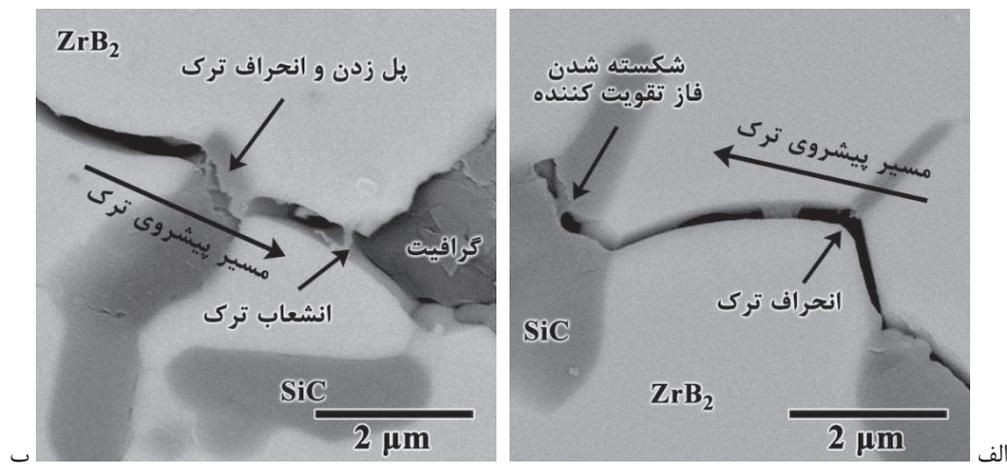


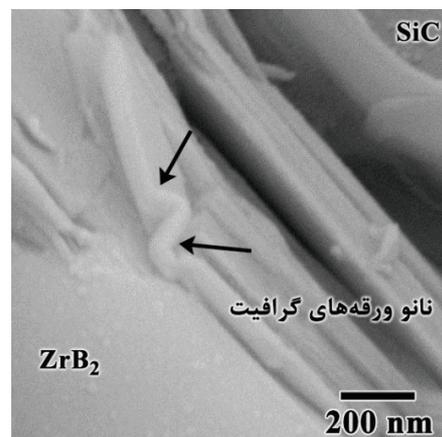


ناسازگاری خواص ترمومکانیکی فازهای مختلف موجود در فصل مشترک کامپوزیت به هنگام پیشروی ترک است. در واقع به دلیل وجود اختلاف در مقادیر ضرایب انبساط گرمایی و مدول‌های کشسان اجزای مختلف کامپوزیت (شامل مواد اولیه به کار رفته در مخلوط پودر و فازهای درجای جدید تشکیل شده به هنگام فرآیند تفجوشی کامپوزیت)، پدیدار شدن تنش‌های پسماند اجتناب ناپذیر است. در شکل ۸، بروز تنش‌های پسماند در اطراف نانو ورقه‌های گرافیت را می‌توان از روی طرح کرنش ایجاد شده در آنها تشخیص داد.

چقرمگی شکست نمونه‌های گرافیت‌دار را می‌توان به نسبت ظاهری بالای نانو ورقه‌های گرافیت و سستی پیوند میان لایه‌های آن با دیگر فازها نیز نسبت داد که شانس وقوع انحراف‌ها و انشعاب‌های ترک را افزایش می‌دهد. افزون بر موارد گفته شده، وقوع سازوکار بیرون زدن نانو ورقه‌های گرافیت نیز در سطح مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با ۵ درصد وزنی نانو گرافیت نمایان است (شکل ۸). رخ دادن این پدیده، نشان دهنده برهم‌کنش میان ترک‌ها با ریزساختار ماده به واسطه تنش‌های پسماند ناشی از



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرو رونده ویکرز در سطح پولیش شده نمونه‌های کامپوزیتی (الف) فاقد افزودنی نانو گرافیت و (ب) دارای ۷/۵ درصد وزنی افزودنی نانو گرافیت.



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع شکست نمونه کامپوزیتی دارای ۵ درصد وزنی افزودنی نانو گرافیت.



- and properties of ZrB₂-based ceramics," Journal of Materials Processing & Manufacturing Science, vol. 9, no. 2, pp. 156-170, 2000.
- [2] F. Monteverde, S. Guicciardi, A. Bellosi, "Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics," Materials Science and Engineering A, vol. 346, pp. 310-319, 2003.
- [3] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, D.T. Ellerby, "High-strength zirconium diboride-based ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 87, no. 6, pp. 1170-1172, 2004.
- [4] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, "A processing-microstructure correlation in ZrB₂-SiC composites hot-pressed under a load of 10 MPa," Universal Journal of Materials Science, vol. 3, no. 1, pp. 14-21, 2015.
- [5] S. Q. Guo, "Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: A review," Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, no. 6, pp. 995-1011, 2009.

۴ - نتیجه‌گیری

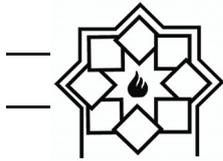
در این پژوهش، تأثیر مقدار افزودنی نانو ورقه‌های گرافیت بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای بررسی شد. در این راستا، کامپوزیت فاقد افزودنی گرافیت و کامپوزیت‌های تقویت شده با نانو ورقه‌های گرافیتی به میزان ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۷ دقیقه با فشار ۴۰ مگاپاسکال در شرایط خلاء ساخته شدند. با افزایش میزان افزودنی نانو گرافیت از ۰ تا ۱۰ درصد وزنی، به دلیل نرم بودن ذاتی این نانو ماده، سختی کامپوزیت از ۱۹/۵ گیگاپاسکال به ۱۲/۱ گیگاپاسکال کاهش یافت. با این وجود چقرمگی شکست از ۴/۳ مگاپاسکال جذر متر برای نمونه تقویت نشده تا ۸/۲ مگاپاسکال جذر متر برای کامپوزیت تقویت شده با ۷/۵ درصد وزنی نانو گرافیت ارتقا یافت که به فعال شدن سازوکارهای گوناگون چقرمه شدن در این کامپوزیت‌ها نسبت داده شد.

