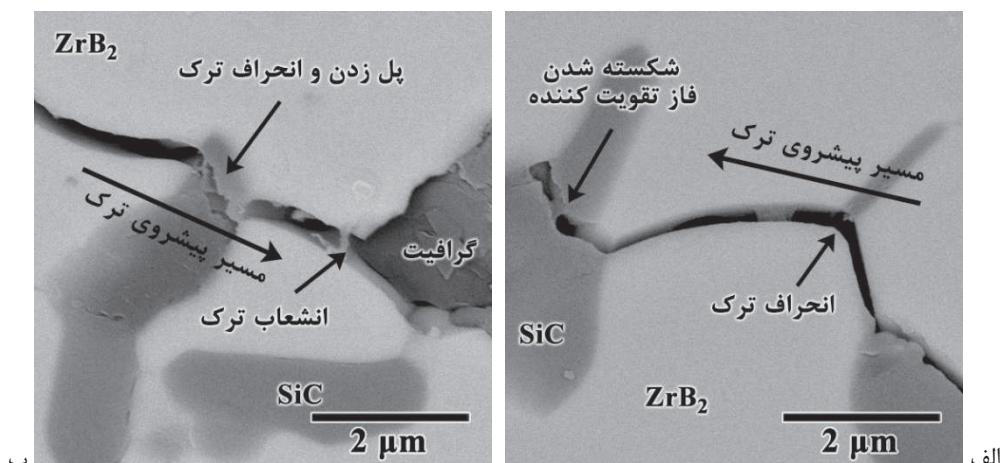
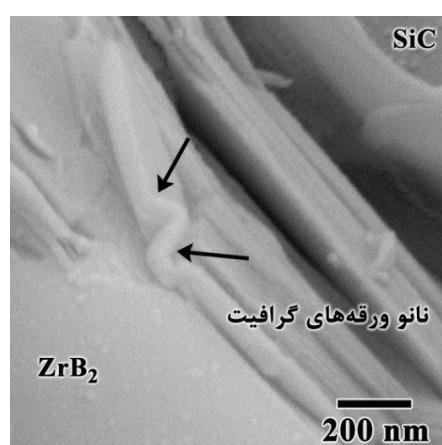


ناسازگاری خواص ترمومکانیکی فازهای مختلف موجود در فصل مشترک کامپوزیت به هنگام پیشروی ترک است. در واقع به دلیل وجود اختلاف در مقادیر ضرایب انبساط گرمایی و مدولهای کشسان اجزای مختلف کامپوزیت (شامل مواد اولیه به کار رفته در مخلوط پودر و فازهای درجای جدید تشکیل شده به هنگام فرآیند تفجوشی کامپوزیت)، پدیدار 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.



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



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

چقمرمگی 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). رخداد این پدیده، نشان دهنده برهم‌کنش میان ترک‌ها با ریزساختار ماده به واسطه تنش‌های پسماند ناشی از



- and properties of ZrB<sub>2</sub>-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 ZrB<sub>2</sub>–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 ZrB<sub>2</sub>-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

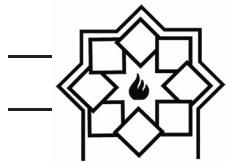
در این پژوهش، تأثیر مقدار افزودنی نانو ورقه‌های گرافیت بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB<sub>2</sub>-SiC ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای بررسی شد. در این راستا، کامپوزیت فاقد افزودنی گرافیت و کامپوزیت‌های تقویت شده با نانو ورقه‌های گرافیتی به میزان ۷/۵، ۵، ۲/۵ و ۱۰ درصد وزنی به روش تفجوشی پلاسمای 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 چرمگی 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 چرمگه 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 HfB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>," *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 TiB<sub>2</sub> 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 ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 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 ZrB<sub>2</sub> 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 ZrB<sub>2</sub>–
- [6] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroodi, B. Nayebi, "A fractographical approach to the sintering process in porous ZrB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C 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 ZrB<sub>2</sub>-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 HfB<sub>2</sub>-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 ZrB<sub>2</sub>-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 ZrB<sub>2</sub>-SiC-graphite composite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, p. 181–185, 2009.
- ز. احمدی، م. جابری زمهریر، م. شاهدی اصل، س. پرویزی، «تأثیر افزودنی نانو گرافیت بر رفتار چگالش کامپوزیت‌های دیبورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم ساخته شده به روش تفجیوشی پلاسمای جرقه ای»، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، پذیرفته شده [۲۳]. (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 ZrB<sub>2</sub>-SiC composite," *Ceramics International*, vol. 41, p. 5843–5851, 2015.
- SiC-ZrO<sub>2</sub> 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 ZrB<sub>2</sub>-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 ZrB<sub>2</sub>-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 ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics," *Materials Letters*, vol. 62, p. 4360–4362, 2008.
- [19] R. Barea, M. Belmonte, I. Osendi, P. Miranzo, "Thermal conductivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 رفیعائی

