

اثر افزودن کاربید تانتالیم بر تراکم‌پذیری کامپوزیت زمینه کاربید هافنیم

نوع مقاله: علمی پژوهشی

بهروز شاه‌بهرامی*، ناصر احسانی، علی‌اکبر محمدزاده

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

* b.shahbahrani@mut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۰ تیر ۱۴۰۲

پذیرش: ۱ مهر ۱۴۰۲

صفحه ۵۲ تا صفحه ۶۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

کاربید تانتالیم، کاربید هافنیم،

تف‌جوشی بدون فشار، محلول

جامد.

20.1001.1.23222352.1401.12.0.5.8

:DOR کد

۱- مقدمه

استفاده از سرامیک‌های فوق دما بالا^۱ (UHTCs) به دلیل برخورداری از ویژگی‌هایی مانند نقطه ذوب و سختی بالا، مدول الاستیسیته بالا، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، مقاومت به سایش مناسب و مقاومت در برابر اکسیداسیون و

مواد شیمیایی جهت کاربرد در صنعت هوا فضا مورد توجه است [۱، ۲]. مشخص شده است که کاربیدهای هافنیم و تانتالیم (HfC, TaC)، پتانسیل قابل ملاحظه‌ای به عنوان ماده مقاوم به سایش در پیشرانها دارند. مقاومت به سایش و مقاومت به اکسیداسیون بهتر در دماهای بالا، نقطه ذوب بیش

^۱ Ultra high temperature ceramics



حال حاضر طیف وسیعی از تحقیقات بر روی کامپوزیت سرامیک‌های فوق دما بالا و پوشش‌ها برای غلبه بر این مشکل در حال انجام است [۹]. هر چند مطالعات اخیر نشان داده است که وقتی کاربردها در ترکیب با یک ماده دارای مدول پایین‌تر، مثل گرافیت قرار گیرند بهبود عمده‌ای در مقاومت به شوک حرارتی آن‌ها پدید می‌آید [۲].

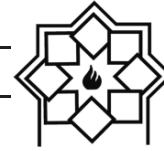
روش‌های بسیاری از جمله فرآیندهای پرس گرم، پرس ایزواستاتیک گرم و پرس ایزواستاتیک سرد برای آماده‌سازی و ساخت کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹، ۱۲، ۱۳]. در ادامه برخی گزارش‌های تحقیقاتی انتشار یافته جهت ساخت این نوع کامپوزیت‌ها به عنوان نمونه بیان می‌شوند. در یک تجربه، مطهری نسب و همکاران [۲] ترکیبات کامپوزیتی TaC-SiC-Gr حاوی ۱۰ درصد حجمی گرافیت و مقادیر متغیر ۰ تا ۲۰ درصد حجمی کاربید سیلیسیم را به روش پرس ایزواستاتیک سرد شکل داده و در دماهای ۲۲۰۰°C و ۲۳۰۰°C به مدت ۱ ساعت تفجوشی نمودند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که با افزودن کاربید سیلیسیم تراکم‌پذیری قطعات تفجوشی شده کم‌تر می‌شود. به گونه‌ای که چگالی نسبی کامپوزیت از ۹۴/۲٪ برای نمونه فاقد SiC به ۸۲/۵٪ برای نمونه حاوی ۲۰ درصد حجمی کاربید سیلیسیم در دمای ۲۲۰۰°C می‌رسد. این پارامتر در دمای ۲۳۰۰°C از ۹۶/۱٪ به ۸۵/۷٪ تغییر یافت. ضمن اینکه حداکثر سختی نمونه‌ها با حضور ۱۰ درصد حجمی کاربید سیلیسیم در ترکیب برای قطعات تفجوشی شده در دماهای ۲۲۰۰°C و ۲۳۰۰°C به ترتیب معادل ۱۶/۱ GPa و ۱۷/۶ GPa به دست آمد.

تر و چگالی کم‌تر در مقایسه با سایر گزینه‌های مطرح در میان سرامیک‌های UHTCs، دلایل بسیار معتبری جهت استفاده از این ترکیب‌ها می‌باشد [۱، ۳].

ترکیبات مختلف HfC-TaC بسیاری از معیارهای مهم ذکر شده را دارا می‌باشند، به عنوان مثال نقطه ذوب کاربید هافنیم و کاربید تانتالیم به ترتیب ۳۹۲۸°C و ۳۸۸۰°C است. به علاوه، ترکیبات سیستم‌های دوتایی HfC-TaC نیز نقطه ذوبی در حدود ۴۰۰۰°C دارند که این عدد بیش از نقطه ذوب دیگر کاربردها می‌باشد [۱، ۴، ۵] و در فاز جامد دچار تحول فازی نمی‌شوند و مقاومت به شوک حرارتی نسبتاً خوبی دارند [۶]. همچنین، مقاومت به خوردگی خوبی دارند و فقط توسط بازها یا اسیدهای غلیظ در حضور عوامل اکسیدکننده مورد تهاجم قرار می‌گیرند [۷]. خواص منحصر به فرد بیان شده ناشی از نوع پیوندهای کوالانتهی این ترکیبات می‌باشد که سبب ایجاد مدول الاستیک بالا و سایر خواص ترمومکانیکی آن‌ها نیز می‌شود [۸-۱۰].

استفاده از این کامپوزیت وزن پرتابه‌های موشک^۱ را کاهش خواهد داد و اجازه می‌دهد تا به دماهای بالاتر برسد. در نتیجه راندمان بیش‌تر پیشران‌ها، میزان سوخت کم‌تر برای خنک کننده‌های پرتابنده، طول عمر بیش‌تر برای انتقال ماهواره‌ها و ... را به همراه خواهد داشت [۱۱]. از طرفی سرامیک‌ها نیز مانند سایر مواد دارای معایبی هستند که در بسیاری از موارد می‌توان از طریق کنترل دقیق مواد اولیه و فرآیندهای ساخت و یا با کامپوزیت کردن آن‌ها این عیوب را به حداقل رساند. مشکل عمده در استفاده از اکثر کاربردها در کاربردهای دما بالا، عدم مقاومت به شوک حرارتی آن‌ها است [۲، ۹]. در

¹ Rocket thruster



تحت فشار ۳۵ MPa با زمان ماندگاری ۸ دقیقه و دمای ۲۰۰۰°C توسط حبیب و همکاران [۱۰] بررسی و مشخص شد که گرافن از رشد دانه‌های کاربیدی جلوگیری نموده، چگالی و سختی را به ترتیب حدود ۳ درصد و ۱/۲ GPa بهبود می‌بخشد.