۵ - تقدیر و تشکر

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی طبق قرارداد شماره ۶۹۲۲ مورخ ۹۶/۴/۳ به انجام رسیده است.

مراجع

- [1] A. Bellosi, F. Monteverde, D.D. Fabbriche, C. Melandri, "Microstructure



- [11] D. Kalish, E.V. Clougherty, K. Kreder, "Strength, fracture mode, and thermal stress resistance of HfB₂ and ZrB₂," *Journal of the American society*, vol. 52, no. 1, pp. 30-36, 1969.
- [12] M. Shahedi Asl, Z. Ahmadi, S. Parvizi, Z. Balak, I. Farahbakhsh, "Contribution of SiC particle size and spark plasma sintering conditions on grain growth and hardness of TiB₂ composites," *Ceramics International*, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.121>, 2017.
- [13] Balbo, D. Sciti, "Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB₂-MoSi₂ ultra-high-temperature ceramics," *Materials Science and Engineering A*, vol. 475, p. 108-112, 2008.
- [14] W. M. Guo, G. J. Zhang, Y. M. Kan, P. L. Wang, "Oxidation of ZrB₂ powder in the temperature range of 650-800 C," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 471, pp. 502-506, 2009.
- [15] D. J. Chen, W. J. Li, X. H. Zhang, P. Hu, J.C. Han, C.Q. Hong, W.B. Han, "Microstructural feature and thermal shock behavior of hot-pressed ZrB₂-
- [6] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, B. Nayebi, "A fractographical approach to the sintering process in porous ZrB₂-B₄C binary composites," *Ceram. Int*, vol. 41, p. 379-387, 2015.
- [7] S. M. Zhu, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, "Enhanced densification and mechanical properties of ZrB₂-SiC processed by a preceramic polymer coating route," *Scripta Materialia*, vol. 59, p. 123-126, 2008.
- [8] S. Zhu, W. G. Farenholtz, G. E. Hilmas, Sh. C. Zhang, "Pressureless Sintering of Zirconium Diboride Using Boron Carbide and Carbon Additions," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 3660-3663, 2007.
- [9] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1347-1364, 2007.
- [10] F. Monteverde, "Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering," *Journal of alloys and compounds*, vol. 428, pp. 197-205, 2007.



- polycrystalline graphite: the role in mixed mode fracture," *Carbon*, vol. 37, pp. 1633-1639, 1999.
- [21] Rezaie, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, "Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 2735-2744, 2007.
- [22] S. Zhou, Z. Wang, W. Zhang, "Effect of graphite flake orientation on microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC-graphite composite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, p. 181-185, 2009.
- [23] ز. احمدی، م. جابری زمهریر، م. شاهدهی اصل، س. پرویزی، «تأثیر افزودنی نانو گرافیت بر رفتار چگالش کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه ای»، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، پذیرفته شده (۱۳۹۶).
- [24] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, R. Abedi Kondolaji, H. Nasiri, "Influence of graphite nano-flakes on densification and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂-SiC composite," *Ceramics International*, vol. 41, p. 5843-5851, 2015.
- SiC-ZrO₂ composite," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 116, pp. 348-352, 2009.
- [16] S. Y. Du, L. Xu, X. H. Zhang, P. Hu, W.B. Han, "Effect of sintering temperature and holding time on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiCw composites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 116, pp. 76-80, 2009.
- [17] F. Y. Yang, X. H. Zhang, J. C. Han, S. Y. Du, "Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ceramic matrix composites," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 2925-2927, 2008.
- [18] X. Zhang, Z. Wang, X. Sun, W. Han, C. Hong, "Effect of graphite flake on the mechanical properties of hot pressed ZrB₂-SiC ceramics," *Materials Letters*, vol. 62, p. 4360-4362, 2008.
- [19] R. Barea, M. Belmonte, I. Osendi, P. Miranzo, "Thermal conductivity of Al₂O₃/SiC platelet composites," *Journal of European Ceramic Society*, vol. 23, pp. 1773-1778, 2003.
- [20] M. Li, M. Tsujimura, M. Sakai, "Crack-face grain interlocking/bridging of a

مطالعه سنتز سرمتهای پر استحکام (TiW)C/CN-Ni و تأثیر کاربیدهای ثانویه بر ریزساختار و خواص مکانیکی

سید مهدی رفیعیانی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گلپایگان، اصفهان، ایران

rafiaei@gut.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش ابتدا پودرهای متشکل از $TiO_2.WO_3$ و C را مخلوط و پس از آسیاب شدن با گلوله‌های کاربید تنگستن، فرآیند احیا بصورت جداگانه تحت خلا و در مجاورت N_2 انجام پذیرفت. پس از مخلوط پودر با Ni و کاربیدهای ثانویه، سرمتهایی با پایه Ni $(Ti_{0.93}W_{0.07})C/C_{0.7}N_{0.3}-20$ طی عملیات تف جوشی در $1510^\circ C$ درجه سانتیگراد فرآوری گردیدند. برای ارزیابی و مطالعه مواد سنتز شده از آنالیزگر پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM)، آنالیزگر کمی سنج عنصری (EDS)، میکروسکوپ عبوری روبشی (STEM) و سختی سنج مورد استفاده قرار گرفت. با بررسی ساختارهای میکروسکوپی متشکل از هسته/لا به اطراف، مشاهده شد که اضافه شدن کاربید ثانویه و همچنین بکارگیری N_2 در مرحله احیا تأثیر قابل توجهی در اندازه ذرات ریزساختار سرمت دارد. با اضافه شدن N_2 اندازه ذرات ساختار میکروسکوپی سرمتهای $(Ti_{0.93}W_{0.07})C$ به میزان حدوداً ۳ میکرومتر کاهش پیدا نمود. در این تحقیق نشان داده شد که با افزایش کاربید مولیبیدن از ۲ به ۸ درصد میزان هر دو عنصر W و Mo در ناحیه هسته ذرات کاهش می‌یابد. درصدهای وزنی W و Mo به ترتیب از ۰/۱۲۰ به ۵۰/۱۹ و ۱۴/۰ به ۰/۸۰ تغییر یافتند. همچنین در لا به اطراف هسته، درصد وزنی Mo از ۶۷/۴ به ۴۳/۱۱ افزایش قابل توجهی پیدا نمود. علاوه بر این، با افزایش تنها ۲ درصد کاربید مولیبیدن، سختی این ماده مرکب بصورت چشمگیری افزایش یافت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ اسفند ۱۳۹۶

پذیرش: ۶ خرداد ۱۳۹۷

کلید واژه:

سرمت، کاربید ثانویه، ریز ساختار، خواص مکانیکی.