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

rafiae@gut.ac.ir

### چکیده:

در این پژوهش ابتدا پودرهای متخلک از  $WO_3$ ,  $TiO_2$  و C را مخلوط و پس از آسیاب شدن با گلوله‌های کاربید تنگستنی، فرآیند احیا بصورت جدگانه تحت خلا و در مجاورت  $N_2$  انجام پذیرفت. پس از مخلوط پودر با Ni و کاربیدهای ثانویه، سرمتهایی با پایه  $Ti_{0.93}W_{0.07}(C/C_{0.7}N_{0.3})-20$  طی عملیات تفنی شده از آنالیزگر پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ‌های الکترونی رویشی (SEM)، آنالیزگر کمی سنج عنصری (EDS)، میکروسکوپ عبوری رویشی (STEM) و سختی سنج مورد استفاده قرار گرفت. با بررسی ساختارهای میکروسکوپی متخلک از هسته‌ای 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  $C(TiO_{0.93}W_{0.07})$  به میزان حدوداً ۳ میکرومتر کاهش پیدا نمود. در این تحقیق نشان داده شد که با افزایش کاربید مولیبدین از ۲ به ۱ درصد میزان هر دو عنصر W و Mo در ناحیه هسته ذرات کاهش می‌یابد. درصد های وزنی W و Mo به ترتیب از ۱/۲۰ به ۰/۱۹ و ۵۰/۰ به ۱۶/۰ تغییر یافته‌اند. همچنین در لایه اطراف هسته، درصد وزنی Mo از ۶۷/۴ به ۱۱/۱۱ افزایش قابل توجهی پیدا نمود. علاوه بر این، با افزایش تنها ۲ درصد کاربید مولیبدین، سختی این ماده مركب بصورت چشمگیری افزایش یافت.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ اسفند ۱۳۹۶

پذیرش: ۶ خرداد ۱۳۹۷

### کلید واژه:

سرمت، کاربید ثانویه، ریزساختار، خواص مکانیکی.

بودن، اهمیت مواد مركب سرمتی بسیار بیش از گذشته احساس می‌گردد. استفاده از این مواد پیشرفته در کلاهک سرموشک‌ها، خودروهای ضد گلوله، ابزار برش، محیط‌های خورنده و تراش فلزات سخت از جمله کاربیدهایی هستند که سرمتهای را در زمرة مواد استراتژیک و مهم قرار داده‌اند

### ۱- مقدمه

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<sub>2</sub> 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 کربونیترایدی 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<sub>2</sub> کمتر مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است. لذا با توجه به تاریخچه مذکور، در این کار تحقیقاتی اثر N<sub>2</sub> و همچنین اضافه شدن Mo<sub>2</sub>C بر ریزساختار و خواص مکانیکی سرمتهای پر استحکام 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 O<sub>2</sub> به خوبی مخلوط و سپس در فرآیند احیا C جانشین N<sub>2</sub> موجود در ترکیبات می‌گردد. در نهایت نیز فرآیند تفجوشی برای ذوب زمینه فلزی و تولید سرمت انجام می‌گردد. در مرحله بعد نیز اثر N<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, 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 آلدريج

