و سپس این مخلوط فشرده در هوا یا اتمسفر خنثی مشتعل شده و با انجام یک واکنش شیمیایی گرمازا جبهه احتراق ایجاد می شود. با عبور جبهه احتراق، از واکنش دهنده ها، محصولات تولید می شوند [۵ و ۶]. در این روش می توان همزمان با حرارت دادن مواد پیشرفت جبهه احتراق، منطقه مورد نظر تحت فشار ایزواستاتیک قرار گیرد. اعمال فشار مکانیکی در لحظه ای که هنوز محصولات داغ هستند، در این زمینه موفقیت بیشتری کسب کرده است. اعمال فشار مکانیکی توسط روش هایی نظیر پرس، نورد، اکستروژن، فشار یا ضربه حاصل از انفجار امکان پذیر است. در این روش با اعمال فشارهای بیش از ۱۰۰ MPa، محصولات به شکل قطعات فشرده با چگالی بیشتر از ۹۹٫۵٪ نسبت به چگالی تنوری تهیه می شوند. در این روش مدت زمان اعمال فشار بر روی قطعه در حال احتراق، به شدت میزان تخلخل باقی مانده را کنترل می کند [۷].

خواص اصطكاكى موادى كه در تماس با يكديگر هستند در طراحى مواد نقش مهمى دارد. هنگامى كه دو ماده در تماس هم هستند حركت آنها روى يكديگر تحت نيروى اصطكاك قرار مى گيرد. نيروى لازم براى لغزش يك ماده كه بر روى ماده ديگرى قرار دارد و تحت نيروى P مى باشد را با F_s نشان مى دهند كه رابطه آن با ضريب اصطكاك ساكن و نيروى وارد بر جسم به صورت $F_s = \mu_s P$ است. وقتى لغزش شروع مى شود نيروى اصطكاكى به F_k تقليل مى يابد و دليل آن کاهش ضريب اصطكاك از μ_s به μ_k مى باشد. در نگاه اول به نظر مى رسد كه اصطكاك بين دو ماده در تماس با هم فقط به نيروى اعمالى P بستگى دارد.

هنگامى كه دو سطح كاملاً پاليش شده در تماس با هم قرار مى گيرند در واقع از ديدگاه ميكروسكوپى دو سطح خشن در تماس هستند. اگر يك نيروى عمودى كم بر سطوح وارد شود اين نيرو فقط بر سطح مجازى دو قطعه كه در تماس هستند وارد مى شود و اصطكاك خيلى كمى بين سطوح مجازى بوجود مى آيد. ابتدا در نيروى كم سطوح زيردر تماس داراى تغيير فرم الاستيك مى شوند. اگر تنش تسليم فشارى محل هاى از سطح خشن كه دچار تغيير فرم شده σ_y باشد كل نيروى عمودى وارد شده بر سطح برابر $P = a \sigma_y$ مى باشد كه در آن a سطح واقعى تماس مى باشد. در واقع سطح واقعى تماس طبق معادله $a = P/\sigma_y$ مى باشد. هنگامى كه يكى از سطوح روى ديگرى مى لغزد تنش برشى τ سطوح خشن مانعى براى اين لغزش مى باشد در اين حالت نيروى مقاوم در برابر لغزش برابر با $F = a\tau$ است. اگر تغيير فرم پلاستيك در بلندى هاى سطوح خشن زياد باشد تماس اتم به اتم در سطح تماس a سبب ايجاد اتصالاتى مى شود اين اتصالات سبب افزايش تنش برشى k مى شود كه k تنش برشى تسليم است. بنابراين $F_s = 1/2 \sigma F_s = ak = a$ است. با مقايسه اين رابطه با روابط قبلى نتيجه مى گيريم كه $F_s = P/2$ است و با توجه به رابطه $F_s = \mu_s P$ ، $\mu_s = 0.5$ مى شود. مقدار ضريب اصطكاك براى نمونه با سطح خشن حدود 0.5 بدست آمد، ضريب اصطكاك متحرك از اين مقدار كمتر است زيرا در هنگام لغزش، اتصال اتم به اتم مانند آنچه كه در حالت استاتيك بود وجود ندارد. بنابراين نيروى برشى براى حركت کاهش مى يابد. در يك روانكار مقدار ضريب اصطكاك از 0.5 به حدود 0.15 با توجه به ساختار و تشكيل لايه اكسيدى کاهش مى يابد [8 و 9]. با توجه به اهميت روانكار هاى جامد مانند گرافيت، در اين پژوهش با توجه به امكان كاربرد تركيب سه تايى Ti_3SiC_2 در دماى بالا، اين تركيب به روش سنتز احتراقى توليد شد و رفتار روانكارى آن براى استفاده به عنوان روانكار جامد بررسى شد.