۱- مقدمه

بودن، اهمیت مواد مرکب سرمتهای بسیار بیش از گذشته احساس می‌گردد. استفاده از این مواد پیشرفته در کلاهک سر موشک‌ها، خودروهای ضد گلوله، ابزار برش، محیط‌های خورنده و تراش فلزات سخت از جمله کاربردهایی هستند که سرمتهای را در زمره مواد استراتژیک و مهم قرار داده‌اند

در طی سال‌های اخیر به علت نیاز روز افزون به قطعاتی با خواص سختی و استحکام بسیار بالا، مقاومت مناسب در برابر شوک‌های حرارتی، خواص ضد سایشی و ضد ضربه



عاری از N_2 باشد تغییراتی شدید در سایز دانه‌های ریز ساختار و خواص نهایی سرمت تولید شده بوجود می‌آورد. مروری بر تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که ترکیبات کاربیدی و کربونایترایدی دارای خواص مکانیکی بسیار متمایزی می‌باشند؛ لذا مطالعات وسیعی بر این مواد و شبیه‌سازی آنها صورت گرفته است [۶-۷]. اما متاسفانه با توجه به مطالعات وسیعی که در این رابطه انجام گرفت مشخص گردید که در سرمتهایی با پایه TiC و با حضور کاربیدهای ثانویه، اثر N_2 کمتر مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است. لذا با توجه به تاریخچه مذکور، در این کار تحقیقاتی اثر N_2 و همچنین اضافه شدن Mo_2C بر ریزساختار و خواص مکانیکی سرمتهای پر استحکام $(Ti,W)C/CN-Ni$ مورد پژوهش و ارزیابی قرار گرفته است. نمونه‌های سرمت مورد نظر با استفاده از روش آسیاب مکانیکی، فرآیند احیا و سپس تفجوشی فرآوری گردیدند. در این روش ابتدا پودر مواد اولیه توسط آسیاب مکانیکی به خوبی مخلوط و سپس در فرآیند احیا C جانشین O_2 موجود در ترکیبات می‌گردد. در نهایت نیز فرآیند تفجوشی برای ذوب زمینه فلزی و تولید سرمت انجام می‌گردد. در مرحله بعد نیز اثر N_2 بر روی ساختار میکروسکوپی سرمتهای با پایه TiC مورد تحقیق و تفحص قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- آماده سازی نمونه‌ها

در این تحقیق ابتدا مواد اولیه شامل پودرهای TiO_2 ، WO_3 ، C و Ni که به ترتیب دارای اندازه ذرات ۴۵، ۲۰، ۷/۱ و ۲/۴ میکرومتر و خلوص ۹۹ درصد بودند از شرکت سیگما آلدریج

[۱-۲]. شایان ذکر است که اخیراً استفاده از سرمتهای برای ساخت آند مورد نیاز در سلول‌های سوخت گزارش شده است که این امر به خوبی پتانسیل بالای این مواد مرکب در طیف بسیار وسیعی از صنایع مختلف را نشان می‌دهد [۳]. از طرف دیگر فرآوری این مواد مرکب که در ساخت آنها از مواد سرامیکی سخت و همچنین مواد فلزی انعطاف‌پذیر استفاده می‌گردد به لحاظ دانش فنی و همچنین تجهیزات مورد نیاز به سرمایه‌گذاری بزرگی احتیاج دارد و بهمین جهت در طی سال‌های گذشته تنها کشورهای معدودی از جهان به‌عنوان تولید کنندگان این محصولات استراتژیک در جهان مطرح بوده‌اند. از فلزاتی که ترکیبات کاربیدی و کربونایترایدی آنها به‌عنوان پایه این نوع از مواد مورد توجه دانشمندان و پژوهشگران بوده‌اند فلزات Ti و W می‌باشند [۴]. این دو فلز با توجه به میل ترکیبی بسیار بالایی که نسبت به C و N_2 از خود نشان می‌دهند جایگاه والایی را در صنعت ساخت این مواد پیشرفته کسب نموده‌اند. در حقیقت ترکیبات $(Ti,W)C$ و $(Ti,W)CN$ می‌توانند با فلزاتی چون Ni یا Co که خواص ترکندگی مطلوبی از خود نشان می‌دهند مخلوط و یک ماده کامپوزیتی را بوجود بیاورند [۵]. همچنین با اضافه نمودن کاربیدهای ثانویه به ترکیب مذکور می‌توان خواص مکانیکی بسیار مطلوب و ایده آلی را برای این مواد رقم زد. حال طبق تحقیقات پیشین اندازه دانه‌های ریز ساختار و همچنین خواص مکانیکی تشکیل شده از مواد $(Ti,W)C$ در مقایسه با ترکیبات $(Ti,W)CN$ بسیار متفاوت می‌باشد. به بیان دیگر زمانی که مخلوط مواد TiO_2 و WO_3 و همچنین گرافیت تحت فرآیند احیا قرار می‌گیرند نوع اتمسفر کوره اعم از اینکه این اتمسفر حاوی N_2 یا



سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به یک آنالیزور کمیت سنج عنصری (EDS) و میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی (STEM) بررسی شد. همچنین به منظور اندازه‌گیری سختی سرمته‌ها یک دستگاه سختی سنج ویکرز با اعمال بار ۳۰ کیلوگرم به خدمت گرفته شد. لازم به توضیح است که چقرمگی شکست این سرمته‌ها با استفاده از معادلاتی که توسط شتی و همکارانش ارائه شده‌است محاسبه گردید [۸]. مطابق با رابطه شتی، چقرمگی شکست از رابطه $KIC = \beta(HW)^{1/2}$ به دست می‌آید که در این رابطه β عددی ثابت و برابر ۰.۸۸۹/۰ می‌باشد. همچنین H (GPa) و W (Mpa) به ترتیب نمایانگر سختی و تابعی از جنس تنش می‌باشند که برحسب مقادیر هندسی اثر بجا مانده از فرورونده بر سطح مورد نظر محاسبه می‌گردند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون پراش با استفاده از اشعه ایکس

در شکل ۱ نتایج آزمون پراش اشعه X برای ترکیب $(Ti_{0.93}W_{0.07})CN$ نشان داده شده است. مطابق با این تصویر دیده می‌شود که پیک‌های تشکیل شده دقیقاً منطبق با الگوی پراش با شماره ۰۴۲-۱۴۸۹ می‌باشد که این امر مؤید تشکیل یک محلول جامد کامل $(Ti_{0.93}W_{0.07})CN$ بدون شکل‌گیری هر گونه فاز دیگر و بدون ناخالصی است. همچنین واضح است که به دلیل آنکه مقدار عنصر W در محلول جامد مذکور بسیار کم است، انحراف پیک‌های حاصل نسبت به الگوی ارائه شده بسیار ناچیز می‌باشد. با

خریداری گردید. ذرات TiO_2 ، WO_3 و C توسط یک آسیاب مکانیکی پرانرژی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه و در یک دوره زمانی ۲۰ ساعته به خوبی با یکدیگر مخلوط شدند. لازم به ذکر است در این فرآیند جهت خرد و مخلوط شدن ذرات پودر مصرفی از گلوله‌های کاربید تنگستن با قطر ۷ میلی‌متر و با نسبت وزنی گلوله به پودر معادل ۴۰ به ۱ استفاده گردید. ضمناً در این تحقیق محفظه‌هایی که مخلوط پودر و گلوله‌های مذکور در آن قرار گرفتند دارای جنس کاربید تنگستن بودند. بمنظور تولید ترکیبات $(TiW)C$ و $(TiW)CN$ به ترتیب از عملیات حرارتی احیا در خلا و در حضور اتمسفر حاوی N_2 با فشار مشخص در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد استفاده گردید. پودر سرمته نهایی با مخلوط کردن پودر محلول جامد با Mo_2C و پودر Ni تشکیل می‌گردد. این مخلوط در استوانه‌های حاوی استون ریخته شده و با استفاده از یک آسیاب افقی و به کمک گلوله‌های فولادی به مدت ۲۴ ساعت آسیاب شد. در ادامه مخلوط حاصل به کمک یک آون به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس نمونه‌های دیسکی شکلی از این پودر با قطر ۱ سانتی‌متر و تحت فشار ۱۲۵ مگاپاسکال توسط یک دستگاه پرس هیدرولیک آماده و تحت عملیات تف جوشی قرار گرفتند. به منظور آماده‌سازی نهایی نمونه‌ها، از فرآیندهای سنگ زنی، سنباده زنی و پولیش استفاده گردید.

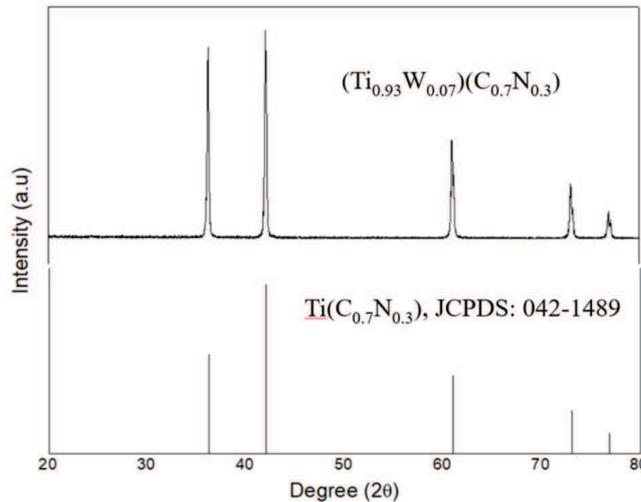
۲-۲- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

در مقاله حاضر ساختار کریستالوگرافی پودرهای فرآوری شده با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (X-Ray) با تابش $Cu-K\alpha$ و با طول موجی معادل 1.5418 \AA آنگستروم مورد مطالعه قرار گرفتند. سپس ساختار میکروسکوپی سرمته‌های



با استفاده از میکروسکوپ SEM انجام گرفت نشان داده شده است که اندازه پودر در محدوده ۳۰۰-۱۵۰ نانومتر است که این نتیجه به آنچه از آزمون پراش اشعه ایکس به دست آمد نسبتاً نزدیک می باشد [۹].

استفاده از رابطه شیرر، $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ ، که در آن λ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه پراش و β عرض پیک در نصف ارتفاع می باشد اندازه متوسط بلورکها (D) برابر ۹۵ نانومتر محاسبه گردید. در مطالعه دیگری که بصورت جداگانه و