با بررسی و مطالعه تحقیقات گزارش شده در این حوزه مشاهده می‌شود که عمده‌ترین توجه، معطوف به ساخت کامپوزیت‌های پایه کاربید تانتالیم با افزودنی‌های دیگر یا بوریدهای فوق دما بالا بوده است [۵-۲]. لذا، فعالیت‌های بسیار کمی بر روی کامپوزیت‌های کاربیدی پایه هافنیم با فاز تقویت‌کننده کاربید تانتالیم بدون حضور دیگر افزودنی‌ها و به روش شکل‌دهی پرس ایزواستاتیک سرد صورت پذیرفته است. بر همین اساس، در تحقیق حاضر جهت شناسایی بهترین ترکیب از ماده مرکب HfC-TaC و به منظور حصول بهترین خواص مکانیکی، مقادیر مختلفی از صفر تا ۳۰ درصد حجمی کاربید تانتالیم به کاربید هافنیم اضافه و در دماهای ۲۲۰۰°C، ۲۳۰۰°C و ۲۴۰۰°C تفجوشی شد و خواصی مانند چگالی، سختی، مدول الاستیک و ریزساختار مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش آزمایشگاهی

پودرهای کاربید هافنیم (خلوص ۹۹/۹٪، ۲۶۷ nm، شرکت آلدريج^۱) و کاربید تانتالیم (خلوص ۹۹/۹٪، ۵۰۰ nm، شرکت آلدريج^۱)، به میزان ۰، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد حجمی به عنوان مواد اولیه برای تحقیق در نظر گرفته شدند. پودرها در محیط هگزان به وسیله آسیاب سیاره‌ای (ساخت شرکت

رضائی و همکاران [۴] نیز کامپوزیت TaC-HfC-VC را به روش پرس گرم تحت فشار ۴۰ MPa در دماهای ۱۷۰۰°C الی ۲۰۰۰°C و به مدت ۴۵ دقیقه تهیه نمودند. طبق گزارش آن‌ها بیش‌ترین مقدار چگالی نسبی به دست آمده برای دو نوع ترکیب حاوی ۵ درصد حجمی کاربید وانادیم-۲۰ درصد حجمی کاربید هافنیم و نیز ۲۰ درصد حجمی کاربید وانادیم-۴۳ درصد حجمی کاربید هافنیم در دمای ۲۰۰۰°C معادل ۹۶/۵٪ به دست آمد. همچنین، با افزایش مقدار کاربید هافنیم و کاربید وانادیم سختی نمونه‌ها ارتقاء یافت. بالاترین سختی گزارش شده توسط این گروه برابر ۲۳/۴ GPa برای ترکیب دوم بیان شده و البته تفجوشی در دمای ۱۸۰۰°C گزارش شد.

در تجربه‌ای دیگر، آریان پور و همکارانشان [۷] تفجوشی دو نوع کامپوزیت پایه TaC-HfC با نسبت وزنی ۸۰ به ۲۰ از کاربید تانتالیم به کاربید هافنیم را با استفاده از افزودنی‌های MoSi₂ و نانوتیوب کربنی (CNT) به ترتیب به میزان ۱۲ و ۲ درصد وزنی نسبت به ترکیب کامپوزیتی پایه، به روش قوس پلاسما (SPS) تحت فشار ۵۰ MPa، زمان ماندگاری ۵ دقیقه و دماهای ۱۸۰۰°C و ۲۰۰۰°C بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که در دمای بالا ترکیبات کاربید هافنیم و کاربید تانتالیم محلول جامد تشکیل می‌دهند. به علاوه، حضور افزودنی MoSi₂ موجب بهبود چگالی نسبی به بیش از ۹۹/۵٪ در دمای ۱۸۰۰°C می‌شود، در حالی که چگالی نسبی با حضور نانوتیوب کربنی معادل ۹۵/۵٪ در دمای ۲۰۰۰°C به دست می‌آید.

همچنین، اثر گرافن بر ترکیب کامپوزیتی TaC-TiC حاوی ۲۵ درصد حجمی SiC به روش تفجوشی قوس پلاسما (SPS)

¹ Aldrich



KARL 1070 اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

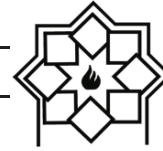
پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های کاربید هافنیم حاوی ۳۰ درصد حجمی کاربید تانتالیم، تفجوشی شده در دماهای مختلف در شکل ۱ آورده شده است. برای نمونه تفجوشی شده در دمای ۲۲۰۰°C به مدت ۲ ساعت (شکل ۱-الف) انحلالی بین کاربیدهای تانتالیم و هافنیم رخ نداده است و با مقایسه آن با طیف‌های ظاهر شده برای هر کدام از فازهای تکی، صفحات این فازها تقریباً در زاویه مورد نظر بدون جابجایی قرار دارند. لازم به توضیح است که طی تحقیقات صورت گرفته، کاربید تانتالیم و کاربید هافنیم با فرض ایجاد شرایط لازم برای تراکم‌پذیری، دارای حلالیت کامل در یکدیگر هستند [۱۳-۱۵]. لازم به توضیح است که در این دما ترکیبات مختلف با درصد حجمی‌های متنوع از کاربید تانتالیم طی دو زمان ۱ و ۲ ساعت تفجوشی شدند. بنابراین، نتیجه می‌شود که شرایط لازم و کافی برای تشکیل محلول جامد فراهم نبوده است. با افزایش دمای تفجوشی به ۲۳۰۰°C و ۲۴۰۰°C (شکل‌های ۱-ب و ج) ملاحظه می‌شود که پیک اضافه‌ای از کاربید تانتالیم در الگوی پراش ایجاد نشده است و طیف‌های ظاهر شده متعلق به کاربید هافنیم و البته با جابجایی بسیار مختصری نسبت به دمای ۲۲۰۰°C هستند. به عبارتی، در این دماها محلول جامد شکل یافته است. در این دماها، با توجه به اینکه عناصر هافنیم و تانتالیم به ترتیب با اعداد اتمی ۷۲ و ۷۳، متعلق به گروه‌های عناصر سنگین IVB و VB در جدول تناوبی هستند. آرایش الکترونی