مواد و روش تحقيق

براى تهيه نمونه خام با اعمال فشارى در حدود 5 Mpa توسط يك پرس بر روى 60 gr مخلوط پودر همگن شده با استوكيومترى مناسب ($C:2, Si:1, Ti:3$)، در يك قالب استوانه اى به قطر داخلى 5 cm

مقایسه خواص تریبولوژیکی ترکیبات ...

نمونه‌های دیسکی شکل با ضخامت ۱/۴ cm بدست آمد. برای انجام موفقیت آمیز سنتز احتراقی نمونه، احتراق خود انتشاری انتخاب شد. به این منظور با افزودن ترکیبات گرمازای تفلون و منیزیم بر روی نمونه خام عمل پیش گرم انجام شد. برای متراکم کردن نمونه سنتز شده از دستگاه پرس و محفظه احتراق مناسب استفاده شد (شکل ۲). پس از انجام واکنش سنتز احتراقی نمونه، با اعمال زمان تاخیر ۵ ثانیه پرس فشاری در حدود ۱۱۰ Mpa به مدت ۵ ثانیه بر سطح نمونه دیسکی وارد شد. به این ترتیب دانسیته نمونه تولیدی افزایش و به بیش از ۹۸ درصد دانسیته تئوری رسید. نمونه تولید شده به روش SHS با استفاده از میکروسکوپ الکترونی^۱ (SEM مدل XL3 ساخت (PHILIPS)، مجهز به EDS و میکروسکوپ نوری (مدل PIPHOT300 ساخت کمپانی (Nikon) مورد مطالعه ریزساختاری قرار گرفت. ترکیب محلول اچ مورد استفاده که به مدت ۵ ثانیه انجام شد عبارت بود از: (۴۵ mL H₂O - ۴۵ mL HCl - ۱۰ mL HF). مطالعات فازشناسی پودرها و نمونه تولیدی توسط دستگاه پراش پرتو ایکس Philips X'pert-MPD، مجهز به نرم افزار فازیابی انجام شد. برای اندازه گیری ضریب اصطکاک، آزمون پین روی دیسک بر روی محصول تولیدی به روش سنتز احتراقی انجام شد [۷]. زبری سطح نمونه‌ها در حدود ۲۰ μm بود. شرایط آزمون در جدول ۱ آمده است. همچنین آزمون ماکرو سختی و میکرو سختی انجام شد.

نتایج و بحث

برای نمونه Ti₃SiC₂ نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس (شکل ۳)، تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های مختلف (شکل ۴)، آنالیز EDS (شکل ۵) و تصاویر میکروسکوپ نوری در دو بزرگنمایی مختلف در شکل ۶ آمده است. همچنین فاز TiC روشن و SiC تیره رنگ همراه با فاز Ti₃SiC₂ تشکیل شده است. لازم به ذکر است با توجه به اینکه قطر پروب دستگاه آنالیز EDS حدود ۵ میکرومتر می باشد تشخیص دقیق فازهای مورد نظر امکان پذیر نیست و با توجه به تغییرات عناصر در محدوده نواحی مورد نظر و همچنین نتایج کار دیگر محققین این فازها مشخص شده اند. در تصاویر شکل های ۴ و ۶ فازهای SiC، TiC، Ti₃SiC₂ و تخلخلها نشان داده شده اند. نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپی نشان می دهند که توسط روش سنتز احتراقی تراکمی می توان ترکیب Ti₃SiC₂ تولید کرد، گرچه فازهایی مانند TiC و SiC را همراه با ترکیب Ti₃SiC₂ در محصول داریم.. همچنین امکان وجود ترکیبات دیگر مانند TiC، Ti₅Si₃ و ... مانند نتایج دیگر محققین (زانگ و لین هو) وجود دارد [۱، ۱۰ و ۱۱]. واکنشهای گرمازای TiC + C → Ti + C و Ti₃SiC₂ + Ti + C → 3Ti + Si + 2C بیشتر اتفاق می افتد. در