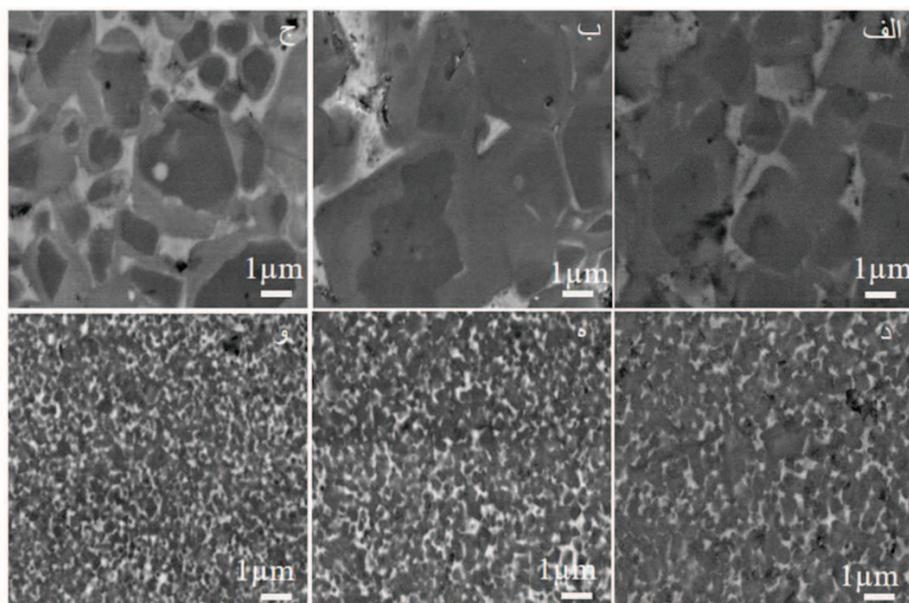


شکل ۱- طیف های XRD مربوط به ترکیبات $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})$ و $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ (JCPDS: 042-1489)

سانتیگراد بیش از $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ می باشد [۱۰]. این مهم به خاطر میل زیاد همنشینی میان Ti ، C و N_2 در سیستم می باشد [۱۲]. هر چقدر پایداری فاز کاربرد بالاتر باشد میزان انحلال و پس از آن درشت شدن فاز $Ti(C_{0.3}N_{0.7})$ کندتر و با تاخیر همراه خواهد بود. مقایسه قسمت های (الف) و (د) از شکل ۲ نشان می دهد که حضور N_2 بطور مؤثری اندازه دانه را از $6/3$ میکرومتر به $7/0$ میکرومتر کاهش می دهد. همچنین مطابق با تصاویر مربوط به شکل ۲ (الف)، (ب) و (ج)، کاهش قابل توجهی از اندازه ذرات در اثر افزوده شدن ۲ و ۸ درصد کاربرد مولیبیدن دیده می شود. در مقابل دیده می شود که اثر افزودن این کاربرد بر سایز دانه ها در سرمتهای کربونایترایدی بسیار ضعیف و جزئی می باشد.

۳-۲- بررسی ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ SEM

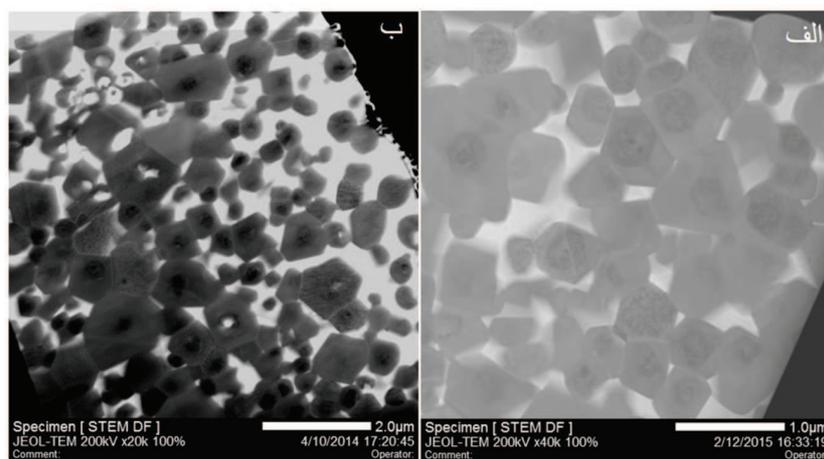
شکل ۲ ریزساختارهای مربوط به سرمتهای $(TiW)C-Ni$ و $(TiW)CN-Ni$ را پس از اضافه شدن مقادیر مختلفی از Mo_2C نشان می دهد. نکته بسیار واضح و مشخصی که در این شکل دیده می شود آن است که نرخ رشد ذرات $Ti(C_{1-x}N_x)$ بسیار کندتر از ذرات TiC است که این امر به دلیل این واقعیت است که N_2 اثر تثبیت کنندگی اثبات شده ای بر روی فاز TiC دارد [۱۰-۱۱]. این همان انرژی آزاد گیبس برای تشکیل $Ti(C_{1-x}N_x)$ است که با افزایش میزان N_2 ، کاهش می یابد. همچنین محاسبات ترمودینامیکی نشان می دهند که میزان پایداری $Ti(C_{0.5}N_{0.5})$ و $Ti(C_{0.3}N_{0.7})$ در دمای ۱۵۰۰ درجه



شکل ۲- تصاویر SEM: الف) $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-20Ni$ ، ب) $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-2Mo_2C-20Ni$ ، ج) $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-8Mo_2C-20Ni$ ، د) $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})-20Ni$ ، ه) $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})-2Mo_2C-20Ni$ ، و) $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})-8Mo_2C-20Ni$

به سرمتهای $(Ti_{0.93}W_{0.07})CN_{0.3}-2Mo_2C-20Ni$ و $(Ti_{0.93}W_{0.07})CN_{0.3}-8Mo_2C-20Ni$ در شکل ۳ نمایش داده شده است. در این تصاویر دیده می‌شود که افزایش مقادیر کاربید مولیبدن منجر به کاهش اندازه دانه‌ها از حدود ۵۵/۰ به کمتر از ۵/۰ میکرومتر می‌گردد.

سرمتهایی که تحت فشار N_2 فرآوری شده‌اند دارای دانه‌هایی بسیار کوچک می‌باشند بطوری‌که میکروسکوپ‌های SEM قادر به ارائه واضح دانه‌های موجود در ریزساختار نمی‌باشد. لذا برای بررسی دقیق تر و واضح تر، تکنیک STEM به خدمت گرفته شد. تصاویر STEM مربوط



شکل ۳- تصاویر STEM مربوط به سرمتهای الف) $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})-2Mo_2C-20Ni$ و ب) $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})-8Mo_2C-20Ni$



۶ طیف مربوط به آزمون EDS در لایه اطراف هسته نمونه‌های مذکور مشاهده می‌گردد. بوضوح دیده می‌شود که درصد عنصر Mo در این لایه به مراتب بیش از هسته می‌باشد. همچنین با افزایش میزان کاربرد ثانویه دیده می‌شود که درصد وزنی Mo از $67/4$ به $43/11$ افزایش قابل توجهی یافته‌است. همچنین همانطور که قبلاً نیز به آن اشاره شد با افزایش مقدار Mo_2C میزان عنصر W در این لایه کاهش یافته‌است.