[۲-۱]. 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 داشتن فنی و همچنین تجهیزات مورد نیاز به سرمایه‌گذاری بزرگی احتیاج دارد و بهمین جهت در طی سال‌های گذشته تنها کشورهای معهودی از جهان به عنوان تولید کنندگان این محصولات استراتژیک در جهان مطرح بوده‌اند. از فلزاتی که ترکیبات کاربیدی و کربونیترایدی آنها عنوان 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<sub>2</sub> از خود نشان می‌دهند جایگاه والا بی را در صنعت ساخت این مواد پیشرفت‌های کسب نموده‌اند. در حقیقت ترکیبات (Ti,W)CN و (Ti,W)C که خواص ترکنندگی 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 ایده‌آلی را برای این مواد رقم زد. حال طبق تحقیقات پیشین اندازه دانه‌های ریز ساختار و همچنین خواص مکانیکی تشکیل شده از مواد (Ti,W)CN در مقایسه با ترکیبات (Ti,W)C متفاوت می‌باشد. به بیان دیگر زمانی که مخلوط مواد TiO<sub>2</sub> و WO<sub>3</sub> و همچنین گرافیت تحت فرآیند احیا قرار می‌گیرند نوع اتمسفر کوره اعم از اینکه این اتمسفر حاوی N<sub>2</sub> یا



سترنز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به یک آنالیزور کمیت سنج عنصری (STEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی (EDS) بررسی شد. همچنین به منظور اندازه‌گیری سختی سرمت‌ها یک دستگاه سختی سنج ویکرز با اعمال بار ۳۰ کیلوگرم به خدمت گرفته شد. لازم به توضیح است که چقرمگی شکست این سرمت‌ها با استفاده از معادلاتی که توسط شتی و همکارانش ارائه شده است محاسبه گردید [۸]. مطابق با  $KIC = \beta(HW)^{1/2}$  به ترتیب  $W(Mpa)$  و  $H(GPa)$  می‌باشد. همچنین مقادیر هندسی اثر بجا مانده از فرورونده بر سطح مورد نظر محاسبه می‌گرددند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳- 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 ۱۴۹۰-۰۴۲ 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  $TiO_2$  و C توسط یک آسیاب مکانیکی پرانرژی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه و در یک دوره زمانی ۲۰ ساعت 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 محافظه‌هایی 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 ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد استفاده گردید. پودر سرمت 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. دردامه 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.

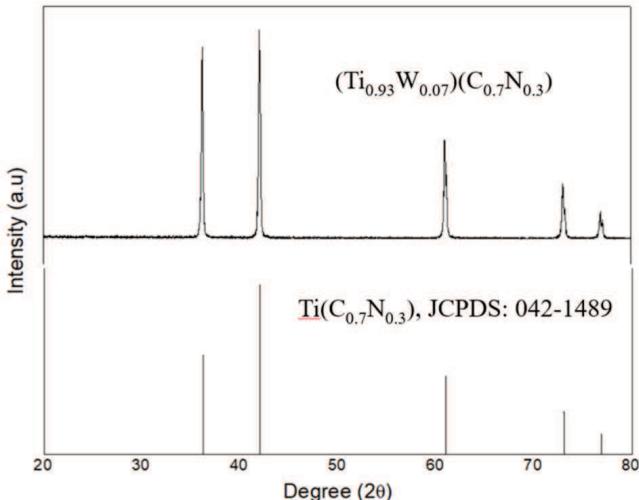
#### ۲-۲- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

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 ۵۴۱۸/۱ آنگستروم مورد مطالعه قرار گرفتند. سپس ساختار میکروسکوپی سرمت‌های



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 می‌باشد [۹].