^۱ Scanning Electron Microscope

یازدهمین کنگره‌ی سالانه‌ی انجمن مهندسين متالورژی ایران

روش سنتز احتراقی برای تولید ترکیب Ti_3SiC_2 امکان ردیابی فاز آدیباتیک با نسبت درصد وزنی ۱۴ : ۵۲ : ۳۴ برای عناصر C، Si، Ti وجود دارد، که فرض می‌شود مخلوط یوتکتیک $SiC-Ti_3SiC_2-TiSi_2$ می‌باشد.

نمودار ضریب اصطکاک - مسافت طی شده (عمر سایشی) برای ترکیب Ti_3SiC_2 در بارهای مختلف و سرعت خطی $0.07 m/s$ و مسافت ۱۰۰۰ متر به دست آمد. با توجه به اینکه این ترکیب در بار ۲۰ کیلوگرم تغییرات ضریب اصطکاک زیادی نشان می‌دهد، این بار مبنا برای بیان ضریب اصطکاک بحرانی است. محدوده ضریب اصطکاک در جدول ۲ آمده است. با توجه به جدول ۲ ترکیب Ti_3SiC_2 ضریب اصطکاک کم در طی لغزش در مقابل پین فولادی خصوصاً در بارهای کم نشان می‌دهد. با مقایسه با نتایج دیگر محققین (ضریب اصطکاک کمتر از ۰/۱ در بارهای کمتر از ۱ کیلوگرم با پین الماس در آزمون پین روی دیسک) این نتایج تائید می‌شود [۱۱]. دلیل ضریب اصطکاک کم، ساختار لایه ای آن و همچنین تشکیل لایه اکسیدی روانکار روی سطح آن است [۱۱، ۱۲ و ۱۳]. با افزایش بار اعمالی در یک بار بحرانی ضریب اصطکاک افزایش می‌یابد، که می‌توان بار بحرانی برای انجام آزمون پین روی دیسک را به دست آورد [۱۲].

نتایج میکرو سختی و ماکرو سختی در جدول ۳ ارائه شده است و با نتایج کار گیلبرت (جدول ۴) همخوانی دارد [۱۰]. افزایش سختی ماده تحت سایش می‌تواند نفوذ مواد ساینده را محدود کرده و سرعت سایش را کاهش دهد. با توجه به سختی متوسط ترکیب Ti_3SiC_2 ، دلیل ضریب اصطکاک خیلی پایین در بارهای اعمالی کم به دلیل کاهش جدایش ذرات از سطح و تشکیل لایه اکسیدی پایدار بر روی سطح این ترکیب می‌باشد [۱۴].

نتیجه گیری

- ۱- توسط روش سنتز احتراقی تراکمی می‌توان ترکیب Ti_3SiC_2 تولید کرد، گر چه فازهایی مانند TiC و SiC را همراه با ترکیب Ti_3SiC_2 داریم.
- ۲- نتایج آزمون سایش پین روی دیسک برای نمونه Ti_3SiC_2 ، ضریب اصطکاک کم خصوصاً بارهای کم را نشان داد لذا این ترکیب می‌تواند در کاربردهای سایشی با تنش کم استفاده شود.
- ۳- این ترکیب می‌تواند در کاربردهای روانکاری با شرایط تنش کم و همچنین شرایط دمای محیط تا دمای نسبتاً بالا همانند یک روانکار جامد استفاده شود.