فریج^۱، مدل Pulverisette 5) و نسبت‌های حجمی ذکر شده و با گلوله‌هایی از جنس کاربید تنگستن با سرعت ۱۵۰ rpm به مدت ۲ ساعت مخلوط شدند. پس از خشک‌کردن در آن و افزودن ۳ درصد وزنی پلی‌وینیل الکل (PVA) به عنوان چسب، نمونه‌هایی به قطر ۱۲ mm و ارتفاع ۶ mm تحت پرس تک محوره در فشار ۴۰۰ Mpa و به مدت ۱۰ دقیقه آماده و در فشار ۴۸۰ Mpa پرس ایزواستاتیک سرد (Paul-Otto Weber-GmbH) محصول کشور آلمان و از نوع KIP500E-K1p100E شدند. نمونه‌های شکل‌یافته در کوره گرافیتی دما بالا (ساخت شرکت زمینس^۲ با مدل VM10L1200) با اتمسفر آرگون در دمای ۲۲۰۰°C به مدت ۱ و ۲ ساعت و در دماهای ۲۳۰۰°C و ۲۴۰۰°C به مدت ۱ ساعت تفجوشی شدند. سرعت حرارت‌دهی به میزان ۳°C/min تا دمای ۵۰۰°C و ۵°C/min تا دمای تفجوشی در نظر گرفته شد.

چگالی نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس و استاندارد ASTM B311 اندازه‌گیری شد. ترکیبات فازی به وسیله الگوی تفرق پرتو ایکس (XRD, Siefert, 3003TT) شناسایی شدند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips, XL30)، ریز ساختار و مورفولوژی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت و سختی نمونه‌ها نیز با بهره‌گیری از فرورونده ویکرز (ساخت شرکت کوپا^۳ مدل UVI) بر طبق استاندارد ASTM C1327 با اعمال بار ۱۰ kgf به دست آمد. مدول الاستیک نیز طبق استاندارد ASTM C769 و بر اساس سرعت صوت در نمونه با استفاده از دستگاه مدل

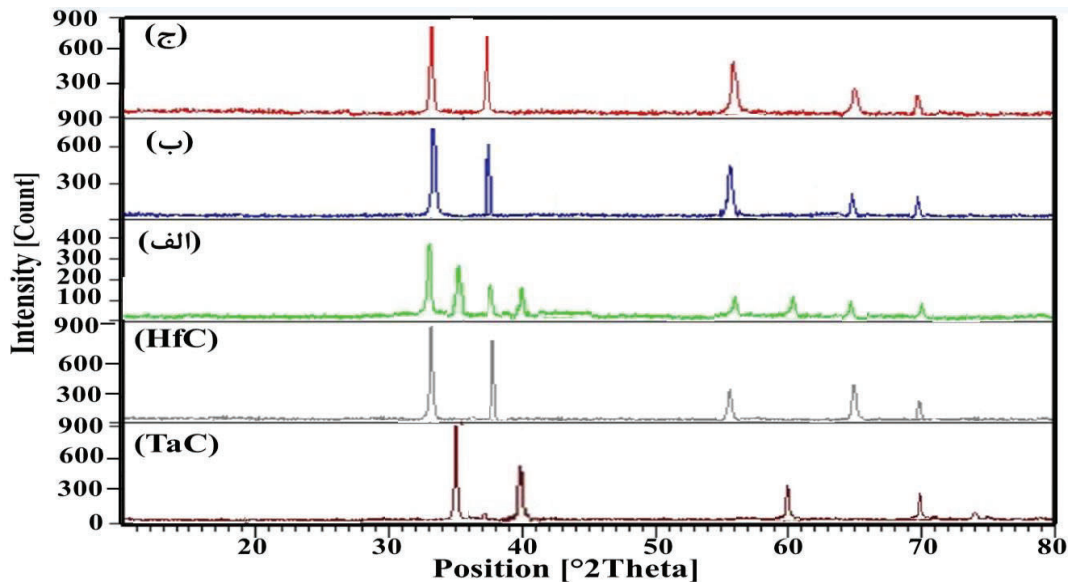
² Siemens
³ Koopa

^۱ Fritsch



شدن حفرات و رشد دانه‌ها نسبت داده می‌شود [۱۳، ۱۷، ۱۸].
ملاحظه می‌گردد که در تفجوشی تحت شرایط دمایی
 2200°C و زمان ۱ ساعت، افزایش کاربید تانتالیم منجر به
افزایش کمی در چگالی نسبی نمونه‌ها شده است ($52/86\%$)
برای ترکیب فاقد کاربید تانتالیم در مقایسه با $64/55\%$ برای
نمونه حاوی ۳۰ درصد حجمی از کاربید تانتالیم). با زیاد شدن
زمان تفجوشی از یک ساعت به دو ساعت در این دما نیز بهبود
محسوسی در مقدار چگالی نسبی اتفاق نیفتاده است. این
موضوع بیانگر ناکافی بودن دمای مورد استفاده (2200°C) برای
تفجوشی است. با افزایش دما از 2200°C به 2300°C و
 2400°C ، افزایش قابل ملاحظه‌ای در چگالی حاصل شده
است، طوری‌که این پارامتر برای ترکیب حاوی ۱۰٪ حجمی
TaC به ۸۱٪ و $90/5\%$ به ترتیب برای دماهای 2300°C و
 2400°C افزایش یافته است. در این خصوص بیان شد که دمای
ذوب کاربید هافنیم و کاربید تانتالیم بسیار بالاست [۴، ۵].