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

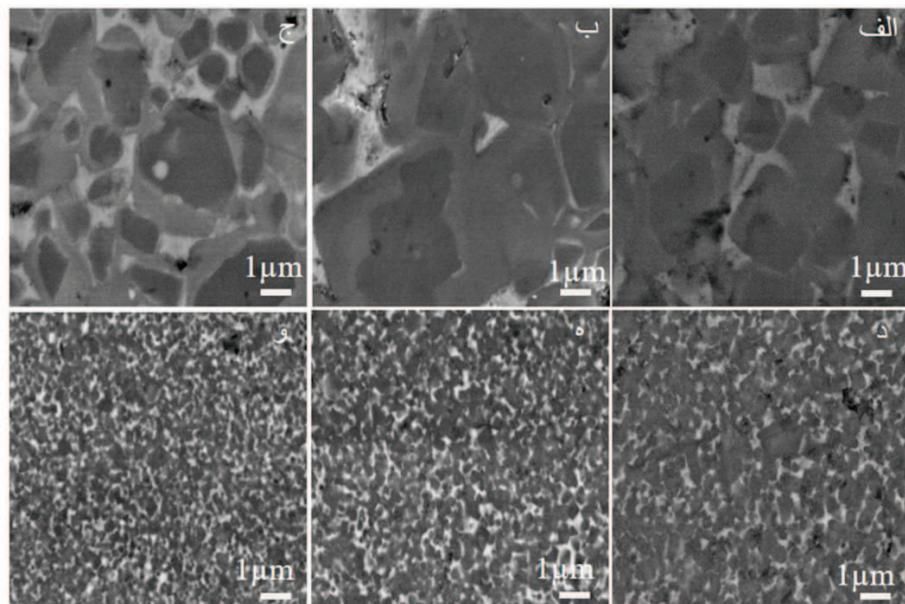
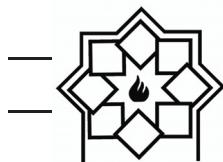


شکل ۱- طیف‌های XRD مربوط به ترکیبات (JCPDS: 042-1489)،  $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$  و  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$

سانتیگراد بیش از  $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$  می‌باشد [۱۰]. این مهم به خاطر میل زیاد همنشینی میان  $\text{Ti}$ ،  $\text{C}$  و  $\text{N}_2$  در سیستم می‌باشد [۱۲]. هر چقدر پایداری فاز کاربید بالاتر باشد میزان انحلال و پس از آن درشت شدن فاز  $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$  کندتر و با تاخیر همراه خواهد بود. مقایسه قسمت‌های (الف) و (د) از شکل ۲ نشان می‌دهد که حضور  $\text{N}_2$  بطور مؤثری اندازه دانه را از  $6/3$  میکرومتر به  $7/0$  میکرومتر کاهش می‌دهد. 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 کاربید مولیبیدن دیده می‌شود. در مقابل دیده می‌شود که اثر افزودن این کاربید بر سایز دانه‌ها در سرمتهای کربوناتیرایدی بسیار ضعیف و جزئی می‌باشد.

## ۲-۳- بررسی ریزساختار با استفاده از SEM میکروسکوپ

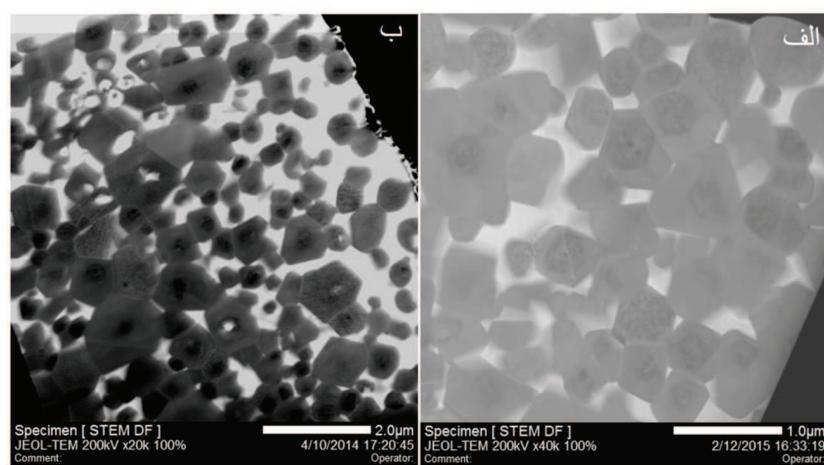
شکل ۲ ریزساختارهای مربوط به سرمتهای  $(\text{TiW})\text{C-Ni}$  و  $(\text{TiW})\text{CN-Ni}$  را پس از اضافه شدن مقادیر مختلفی از  $\text{Mo}_2\text{C}$  نشان می‌دهد. نکته بسیار واضح و مشخصی که در این شکل دیده می‌شود آن است که نرخ رشد ذرات (C<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>)  $\text{Ti}$  بسیار کندتر از ذرات  $\text{TiC}$  است که این امر به دلیل این واقعیت است که  $\text{N}_2$  اثر ثبیت کنندگی اثبات شده‌ای بر روی فاز  $\text{TiC}$  دارد [۱۱-۱۰]. این همان انرژی آزاد گیس برای تشکیل  $\text{Ti}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$  است که با افزایش میزان  $\text{N}_2$ ، کاهش می‌یابد. همچنین محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهند که میزان پایداری  $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$  و  $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$  در دمای ۱۵۰۰ درجه