مراجع

- [۱]. Y. Khoptiar, I. Gotman, "Synthesis of dense Ti_3SiC_2 -based ceramics by thermal explosion under pressure", Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 47-53.
- [۲]. Linh H. Ho-Duc, Synthesis and Characterization of the Properties of Ti_3SiC_2/SiC and Ti_3SiC_2/TiC Composites, Materials Engineering, January 2002.
- [۳]. Songlan Yang et al, "Synthesis of single-phase Ti_3SiC_2 powder", Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 3147-3152.
- [۴]. Z. A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials By Self Combustion Method", Ceramic Bulletin, Vol. 67, No 2, 1988.
- [۵]. Alexander G. Merzanov and A.E.Sytshev, "About Self Propagating High Temperature Synthesis", 2001.
- [۶]. John J. Moor and H.G. Feng, "Combustion Synthesis of Advanced Materials", Part II. Classification, Applications And Modelling, progress in Materials Science, 1995, vol 39, PP. 275-316.
- [۷]. Barsoum, et al, Process for making a dense ceramic work piece, United States Patent, 1999.
- [۸]. Tamer El-Raghy et al, "Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti_3SiC_2 ", Wear 238 (2000) 125-130.
- [۹]. M.J. Neale and M.Gee, "Testing for industry", Professional Engineering Publishing limited uk, PP. 7-18, 2000.
- [۱۰]. J. F. LI et al, "Mechanical Properties of Polycrystalline Ti_3SiC_2 At Ambient And Elevated Temperatures", Acta mater. 49 (2001) 937-945.
- [۱۱]. Yi Zhang et al, " Ti_3SiC_2 -a self-lubricating ceramic", Materials Letters 55 (2002) 285-289.
- [۱۲]. Stachowiak, G.W., Batchelor, A., Engineering Tribology, 2000.
- [۱۳]. Pascale Rudolph et al, Physical chemistry of the femtosecond and nanosecond laser-material interaction with SiC and a SiC-TiC-TiB₂ composite ceramic compound, Applied Surface Science 208-209 (2003) 285-291.
- [۱۴]. Henderson, J.L., Bulloch, J.H., "Alloy Classification of Hardfacing Materials", Int. J. Pres. Vas. & Pipng, Vol. 47, PP. 127-158, 1991.

جدول (۱) شرایط آزمون پین روی دیسک.

سرعت خطی (m/s)	نیروی عمودی (kg)	رطوبت نسبی	محیط	دما	قطر پین	سختی پین	نوع پین
۰/۰۷	۲۸ و ۲۴، ۲۰	% ۳۵	خشک	۲۳ °C	۰/۵ cm	۸۲RC	فولاد رول برینگ

جدول (۲) ضریب اصطکاک به دست آمده در بارهای عمودی مختلف.

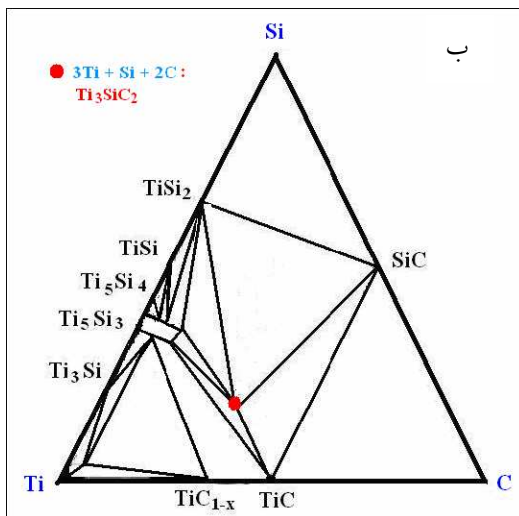
بار	۱ Kg	۴ Kg	۸ Kg	۱۲ Kg	۱۶ Kg	۲۰ Kg	۲۴ Kg	۲۸ Kg
Ti_3SiC_2	۰/۰۷-۰/۰۶	۰/۰۸-۰/۰۶	۰/۰۹-۰/۰۶	۰/۱-۰/۰۶	۰/۱۱-۰/۰۶	۰/۱۲-۰/۰۶	۰/۴۱-۰/۳	۰/۳۹-۰/۳۵

جدول (۳) سختی ترکیبات مختلف.