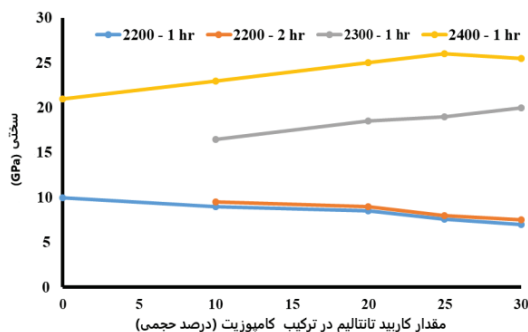
آن‌ها به ترتیب 4f145d36s2 و 4f145d26s2 بوده و شعاع
اتمی بسیار نزدیکی به یکدیگر دارند ($2/09 \text{ \AA}$) در مقایسه با
($2/16 \text{ \AA}$) [۱۶]. لذا، جابجایی پیک‌ها مشهود نیست. هر چند
جابجایی‌های احتمالی در حد آنگسترومی و بسیار کوچک
است. نکته دیگر، افزایش محسوس شدت طیف‌های ظاهر
شده در این نمونه‌ها نسبت به شکل ۱-الف است. این افزایش
شدت در پراش صفحات به هم‌افزایی پرتوهای تفرق یافته از
دو کاربید ناشی از تشکیل محلول جامد در این دماها نسبت
داده می‌شود. چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده در
دماهای تفجوشی مختلف برحسب درصد‌های حجمی
متفاوت از کاربید تانتالیم در شکل ۲ آورده شده است.
بررسی تغییرات چگالی نسبی کامپوزیت HfC-TaC
نشان می‌دهد که افزایش کاربید تانتالیم در ترکیب این
کامپوزیت در همه شرایط دمایی و زمانی سبب افزایش چگالی
نسبی می‌گردد. دلیل این مسأله به تشکیل محلول جامد، پر



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کامپوزیت‌های زمینه کاربید هافنیم حاوی ۳۰٪ حجمی کاربید تانتالیم تفجوشی شده در
(الف) 2200°C به مدت ۲ ساعت، (ب) 2300°C به مدت ۱ ساعت و (ج) 2400°C به مدت ۱ ساعت

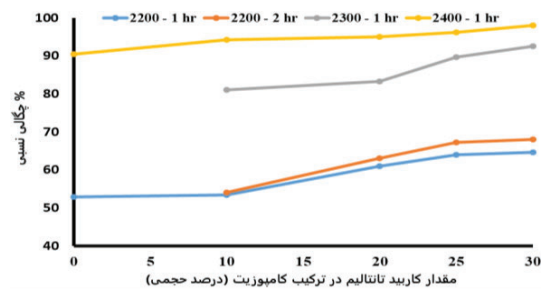


۲۴۰۰°C، افزایش چگالی در تمام ترکیبها اتفاق افتاده است. به گونه‌ای که ترکیب حاوی ۳۰٪ کاربید تانتالیم، بیشترین چگالی نسبی (۹۷/۹۶٪) را ایجاد نموده است. این افزایش علاوه بر تشکیل محلول جامد، به زیاد شدن دما نیز نسبت داده می‌شود که منجر به تحرک مرزخانه‌ها شده است. البته در همین دما نیز یکی از عوامل عدم دسترسی به چگالی بیش‌تر از ۹۷/۹۶٪ به حلالیت گاز در ماده زمینه نسبت داده می‌شود. این مسأله سرعت از بین رفتن حفره‌ها را تحت تاثیر قرار خواهد داد. لذا به این دلیل بهتر است حفره‌ها در مرحله پایانی تف‌جوشی از گاز تهی باشند. در غیر این صورت رشد حفره باعث کاهش چگالی در مرحله پایانی تف‌جوشی می‌شود. وقتی گاز درون حفره به تله افتاده است، سرعت چگالش، پیش از آن که همه حفره‌ها از بین بروند، به صفر خواهد رسید و انرژی سطحی حفره کروی با فشار گاز درون آن متعادل خواهد بود. بنابراین، چگالش کامل بدون تف‌جوشی در خلاء امکان‌پذیر نخواهد بود [۴]. نتایج سختی نمونه‌های تف‌جوشی‌شده در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- سختی نمونه‌ها بر حسب درصد حجمی کاربید تانتالیم در دماهای تف‌جوشی مختلف

از آنجایی که سختی کاربید تانتالیم (۱۶/۷ Gpa) کم‌تر از سختی کاربید هافنیم (۲۶/۱ Gpa) است [۱۷]، انتظار می‌رود



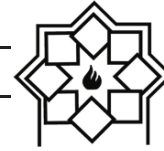
شکل ۲- تغییرات چگالی نسبی بر حسب درصد حجمی کاربید تانتالیم در زمینه کاربید هافنیم

یعنی انرژی لازم جهت تحرک اتم‌ها و مرزخانه‌ها برای برقراری پیوند اتمی و سایر فرآیندهای لازم در تف‌جوشی بالا می‌باشد و با توجه به نقش مؤثر دما بر روی نفوذ طبق رابطه آرنیوس (رابطه ۱)، با افزایش دما این امر قابل تحقق است:

$$N/N_0 = \exp(-Q/RT) \quad (\text{رابطه ۱})$$

که N/N_0 نسبت مکان‌های خالی در دسترس اتم‌های فعال شده به کل اتم‌ها، Q انرژی فعال‌کننده، R ثابت گازها و T دمای مطلق است. در دماهای بالاتر تف‌جوشی بیش‌تر است، زیرا تعداد اتم‌های فعال و مکان‌های لازم برای جابجایی بیش‌تر است [۱۹].

مسأله قابل تأمل دیگر در شکل ۲، چگالی نسبتاً پایین نمونه‌ها حتی در دمای ۲۳۰۰°C در حضور ترکیبات حاوی مقادیر کم کاربید تانتالیم است. به عنوان مثال در این دما، برای ترکیب با ۱۰٪ کاربید تانتالیم چگالی ۸۱٪ به دست آمده است. به عبارت دیگر می‌توان نتیجه گرفت که دمای ۲۳۰۰°C نیز برای رسیدن به چگالی مطلوب، دما کافی نمی‌باشد و افزایش چگالی در این دما، به واسطه افزایش کاربید تانتالیم بوده است. این پدیده با توجه به تشکیل محلول جامد و تأثیر آن بر رشد دانه‌ها و در نتیجه کم شدن حفرات، تخلخل‌ها و افزایش چگالی توجیه می‌گردد. در صورتی که با افزایش دما به



از مقدار کم‌تر عدد سختی کاربید تانتالیم نسبت به کاربید هافنیم را هم جبران نموده است. در صورتی که در دمای 2200°C (در هر دو زمان ۱ و ۲ ساعت) همانگونه که بیان شد، به دلیل عدم پیشرفت مناسب فرآیند تف‌جوشی چگالی و در نتیجه سختی کاهش یافته است.