شکل ۲- تصاویر SEM: (الف)، (بـ)، (جـ)، (دـ)، (بـ)، (جـ)  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})\text{C}-8\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$ ،  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})\text{C}-2\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$ ،  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})-8\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$  و  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})-2\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$  و  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})-20\text{Ni}$

به سرمتهای  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})\text{CN}_{0.3}-2\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$  و  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})\text{CN}_{0.3}-8\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$  در شکل ۳ نمایش داده شده است. در این تصاویر دیده می‌شود که افزایش مقادیر کاربید مولیبیدن منجر به کاهش اندازه دانه‌ها از حدود  $55\text{ }\mu\text{m}$  به کمتر از  $5\text{ }\mu\text{m}$  میکرومتر می‌گردد.

سرمهایی که تحت فشار  $\text{N}_2$  فرآوری شده‌اند دارای دانه‌هایی بسیار کوچک می‌باشند بطوری که 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) و  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})-2\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$  و  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})-8\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$  و  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})-20\text{Ni}$



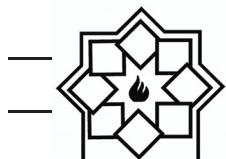
۶ طیف مربوط به آزمون EDS در لایه اطراف هسته نمونه‌های مذکور مشاهده می‌گردد. بوضوح دیده می‌شود که درصد عنصر Mo در این لایه به مراتب بیش از هسته می‌باشد. همچنین با افزایش میزان کاربید ثانویه دیده می‌شود که درصد وزنی Mo از ۴۳/۱۱ به ۴۷/۴ افزایش قابل توجهی یافته است. همچنین همانطور که قبلانیز به آن اشاره شد با افزایش مقدار Mo<sub>2</sub>C میزان عنصر W در این لایه کاهش یافته است.

### ۳-۳- خواص مکانیکی

سختی این نمونه‌ها با استفاده از روش ویکرز اندازه‌گیری شده و چشمگی آنها توسط معادله شتی محاسبه گردید (شکل ۷). لازم به توضیح است که برای اطمینان از مقادیر به دست آمده، آزمون سختی سنجی بر روی سه نمونه مشابهی که تحت شرایط مورد نظر فراوری شده بودند انجام گرفت. تحقیقات قبلی نشان می‌دهند که افزودن Mo<sub>2</sub>C باعث بهبود ترشوندگی کاربیدهایی چون Ti(CN) و TiC 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 کنندگی این کاربید ثانویه تناسب دارد. همچنین در این کار پژوهشی سختی نمونه‌های حاوی C (Ti<sub>0.93</sub>W<sub>0.07</sub>)C<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub> که با CN نشان داده شده‌اند، با افزایش مقدار Mo<sub>2</sub>C از ۷/۱۲ به ۹/۱۲ گیگاپاسکال افزایش می‌یابد. این بهبود خواص مکانیکی با خاصیت ریزدانه کنندگی این کاربید ثانویه تناسب دارد. همچنین در این کار اختصاراً با حرف C نمایش داده شده‌اند برابر با ۳/۹ گیگاپاسکال اندازه‌گیری گردید که با افزودن ۵ و ۸ درصد از Mo<sub>2</sub>C این مقدار از سختی به ترتیب تا ۷/۱۲ و ۹/۱۲ و