۳-۳- خواص مکانیکی

سختی این نمونه‌ها با استفاده از روش ویکرز اندازه‌گیری شده و چقرمگی آنها توسط معادله شتی محاسبه گردید (شکل ۷). لازم به توضیح است که برای اطمینان از مقادیر به‌دست‌آمده، آزمون سختی سنجی بر روی سه نمونه مشابهی که تحت شرایط مورد نظر فرآوری شده‌بودند انجام گرفت. تحقیقات قبلی نشان می‌دهند که افزودن Mo_2C باعث بهبود ترشوندگی کاربردهایی چون TiC و $Ti(CN)$ در فاز Ni می‌گردد که این امر متعاقباً منجر به یکنواخت‌تر شدن ساختار و افزایش خواص مکانیکی می‌گردد [۱۳-۱۶]. مشاهده می‌گردد که سختی نمونه‌های حاوی $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})$ که با CN نشان داده شده‌اند، با افزایش مقدار Mo_2C از $7/12$ به $9/13$ گیگاپاسکال افزایش می‌یابد. این بهبود خواص مکانیکی با خاصیت ریزدانه‌کنندگی این کاربرد ثانویه تناسب دارد. همچنین در این کار پژوهشی سختی نمونه‌های حاوی $(Ti_{0.93}W_{0.07})C$ که اختصاراً با حرف C نمایش داده شده‌اند برابر با $3/9$ گیگاپاسکال اندازه‌گیری گردید که با افزودن ۲، ۵ و ۸ درصد از Mo_2C این مقدار از سختی به ترتیب تا $7/12$ ، $9/12$ و

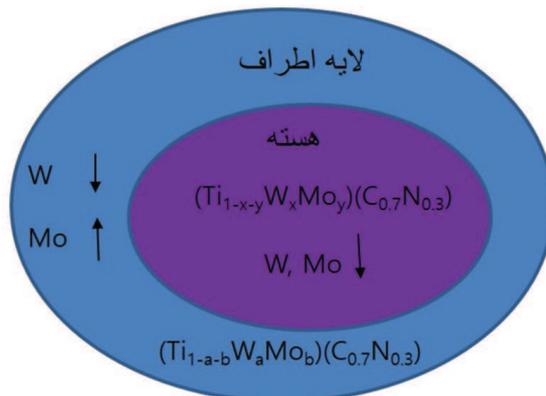
از طرف دیگر این تصاویر نشان می‌دهند که دانه‌های بوجود آمده در این سرمته‌ها از هسته و لایه دورتادور هسته تشکیل شده‌اند. کنتراست و اختلاف رنگ موجود در ساختار هسته و لایه مذکور نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی آنها متفاوت هستند. به‌منظور دستیابی به درک بهتری از انحلال و رسوب کاربردها، مقدار عناصر W و Mo در هسته و لایه اطراف آن توسط طیف سنجی عناصر با استفاده از پراش اشعه ایکس (EDS) اندازه‌گیری شد. مطابق با شکل ۴ دیده می‌شود که در سرمته $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-Mo_2C-20 Ni$ با افزایش مقدار کاربرد ثانویه Mo_2C ، میزان هر دو عنصر W و Mo در هسته کاهش می‌یابد. بعلاوه، غلظت عنصر W در لایه اطراف هسته کم می‌شود در حالی که غلظت عنصر Mo با افزایش قابل ذکری مواجه می‌باشد. این در حالیست که غلظت هر دو عنصر مذکور در فاز Ni افزایش می‌یابد. افزایش درصد این دو عنصر در Ni در نتیجه انحلال Mo_2C و WC در مذاب با دمای بالا می‌باشد. بنابراین میزان W در لایه اطراف هسته کاهش و درصد Mo افزایش می‌یابد. در شکل ۵ طیف مربوط به آزمون EDS نمونه‌های $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-2Mo_2C-20Ni$ و $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-8Mo_2C-20Ni$ در هسته دیده می‌شود. مشابه با آنچه در شکل ۴ نیز نمایش داده شد میزان عنصر Mo در هسته بسیار اندک می‌باشد. مطابق با جداول موجود در شکل ۵، با افزایش درصد Mo_2C از ۲ به ۸ درصد، درصدهای وزنی W و Mo به ترتیب از $0/20$ به $50/19$ و $14/0$ به $0/8$ تغییر یافته‌اند. ناچیز بودن عنصر Mo به دلیل هم‌نشینی^۱ ضعیف W و Mo با N_2 می‌باشد. در شکل