منحنی تأثیر افزایش کاربید تانتالیم، در اندازه سختی کامپوزیت HfC-TaC خطی نیست، بلکه تا حدودی یک رفتار سهمی شکل را نشان می‌دهد. بیش‌ترین مقدار این خاصیت با حضور ۲۵٪ حجمی کاربید تانتالیم در ترکیب نمونه به دست آمده است (۲۶ GPa). لازم به ذکر است که طبق گزارش‌های انتشار یافته بیش‌ترین مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت TaC-HfC نیز با حضور این مقدار از TaC حاصل شده است [۱]. در جدول ۱ نتایج مدول الاستیسیته نمونه‌ها با درصد‌های حجمی مختلف کاربید تانتالیم در ۲ دمای تف‌جوشی 2300°C و 2400°C آورده شده است. با توجه به نتایج حاصله از چگالی و اندازه‌گیری سختی نمونه‌های تهیه شده و محرز شدن عدم تف‌جوشی نمونه‌ها در دمای 2200°C از اندازه‌گیری و بررسی مدول الاستیک ترکیبات در این دما صرف نظر شده است.

که با افزایش کاربید تانتالیم در زمینه کاربید هافنیم، سختی کامپوزیت HfC-TaC نیز کاهش یابد، ولی نتایج به دست آمده فقط در مورد نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای 2200°C چنین موضوعی را نشان می‌دهد و در سایر موارد اینچنین نیست. قابل ذکر است که به طور عمومی هر قدر تخلخل در یک ترکیب کم‌تر باشد (چگالی بیش‌تر باشد)، سختی بیش‌تری حاصل می‌شود [۱۸، ۲۰]. اگر شرایط جهت تشکیل محلول جامد برقرار باشد، در این صورت در مناطقی که اتم‌های کاربید تانتالیم وجود دارند اندکی بی‌نظمی و جابجایی در شبکه بلوری به وجود می‌آید که مانع حرکت نابجایی‌ها شده و در نتیجه خواص مکانیکی آن از جمله سختی افزایش خواهد یافت. بنابراین، سختی کم‌تر در دمای 2200°C نسبت به سایر دماها به دلیل عدم تراکم‌پذیری مناسب و در نتیجه چگالی پایین‌تر است. با افزایش دمای تف‌جوشی به 2300°C و 2400°C ، همانگونه که در بخش چگالی مطرح شد، شرایط لازم برای تف‌جوشی و امکان تشکیل محلول جامد فراهم گردیده است. لذا، چگالی و در نتیجه سختی افزایش یافته است. قابل ذکر است که افزایش چگالی، کاهش سختی ناشی

جدول ۱- مدول الاستیسیته نمونه‌های کامپوزیتی HfC-TaC حاوی مقادیر مختلف TaC

درصد حجمی TaC	دمای تف‌جوشی ($^{\circ}\text{C}$)	زمان تف‌جوشی (ساعت)	مدول الاستیسیته (GPa)
۱۰	۲۳۰۰	۱	۳۴۴
۲۰	۲۳۰۰	۱	۳۳۹
۲۵	۲۳۰۰	۱	۳۳۷
۳۰	۲۳۰۰	۱	۳۳۴
۰	۲۴۰۰	۱	۳۵۰
۱۰	۲۴۰۰	۱	۳۴۷
۲۰	۲۴۰۰	۱	۳۴۴
۲۵	۲۴۰۰	۱	۳۴۳
۳۰	۲۴۰۰	۱	۳۴۲

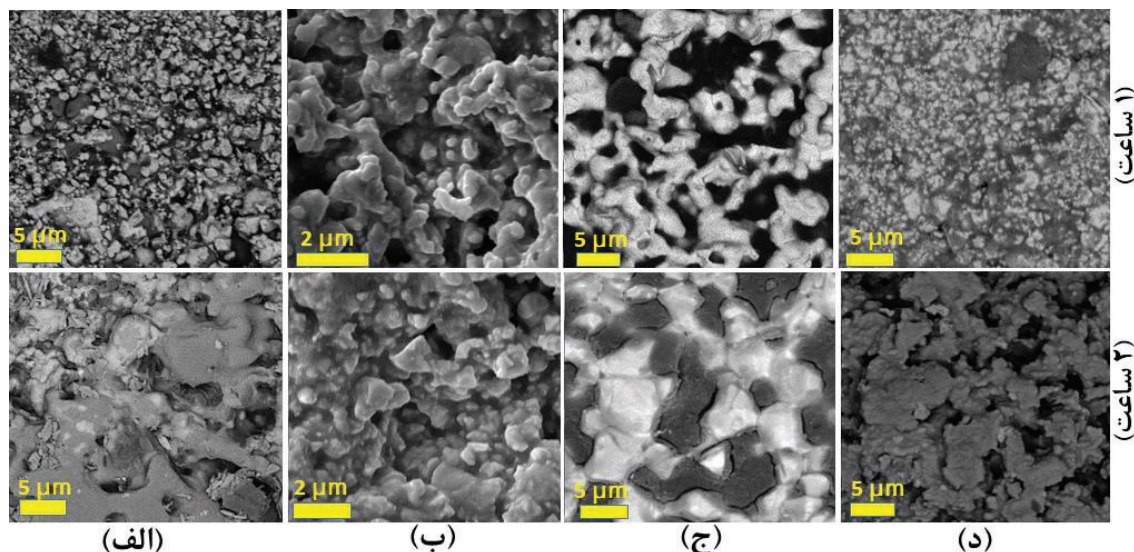


در جامدات بیش تر از سرعت صوت در گازها است، فاکتور اصلی در محاسبه مدول الاستیک، دانسیته نمونه می باشد. اگر چگالی یک نمونه کم باشد حاکی از وجود تخلخل یا هوا در بین دانه های نمونه است که این مسأله موجب کند شدن سرعت صوت خواهد شد، در حالی که در نمونه های متراکم به دلیل عدم وجود تخلخل، سرعت صوت در آن ها بیش تر و در نتیجه مدول الاستیک هم بیش تر خواهد بود.

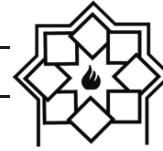
بررسی میکروسکوپی از ریز ساختار نمونه ها نیز روند تغییرات چگالی نسبی آن ها را تأیید می کند. در شکل ۴ تصویر ریزساختار نمونه های تفجوشی شده در دمای 2200°C به مدت ۱ و ۲ ساعت آورده شده است.