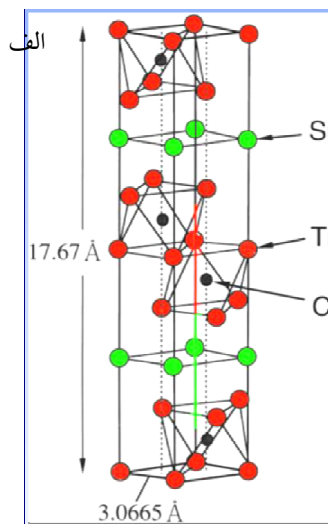
ویکرز	RA	نمونه
۷۱۰	۶۶	Ti ₃ SiC ₂

جدول (۴) خواص مکانیکی و فیزیکی ترکیب [۱۰].Ti₃SiC₂.

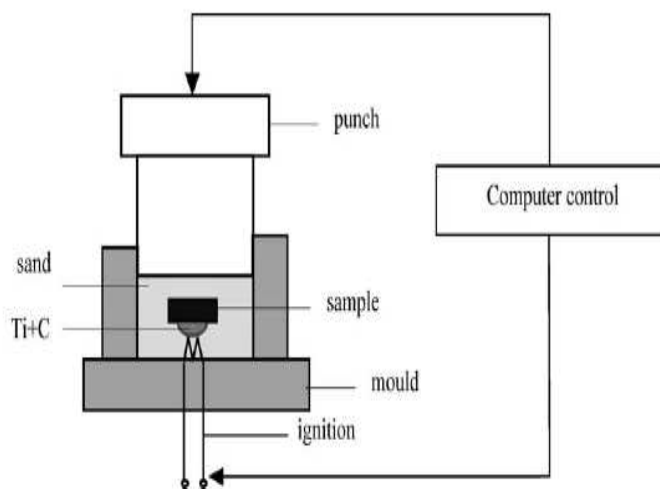
نقطه ذوب	بالاتر از ۳۰۰۰°C
پسیو شدن	بالاتر از ۹۰۰°C
چگالی	۴,۱g/cm ³
مدول الاستیسیته	۳۱۷,۹۵ ± ۸,۵ GPa
سختی ویکرز	۶۵ RA ≈ ۴/۶ ± ۰,۲ GPa



ب) مقطع عرضی دیاگرام سه تایی [۷].C-Ti-Si.