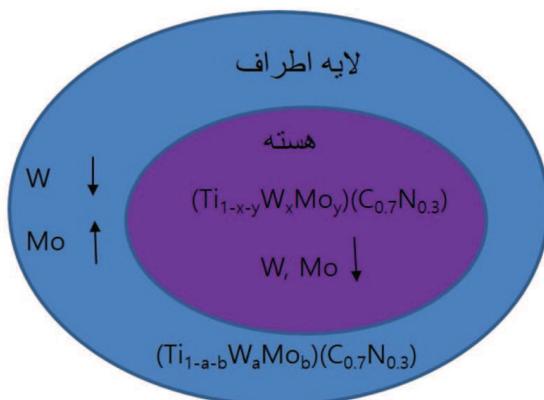
از طرف دیگر این تصاویر نشان می‌دهند که دانه‌های بوجود آمده در این سرمتهای از هسته و لایه دورتادور هسته تشکیل شده‌اند. کتراست و اختلاف رنگ موجود در ساختار هسته و لایه مذکور نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی آنها متفاوت هستند. بهمنظور دستیابی به درک بهتری از انحلال و رسوب کاربیدها، مقدار عناصر W و Mo در هسته 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 سرمت (Ti<sub>0.93</sub>W<sub>0.07</sub>)C-Mo<sub>2</sub>C-20Ni با افزایش مقدار کاربید ثانویه Mo<sub>2</sub>C، 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 می‌یابند. افزایش درصد این دو عنصر در Ni در نتیجه انحلال WC و Mo<sub>2</sub>C 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 (Ti<sub>0.93</sub>W<sub>0.07</sub>)C-2Mo<sub>2</sub>C-20Ni نموده‌ای 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<sub>2</sub>C از ۲ به ۸ درصد، درصد های وزنی W و Mo به ترتیب از ۰/۱۹ به ۰/۵۰ و ۰/۱۴ به ۰/۰۸ تغییر یافته‌اند. ناجیز بودن عنصر Mo به دلیل همنشینی<sup>۱</sup> ضعیف W و Mo با N<sub>2</sub> می‌باشد. در شکل

<sup>۱</sup> affinity

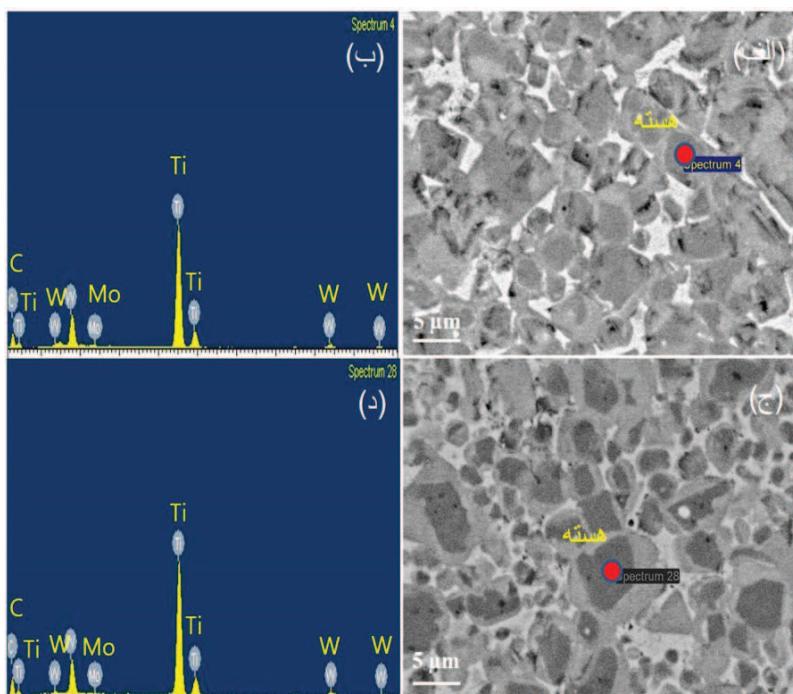


میزان چقرمگی کاهش پیدا نمود. به بیان دیگر واضح است که با افزایش میزان کاربید ثانویه و افزایش سختی، میزان شکنندگی این سرمتهای افزایش و تحمل تغییر فرم پلاستیک در این مواد کاهش می‌یابد.