مشاهده می شود که تخلخل موجود در نمونه ها در همه ترکیبات زیاد است. حتی با افزایش زمان از ۱ ساعت به ۲ ساعت نیز تأثیر محسوسی در کاهش تخلخل نداشته است، همانگونه که نسبت به تغییرات چگالی مشاهده شد (شکل ۲).

مدول الاستیسیته نمونه های تفجوشی شده در هر دو دمای 2300°C و 2400°C با افزایش درصد حجمی کاربید تانتالیم کاهش یافته است. می توان چنین نتیجه گرفت که مدول محلول جامد تشکیل یافته پایین تر از مدول کاربید هافنیم می باشد که علت آن را می توان به کم تر بودن مدول الاستیسیته کاربید تانتالیم ($460-285$ GPa) نسبت به مدول الاستیسیته کاربید هافنیم ($510-350$ GPa) نسبت داد. همچنین مشاهده می شود که در نمونه های با ترکیب یکسان، با زیاد شدن دمای تفجوشی، مدول الاستیسیته نمونه ها نیز افزایش یافته است. زیرا با افزایش دما تخلخل نمونه ها کم تر شده و در نتیجه سرعت صوت در آن ها بیش تر می شود که این امر سبب بهبود مدول الاستیسیته نمونه ها خواهد شد. به طور کلی می توان بیان کرد که افزایش مدول الاستیک در اثر افزایش دما مربوط به افزایش چگالی و بیش تر شدن سرعت صوت در نمونه ها است [۱۸، ۲۱]. از آنجایی که سرعت صوت

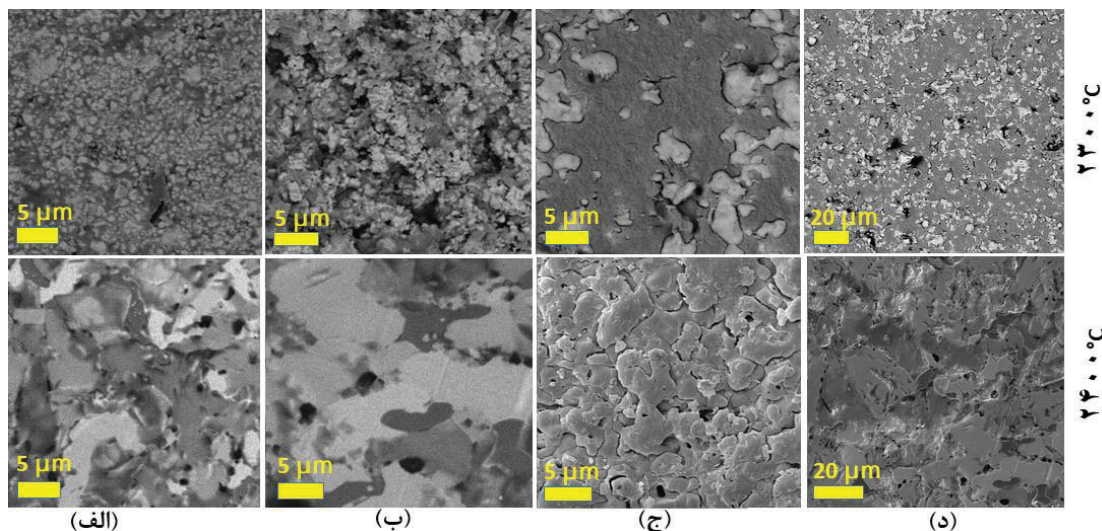


شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه های تفجوشی شده در دمای 2200°C به مدت ۱ و ۲ ساعت با مقادیر مختلف از کاربید تانتالیم؛ (الف) ۱۰ درصد حجمی، (ب) ۲۰ درصد حجمی، (ج) ۲۵ درصد حجمی و (د) ۳۰ درصد حجمی



تخلخل حاصل شده است. در خلال تفجوشی و هم‌زمان با کروی شدن حفره‌ها، مرزدانه‌ها جایگزین آن‌ها شده است (شکل ۵-۵) برای نمونه تفجوشی شده در دمای 2400°C . در خصوص تأثیر دما بر فرآیند تراکم‌پذیری نمونه‌های ساخته شده توجه به این نکته حائز اهمیت است که اساساً تفجوشی فرآیندی نفوذی است و به همین دلیل دما یکی از متغیرهایی است که به وسیله آن می‌توان این فرآیند را کنترل کرد. لذا، افزایش دما انرژی بالاتری را جهت نفوذ بیشتر تأمین خواهد کرد و این مسئله موجب افزایش سرعت نفوذ به دلیل افزایش تعداد اتم‌های فعال و مکان‌های لازم برای جابجایی خواهد شد و نهایتاً منجر به کاهش جاهای خالی و تخلخل‌ها می‌گردد. نمونه‌هایی که در دمای 2200°C تفجوشی شده‌اند، به دلیل عدم تأمین حرارت لازم ساز و کار فرآیند تفجوشی در آن‌ها بر پایه انتقال سطحی بوده است، در حالی که با افزایش دما از 2200°C به ویژه به 2400°C تغییر فرآیند تفجوشی از انتقال سطحی به انتقال حجمی اتفاق افتاده است.

لذا، می‌توان استنباط نمود که دمای لازم جهت رشد دانه‌ها فراهم نبوده است و به دلیل عدم تأمین حرارت لازم، تحرک مرز دانه‌ای و در نتیجه رشد دانه‌ها صورت نپذیرفته و تخلخل حاصل از آن نیز زیاد است. همچنین تصویر ریزساختار نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای 2300°C و 2400°C در شکل ۵ ارائه شده است. ریزساختار نمونه‌های حاوی درصدهای حجمی متفاوت کاربید تانتالیم که در دمای 2300°C تفجوشی شده‌اند، نشان می‌دهد که با افزایش درصد حجمی کاربید تانتالیم از ۱۰٪ به ۳۰٪، ریزساختار متراکم‌تر، پراکندگی تخلخل در نمونه‌ها کم‌تر و رشد دانه‌ها نیز مشهود می‌باشد. این تغییرات به ویژه با افزایش دما از 2300°C به 2400°C کاملاً محسوس است. به طوری که رشد دانه‌های کاربید هافنیم در این دما کاملاً مشخص می‌باشد. در این نمونه، با توزیع یکنواخت کاربید تانتالیم در زمینه کاربید هافنیم و تشکیل محلول جامد با حالیت کامل در کاربید هافنیم که از طریق مشاهده تصویر طیف‌نگاری توزیع انرژی نیز قابل رؤیت است (شکل ۶)، کاهش