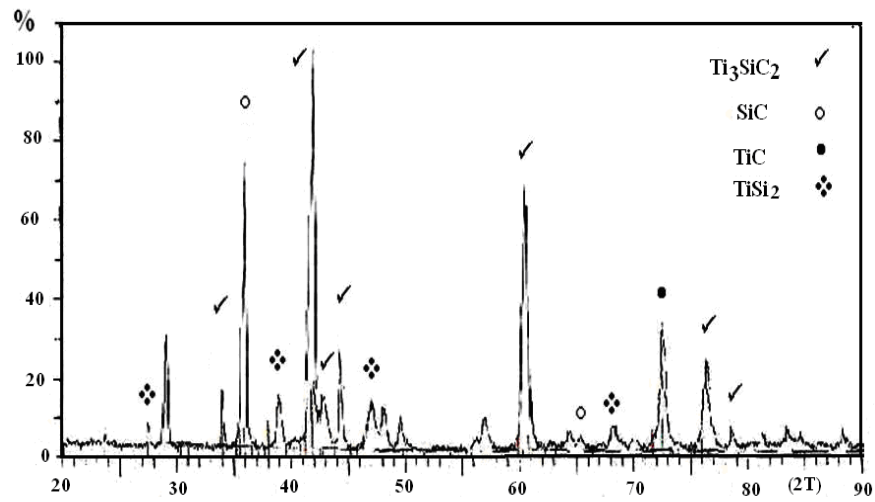


شکل (۱) الف) شبکه کریستالی Ti₃SiC₂

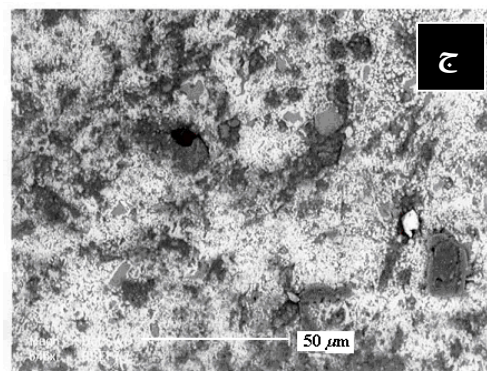
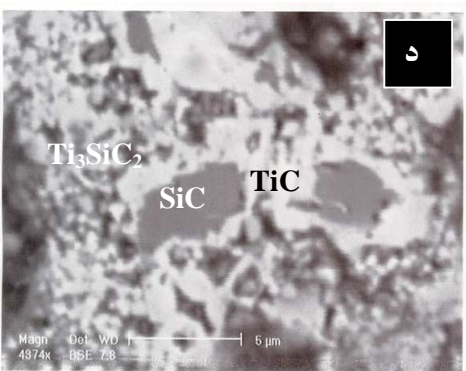
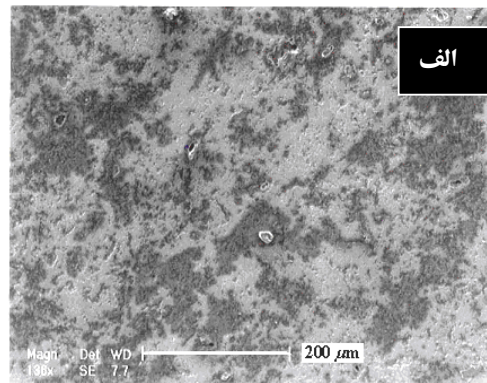
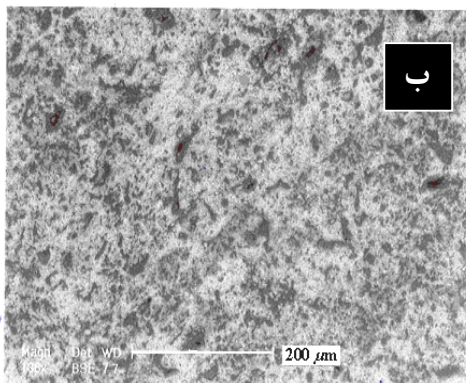


شکل (۲) شماتیک دستگاه سنتز احتراقی (شامل محفظه احتراقی، پرس اتوماتیک و تجهیزات جانبی).

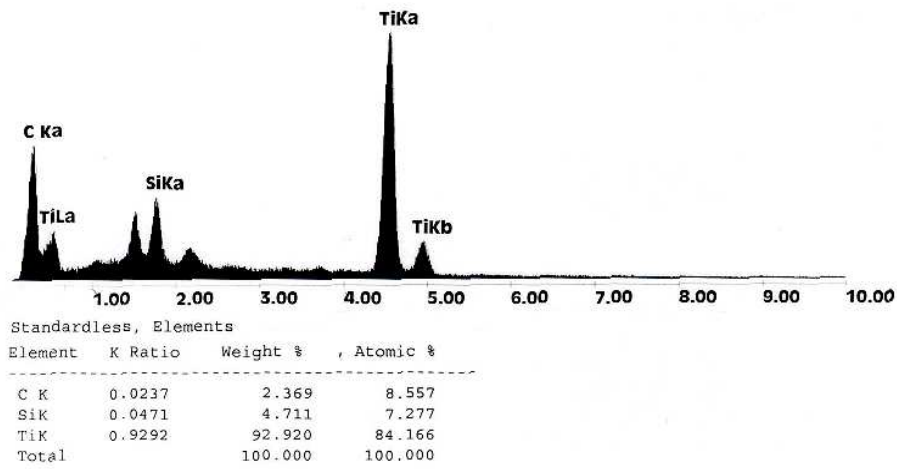
مقایسه خواص تریبولوژیکی ترکیبات ...