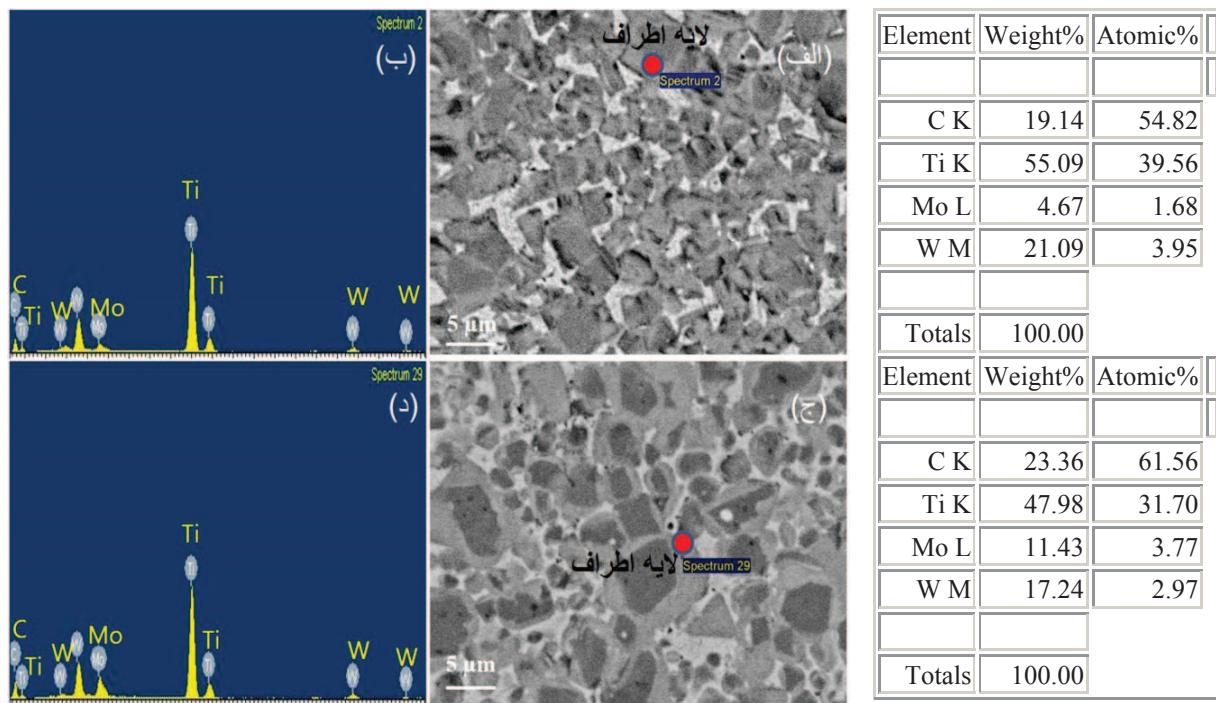
۹۵/۱۲ گیگاپاسکال افزایش یافت. روشی است که حتی برای سرمتهای عاری از  $N_2$ ، با افزایش درصد کاربید ثانویه سختی بهبود می‌یابد اگرچه این بهبود به اندازه زمانی نیست که  $N_2$  باعث ریزکردن مؤثر دانه‌ها گردد. علاوه بر این همانطور که انتظار هم می‌رفت با افزودن کاربید ثانویه