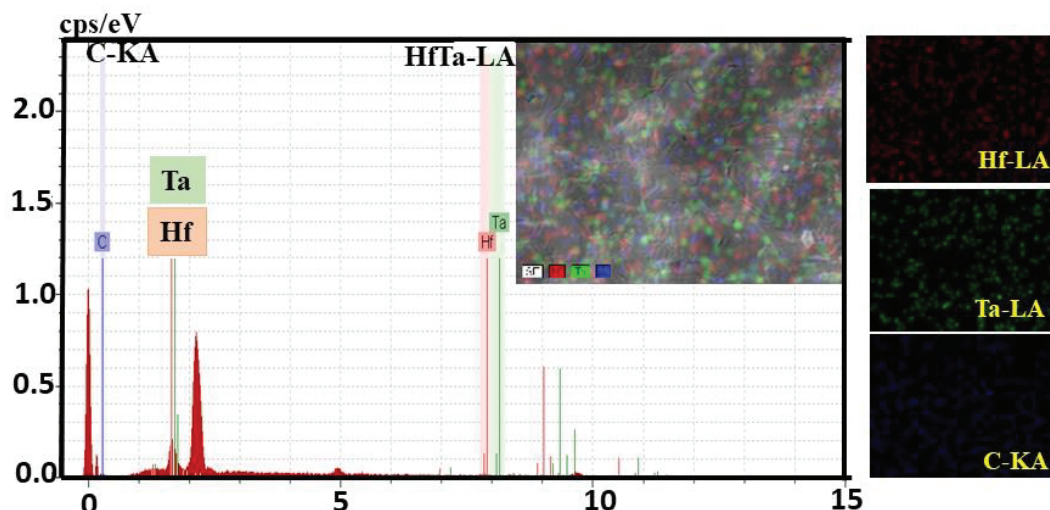
شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای 2300°C و 2400°C به مدت ۱ ساعت حاوی مقادیر مختلف از کاربید تانتالیم؛ (الف) ۱۰ درصد حجمی، (ب) ۲۰ درصد حجمی، (ج) ۲۵ درصد حجمی و (د) ۳۰ درصد حجمی



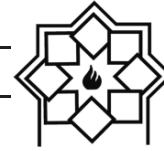
۴- نتیجه‌گیری

دما و ترکیب نقش مهمی در تراکم‌پذیری و تفجوشی نمونه‌های HfC-TaC نشان داد. به‌گونه‌ای که در دمای 2200°C حتی با افزایش زمان تفجوشی از ۱ به ۲ ساعت نیز نتیجه مطلوبی در تفجوشی و تراکم‌پذیری کامپوزیت مشاهده نشد و حداقل دمای لازم برای تراکم‌پذیری این کامپوزیت 2300°C بود. افزایش کاربرد تانتالیم به کاربرد هافنیم در کلیه دماهای مورد استفاده موجب بهبود تراکم‌پذیری و زیاد شدن چگالی شد. این افزایش به تشکیل محلول جامد نسبت داده شد. چگالی‌های بالاتر برای نمونه‌های تفجوشی شده در دمای 2400°C در همه ترکیبات به دست آمد و بالاترین چگالی برای ترکیب حاوی ۳۰ درصد حجمی کاربرد تانتالیم به میزان ۹۷/۹۶ درصد حاصل شد. با انجام فرآیند تفجوشی با افزایش دما و درصد حجمی کاربرد تانتالیم، به طور نسبی سختی نیز به دلیل زیاد شدن چگالی نمونه‌ها افزایش یافت.

در دماهای بالاتر (2300°C و 2400°C)، سرعت رشد دانه متوسط تا بزرگ می‌باشد. علاوه بر این، به نظر می‌رسد که کنش متقابل حفره‌ها و مرزدانه‌ها به ۳ صورت اتفاق افتاده است. در بعضی از نمونه‌ها حفره‌ها رشد دانه را کند کرده‌اند (شکل ۵-الف و ب). در بعضی دیگر حفره‌ها همراه مرزدانه در حرکت و در حال رشد کشیده شده و حرکت کرده‌اند (۵-ج) و در نمونه‌های دیگر، حفره‌ها از مرزدانه‌ها کنده (جدا) شده و درون دانه‌ها جا مانده‌اند (۵-د). جدایش مرزدانه‌ها از حفره‌ها به دلیل کندتر بودن حرکت حفره‌ها از حرکت مرز دانه‌ها اتفاق می‌افتد. در دمای 2300°C سرعت رشد دانه کندتر است و حفره‌ها به مرزدانه وصل و رشد دانه به تعویق افتاده و استنباط می‌شود در اثر تنش مرزدانه در حال حرکت، حفره‌ها با سازوکارهای نفوذ حجمی، نفوذ سطحی یا تبخیر در امتداد مرزدانه‌ها حرکت کرده‌اند ولی در دمای 2400°C سرعت رشد دانه تا حدی افزایش یافته است که در بعضی از نمونه‌ها مرزدانه‌ها از حفره‌ها جدا شده‌اند.