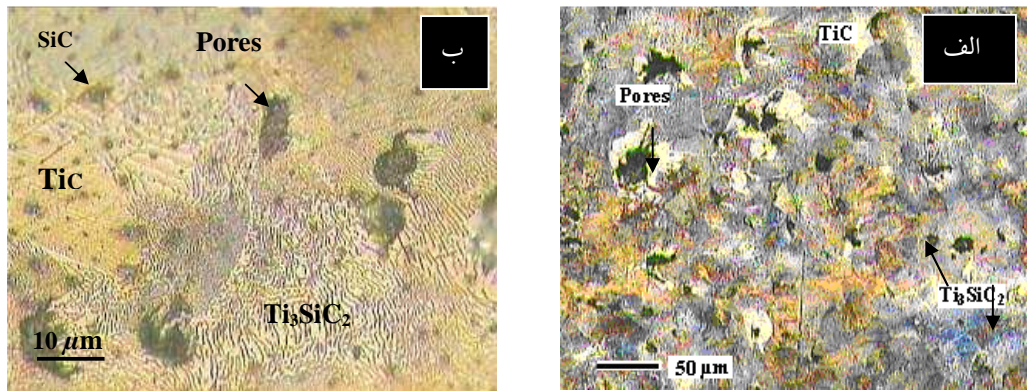
شکل (۳) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده به روش SHS.



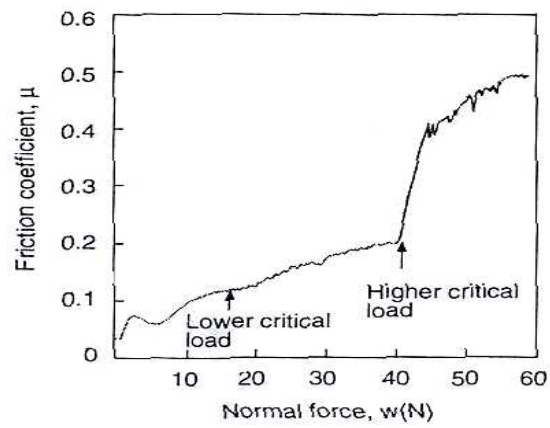
شکل (۴) تصاویر SEM ترکیب Ti_3SiC_2 به صورت BSE در بزرگنمایی های مختلف.



شکل (۵) آنالیز EDS ترکیب Ti_3SiC_2 .



شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ نوری ترکیب Ti_3SiC_2 در بزرگنمایی های مختلف.



شکل (۷) نمودار تغییرات نیروی اعمالی - ضریب اصطکاک.

Ti₃SiC₂ ternary compound as a solid lubricant

M. B. Rahaei¹, S. K. Sadrnezhad², M. Rahimpour³

Materials and Energy Research Center

Abstract:

The dry sliding behavior of dense Ti₃SiC₂ compound against steel was investigated on an oscillating pin on disc tester. For this purpose at first was fabricated Ti₃SiC₂ compound by Self Propagation High Temperature Synthesis connected with Pseudo Hot Isostatic Pressing (SHS/PHIP). The micro structure evaluate with use SEM and OM, also the final studies of distinguish constructed phases perform by X-Ray Diffraction (XRD). X-Ray Analysies shown that other phases like TiC, SiC and else exist in Ti₃SiC₂ sample. Wear test resultes shows that with attention to low friction coefficient (<0.12) in lower load of 200 N, this compound can use as solid lubricant in low load similar to the behavior of graphite, even in high temperature condition.

Keywords: Ti₃SiC₂, Combustion Synthesis, Wear, friction coefficient, solid lubricant

¹ Phd Student, Materials and Energy Research Center, Rahaei@merc.ac.ir

² Professor, Sharif Industrial University, Sadrnezh@sharif.edu

³