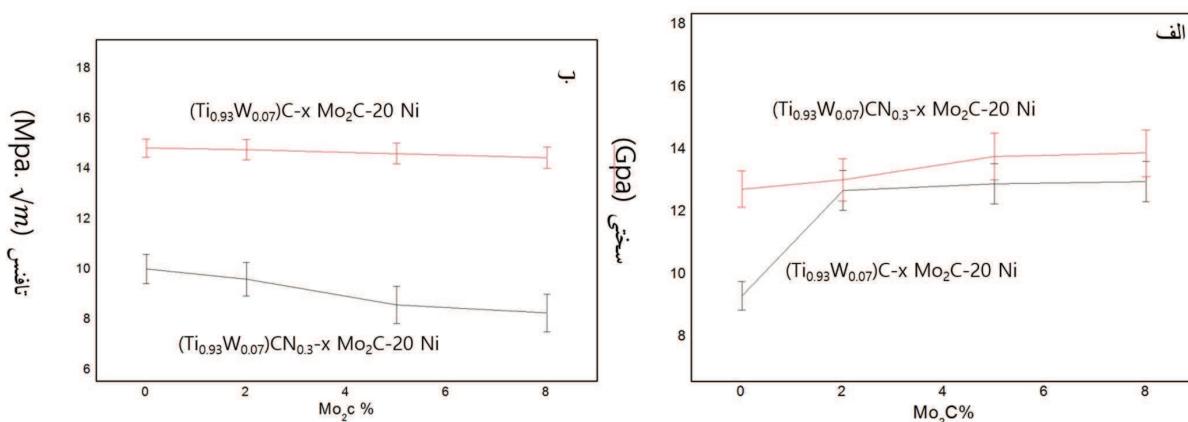
شکل ۴- نمایی از ذرات با شکل هسته/لایه اطراف و تغییر عناصر آلیاژی در اثر افزایش  $Mo_2C$ .



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



شکل ۶- تصاویر SEM و EDS لایه اطراف در: (الف) و (ب)  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})\text{C}-2\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$  و (ج) و (د)  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})\text{C}-8\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$



شکل ۷- خواص سختی و چقرمگی سرمتهای در اثر افزایش میزان  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

نهایتاً انجام فرآیند تف جوشی، سرمتهای مورد نظر سنتز

شد. در این تحقیق مشخص گردید:  
- سرمتهای  $(\text{Ti}_{0.93}\text{W}_{0.07})\text{C/CN}_{0.3}-\text{Mo}_2\text{C}-20\text{Ni}$  دارای ساختاری متشکل از هسته و لایه پیرامون آن می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش ابتدا شرایط بهینه تولید پودر محلول‌های جامد  $(\text{TiW})\text{C}/(\text{TiW})\text{CN}$  استحصال گردید. سپس با مخلوط کردن این مواد با پودر Ni و همچنین Mo<sub>2</sub>C و



- 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  $(\text{Ti}_{0.5}, \text{W}_{0.5})\text{C}$  based cermet inserts containing  $\text{Mo}_2\text{C}$ ", 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  $(\text{Ti}0.93\text{W}0.07)\text{C}-x\text{WC}-20\text{Ni}$  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/ $(\text{Ti}_x\text{Me}_1-x)(\text{Cu}\text{Nv})$  system ( $\text{Me} = \text{Mo, W}$ )", 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

- بدليل هم‌نشینی ضعیفی که W و Mo با  $\text{N}_2$  دارند پایداری  $(\text{TiWMo})\text{CN}$  کمتر از  $(\text{TiW})\text{CN}$  است.
- حضور  $\text{N}_2$  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 کاربید ثانویه میزان Mo موجود در این لایه افزایش می‌یابد. بعلاوه با افزایش مقدار  $\text{Mo}_2\text{C}$  میزان عنصر W در لایه اطراف هسته کاهش می‌یابد.
- هر دو پارامتر استفاده از  $\text{N}_2$  در طی فرآیند احیا و همچنین افزودن کاربید ثانویه منجر به افزایش سختی این سرمتهای می‌گردد.

## 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  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -20 wt. % Ni cermet Materials at High Temperatures", Vol. 34, pp. 272-278, 2017.
- [2] B. Lopez Ezquerra, R. Gonzalez Ojeda, I. Iparraguirre, N. Rodriguez, J.M. Sanchez-Moreno, "Presintering of TiCN-TiC-WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni cermets under  $\text{N}_2-\text{H}_2$  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  $\text{NiBa}(\text{Zr,Y})\text{O}_3$  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. Rafiae, 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.