¹ affinity

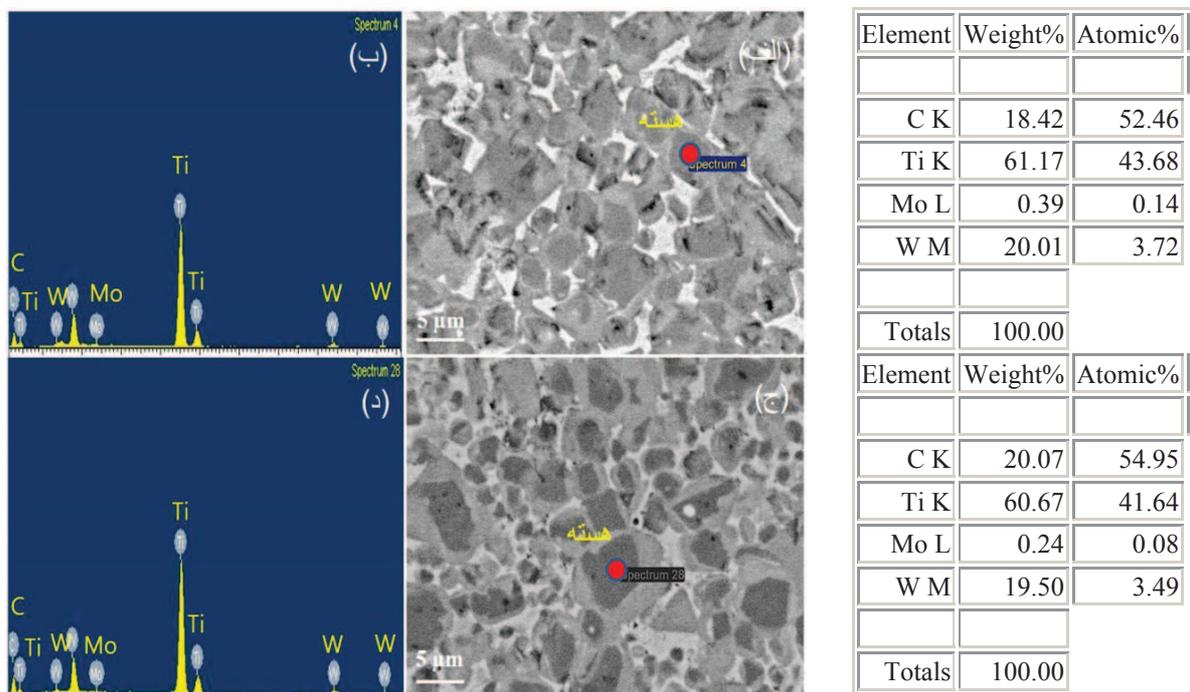


میزان چقرمگی کاهش پیدا نمود. به بیان دیگر واضح است که با افزایش میزان کاربید ثانویه و افزایش سختی، میزان شکنندگی این سرامت‌ها افزایش و تحمل تغییر فرم پلاستیک در این مواد کاهش می‌یابد.

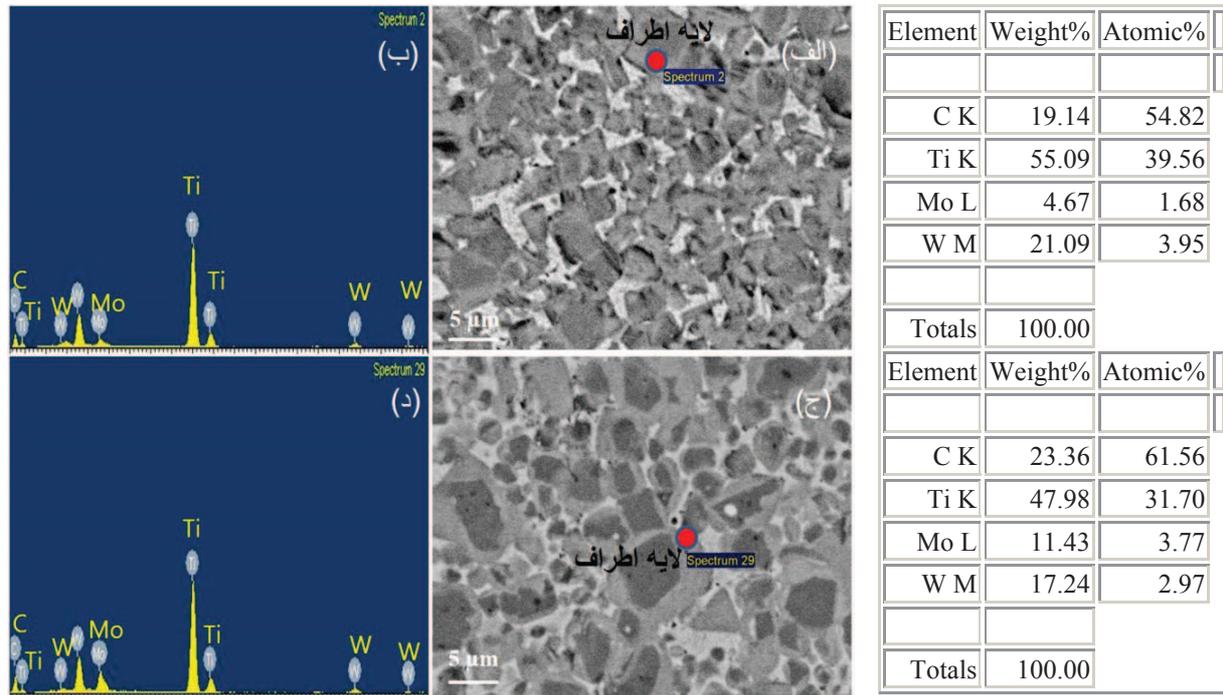
۹۵/۱۲ گیگاپاسکال افزایش یافت. روشن است که حتی برای سرامت‌های عاری از N_2 ، با افزایش درصد کاربید ثانویه سختی بهبود می‌یابد اگر چه این بهبود به اندازه زمانی نیست که N_2 باعث ریز کردن مؤثر دانه‌ها گردد. علاوه بر این همانطور که انتظار هم می‌رفت با افزودن کاربید ثانویه



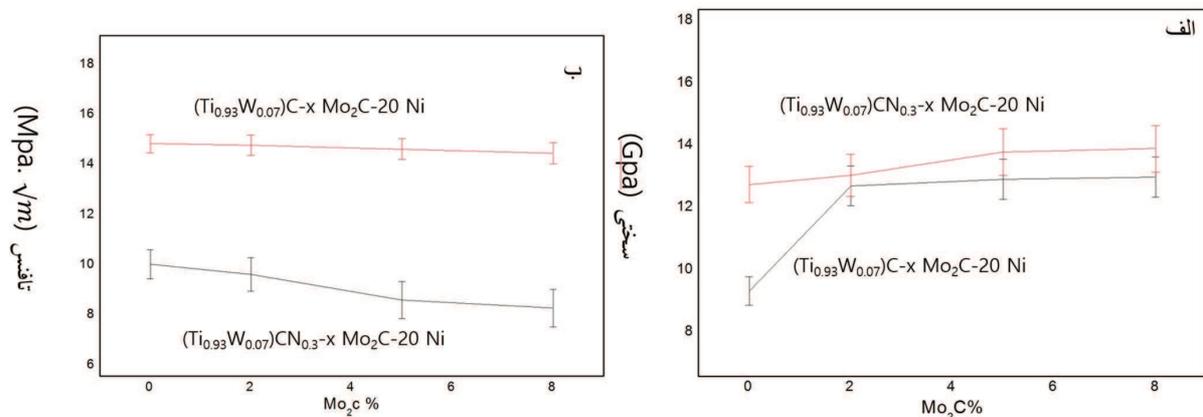
شکل ۴- نمایی از ذرات با شکل هسته/لایه اطراف و تغییر عناصر آلیاژی در اثر افزایش Mo_2C .