شکل ۶- نمایش توزیع فراوانی TaC در زمینه HfC و تشکیل محلول جامد در نمونه کاربرد هافنیم-۳۰ درصد حجمی کاربرد تانتالیم، تفجوشی شده در دمای 2400°C به مدت ۱ ساعت

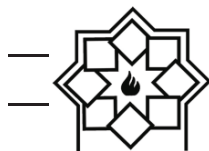


- Golestani Fard, G. Fantozzi, M. Mazaheri, Processing and Consolidation of TaC/HfC Based Composites Using MoSi₂ and Carbon Nanotubes, *Journal of Nano Research* 21 (2012) 145-150.
- [8]. J. Zhang, Y. Zhang, Y. Fu, T. Li, J. Meng, Effect of HfC-SiC transition layer on the ablation resistance of SiC/HfC-SiC/HfC multi-layer coating for C/C composites, *Vacuum* 169 (2019) 108886.
- [9]. F. Valizadeh Harzand, S. Anzani, A. Babapoor, Recent advances in synthesis of ultra-high temperature ceramic matrix composites. *Synthesis and Sintering* 2[4] (2022) 186-190. <https://doi.org/10.53063/synsint.2022.2475>.
- [10]. A.Habib, D. Hashem, B. Zohre, M. Shaedi-Asl, Spark plasma sinterability of TaC-based composites co-doped with SiC, TiC and grapheme, *Diamond and Related Materials* 130 (2022) 109496.
- [11]. V. Valvoda, L. Dobi, X-ray diffraction analysis of diffusional alloying of HfC and TaC, *Journal of Materials Science* 20 (1985) 3605-3609.
- [12]. I. Farahbakhsh, R. Antiochia, H. W. Jang, Pressureless sinterability study of ZrB₂-SiC composites containing hexagonal BN and phenolic resin additives, *Synthesis and Sintering*, 1[2] (2021) 99-104. <https://doi.org/10.53063/synsint.2021.1231>.
- [13]. D. Sciti, L. Silvestroni, and A. Bellosi, High-density pressureless-sintered HfC-based composites, *Journal of the American Ceramic Society* 89 [8] (2006) 2668-70.
- [14]. H.O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides*, Noyes Publications, United States of America, 56-80 (1996).
- [15]. J. Ren, E. Feng, Y. Zhang, J. Zhang, L. Li, Microstructure and anti-ablation performance of HfC-TaC and HfC-ZrC coatings synthesized by CVD on C/C composites, *Ceramics International* 46 (2020) 10147-10158.
- [16]. J. Emsley, *The Elements*, Clarendon

سختی نمونه‌ها با افزایش درصد حجمی کاربید تانتالیم از صفر درصد به ۳۰٪ حجمی به ترتیب از ۲۱ Gpa به ۲۶ Gpa ارتقاء یافت. با افزایش کاربید تانتالیم در زمینه کاربید هافنیم علیرغم افزایش چگالی، مدول الاستیسیته از ۳۵۰ Gpa برای نمونه فاقد کاربید تانتالیم به ۳۴۲ Gpa برای ترکیب حاوی ۳۰ درصد حجمی کاربید تانتالیم کاهش یافت. این کاهش به کم تر بودن مدول الاستیک کاربید تانتالیم نسبت به فاز زمینه نسبت داده شد.

مراجع

- [1]. O. Randolpf, The high temperature oxidation of Hafnium carbide dissertation Holcomb, PhD thesis, The Ohio State University (1988).
- [2]. A. Motaharinasab, B. Shahbahrani, N. Ehsani, Pressureless Sintering of TaC-Nano Gr-SiC Composite, *Journal of Ceramic Processing Research* 13 [4] (2012) 31-36.
- [3]. P. Xiao, S. Wang, W. Li, Y. Yu, H. Li, Novel strong and tough Ta/TaHfC₂ composites with multi-scale laminated structure, *Journal of the American Ceramic Society* 105 (2022) 4291-4303.
- [4]. F. Rezaei, M. Ghassemi Kakroudi, V. Shahedifar, N. Pourmohammadie Vafa, Consolidation and mechanical properties of hot pressed TaC-HfC-VC composites, *Ceramics International* 43 (2017) 15537-15543.
- [5]. D. Sciti, S. Guicciardi, Densification and mechanical behavior of HfC and HfB₂ fabricated by spark plasma sintering, *Journal of the American Ceramic Society* 91 [5] (2008) 1433-1440.
- [6]. A.I. Savvatimskii, S. V. Onufriev, Resistivity of Refractory Carbides (ZrC, HfC, and TaC + HfC) in the Solid and Liquid States, *High Temperature* 58 [6] (2020) 800-805.
- [7]. F. Arianpour, Hamid Reza Rezaie, F.



- Press, United States of America, 90-91 (1998).
- [17]. M. Sheindlin, T. Falyakhov, S. Petukhov, G. Valyano, A. Vasin, Recent advances in the study of high-temperature behaviour of non-stoichiometric TaC_x , HfC_x and ZrC_x carbides in the domain of their congruent melting point, *Advances in Applied Ceramics* 117 (2018) S48–S55.
- [18]. L. Silvestroni, D. Sciti, J. Kling, S. Lauterbach, H. Kleebe, Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with $MoSi_2$, *Journal of the American Ceramic Society* 92 [7] (2009) 1574–1579.
- [19]. S. Joong, L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (2005).
- [20]. Ma. J, Du. Y, Wu. M, Pan. M, One simple synthesis route to nanocrystalline tantalum carbide via the reaction of tantalum pentachloride and sodium carbonate with metallic magnesium, *Materials Letters* 61 (2007) 3658-3661.
- [21]. S.N. Perevislov, A.B. Vysotin, O.Y. Shcherbakova, Studying the properties of carbides in the system $ZrC-HfC$, $TaC-ZrC$ and $TaC-HfC$, 2020 IOP Conf. Ser.: *Mater. Sci. Eng.* 848 012069.

The Effect of Tantalum Carbide Addition on Densification of HfC-Based Composite

B. Shahbahrami*, N. Ehsani, A. Mohammadzadeh

**Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology,
Iran**

* b.shahbahrami@mut.ac.ir, shahbahramibehrouz@yahoo.com

Abstract: TaC-HfC composites with various contents of tantalum carbide powder (0, 10, 20, 25 and 30 vol.%) were prepared via pressure less method and sintered at 2200, 2300 and 2400°C. Physical and mechanical properties of the samples including density, hardness, modulus elastic and microstructure were investigated. In this research, it was found that density increases by rising tantalum carbide percentage in hafnium carbide-based composite and increasing sintering temperature, so that relative density changes from 52.8% in zero vol.% TaC composite to 64.55% in 30 vol.% of it at 2200°C sintering temperature. Also, the hardness of the samples increased as the sintering temperature and tantalum carbide additives increased. The highest value of the hardness obtained as 26 GPa for the HfC-25 vol.% TaC composite sintered at 2400°C. Microstructure studies showed less porosity and more density by sintering the composite at higher temperature and TaC content.

Keywords: Tantalum carbide, Hafnium carbide, Pressure less sintering, Solid solution.