شکل ۵- تصاویر SEM و EDS هسته در: $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-2Mo_2C-20Ni$ (الف) و (ب) و $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-8Mo_2C-20Ni$ (ج) و (د)



شکل ۶- تصاویر SEM و EDS لایه اطراف در: $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-2Mo_2C-20Ni$ (الف) و (ب) و $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-8Mo_2C-20Ni$ (ج) و (د)



شکل ۷- خواص سختی و چقرمگی سرمتهای در اثر افزایش میزان Mo_2C .

نهایتاً انجام فرآیند تف جوشی، سرمتهای مورد نظر سنتز شد. در این تحقیق مشخص گردید:
 - سرمتهای $(Ti_{0.93}W_{0.07})C/CN_{0.3}-Mo_2C-20Ni$ دارای ساختاری متشکل از هسته و لایه پیرامون آن می باشد.

۴- نتیجه گیری

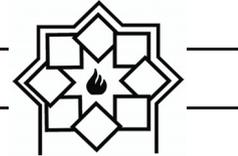
در این پژوهش ابتدا شرایط بهینه تولید پودر محلولهای جامد $(TiW)/C/(TiW)CN$ استحصال گردید. سپس با مخلوط کردن این مواد با پودر Ni و همچنین Mo_2C



- International, Vol. 43, pp. 368-375, 2017.
- [5] V. Verma, B.V.M. Kumar, "Processing of TiCN-WC-Ni/Co Cermets via Conventional and Spark Plasma Sintering Technique", *Trans Indian Inst Met*, Vol 70, pp. 843-853, 2017.
- [6] H. Kwon, W. Kim, and J. Kim, "Stability Domains of NbC and Nb(CN) During Carbothermal Reduction of Niobium Oxide", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 98, pp. 315-319, 2015.
- [7] T. Yanga, L. Nia, Q. Zheng, J. Xiong, "Cutting wear, microstructure and mechanical properties of (Ti_{0.5}W_{0.5})C based cermet inserts containing Mo₂C", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 68, pp.151-158, 2017.
- [8] D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer. "Indentation fracture of WC-Co cermets", *Journal of Materials Science*, Vol. 20, pp. 1873-1882, 1985.
- [9] J. Kim, S. Kang, "Microstructure evolution and mechanical properties of (Ti_{0.93}W_{0.07})C-xWC-20Ni cermets", *Materials Science and Engineering*, Vol A 528, pp. 3090-3095, 2011.
- [10] H. Hosokawa, K. Shimojima, A. Matsumoto, K. Kato and H. Matsubara, "Wettability of Ni/(Ti_xMe_{1-x})(CuNv) system (Me = Mo, W)", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 33, pp.1-5, 2012.
- [11] I.J. Jung, S.A. Kang, "Study of the characteristics of Ti(CN) solid solutions", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 87-90, 2000.
- [12] S. Kang, "Stability of nitrogen in Ti(CN) solid solutions for cermet applications", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 40, pp. 139-142, 1997.
- [13] N. M. Parikh and J. M. Humenik, "Cermets: II, Wettability and microstructure studies in liquid-phase sintering", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 40, pp. 315-320, 1957.
- [14] H. Doi, "Advanced TiC and TiC-TiN - بدلیل هم‌نشینی ضعیفی که W و Mo با N₂ دارند پایداری (TiW)CN کمتر از (TiWMo)CN است.
- حضور N₂ باعث افزایش پایداری و متعاقباً کاهش اندازه دانه می‌گردد.
- درصد عنصر Mo در لایه اطراف هسته به مراتب بیش از هسته می‌باشد. همچنین با افزایش میزان کاربرد ثانویه میزان Mo موجود در این لایه افزایش می‌یابد. بعلاوه با افزایش مقدار Mo₂C میزان عنصر W در لایه اطراف هسته کاهش می‌یابد.
- هر دو پارامتر استفاده از N₂ در طی فرآیند احیا و همچنین افزودن کاربرد ثانویه منجر به افزایش سختی این سرامت‌ها می‌گردند.

مراجع

- [1] W. Zhai, Y. Gao, L. Sun, Y. Xiao, L. He and Y. Wang, "Effect of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of Cr₃C₂-20 wt. % Ni cermet Materials at High Temperatures", Vol. 34, pp. 272-278, 2017.
- [2] B. Lopez Ezquerro, R. Gonzalez Ojeda, I. Iparraguirre, N. Rodriguez, J.M. Sanchez-Moreno, "Presintering of TiCN-TiC-WC-Cr₃C₂-Ni cermets under N₂-H₂ atmospheres", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 62, pp. 21-28, 2017.
- [3] K. Miyazaki, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, "Development of NieBa(Zr,Y)O₃ cermet anodes for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 365, pp.148-154, 2017.
- [4] V. Verma, B.V.M. Kumar, "Tribological characteristics of conventionally sintered TiCN-WC-Ni/Co cermets against cemented carbide", *Ceramics*



- based cermets", 2nd International Conference and Science in Hard Materials England. Adam Hilger Ltd, pp. 489-491, 1984.
- [15] N. Liu, Y. Xu, Z. Li, M. Chen, G. Li and L. Zhang, "Influence of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets with nano-TiN modifications", Ceramic International, Vol. 29, pp. 919-925, 2003.
- [16] S. M. Rafiaei, J. H. Kim and S. Kang, "Effect of nitrogen and secondary carbide on the microstructure and properties of $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-Ni$ cermets", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 44, pp. 123-128, 2014.