

## بررسی خواص کامپوزیت W-ZrC ساخته شده با نسبت‌های مولی مختلف از ZrO<sub>2</sub> و WC

احسان دهقان منشادی، حمیدرضا بهاروندی، علی علیزاده، حسن مجیدی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

[ehsan\\_dehgan\\_man@yahoo.com](mailto:ehsan_dehgan_man@yahoo.com)

### چکیده:

یکی از مهم‌ترین کامپوزیت‌های زمینه فلزی، کامپوزیت W-ZrC است. چرا که فاز کاربید در این کامپوزیت باعث سختی و مقاومت به خروش آن در دمای بالا شده و انعطاف پذیری تنگستن سبب مقاومت به شکست کامپوزیت می‌گردد. همچنین وزن این کامپوزیت نسبت به تنگستن یکپارچه به مرتبه کمتر است. روش‌های گوناگونی برای ساخت کامپوزیت W-ZrC در دنیا ارائه شده است که انتخاب نوع روش به تجهیزات و خواص مورد نیاز از کامپوزیت بستگی دارد. در این پژوهش خواص کامپوزیت W-ZrC ساخته شده از طریق زینتر واکنشی با نسبت‌های مولی مختلف از WC و ZrO<sub>2</sub>، مورد بررسی قرار گرفت. چرا که در این روش مواد خام ارزان‌تر، نیاز به تجهیزات کمتر و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است. برای این منظور پودرهای کاربید تنگستن و زیرکونیا را با دو نسبت مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ توسط آسیاب سیارهای مخلوط و سپس پودر حاصله توسط پرس تک محور شکل داده شد و در نهایت پس از پیرویز در دمای ۰°C نمونه‌ها در دمای ۲۲۰°C، در محیط خلاء زینتر شدند. آزمون XRD و تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد کامپوزیت W-ZrC در دمای ۲۲۰°C تشکیل شده است، ولی هنوز مقداری از ترکیبات واکنش نکرده وجود دارند و مقداری از ترکیبات ناخواسته به وجود آمده‌اند. در این روش چگالی نسبی ۹۱٪ و ۹۰٪ و ۹۱٪ و ۹۰٪ به ترتیب برای نسبت مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ به دست آمد. همچنین مشاهده شد که با افزایش دما مدول یانگ برای هر دو نسبت مولی افزایش یافت به طوری که برای نسبت مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ به ترتیب مدول یانگ ۲۵۴ GPa و ۱۷۱ GPa به دست آمد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ فروردین ۱۳۹۴

پذیرش: ۲۰ شهریور ۱۳۹۴

### کلید واژه:

زنتر واکنشی، کاربید تنگستن، زیرکونیا، پیرویز، مدول یانگ، چگالی

ویژه‌ای قرار گرفتند [۱]. دلیل استفاده این فلز خواص ویژه آن نظیر نقطه ذوب بالا در حدود ۳۴۱۰°C، استحکام در دمای بالا، مقاومت به خوردگی خوب، ضریب انبساط حرارتی پایین و مدول الاستیک بالا در حدود ۳۸۰ GPa-۳۱۰ است [۲و۳]. همچنین این فلز از مقاومت به سایش و

### ۱- مقدمه

استفاده از فلزات و آلیاژهای دیرگداز همچون تنگستن در قطعات مختلف از صنایع هوافضا نظیر نازل‌های موشک، پوسته‌ها، محفظه‌های احتراق و سایر قسمت‌ها مورد توجه



بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین، مدول الاستیک بالا و خواص مکانیکی عالی یکی از سرامیک‌های مهم است [۶ و ۸]. به علت چگالی پایین کاربید زیرکونیوم ( $6/63 \text{ gr/cm}^3$ )، یک کامپوزیت W-ZrC متشکل از حجم برابر از تنگستن و کاربید زیرکونیوم در حدود ۳۳٪ از یک تنگستن خالص سبک‌تر است. در این کامپوزیت متوسط ضریب انبساط خطی تنگستن و کاربید زیرکونیوم در  $20^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد (به ترتیب با مقادیر  $4/5 \times 10^{-6}$  در  $0^\circ\text{C}$  و  $4 \times 10^{-6}$  در  $1000^\circ\text{C}$ ) تقریباً مشابه است [۹]. همچنین هدایت حرارتی کاربید زیرکونیوم در دمای  $1000^\circ\text{C}$  تا  $2200^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد از تنگستن پایین‌تر است ( $W/m \cdot K = 10.5 \pm 1.0$  برای تنگستن و  $4.0 \pm 1.0 W/m \cdot K$  برای کاربید زیرکونیوم). از طرفی ذرات کاربید زیرکونیوم مانع از رشد دانه‌های تنگستن شده و در نتیجه باعث خروش پایین و افزایش استحکام تنگستن در دمای بالا می‌گردد [۱۰]. البته به علت ترکیبات کووالانسی قوی و نقطه ذوب بالای کاربید زیرکونیوم، متراکم کردن آن با فلزات دیرگذار معمولاً به دمای زیتر بسیار بالا نیاز دارد [۱۱].

روش‌های گوناگونی از جمله پرس گرم، جبران جابجایی تخلخل‌ها و زینتر واکنشی برای ساخت کامپوزیت W-ZrC وجود دارد [۱۲]. در روش پرس گرم پودرهای تنگستن و کاربید زیرکونیوم با یکدیگر مخلوط شده و همزمان تحت فشار و حرارت بالا قرار می‌گیرند با این حال این روش برای بسیاری از قطعات پیچیده مانند نازل‌های موشک مناسب نیست [۱۳ - ۱۴].

روش جبران جابجایی تخلخل‌ها شامل عملیات نفوذ

خرش عالی در دماهای بالا برخوردار است که باعث شده است به ماده‌ای مناسب برای بسیاری از کاربردهای ساختاری مهم در دمای بالا تبدیل شود [۴]. با این حال وزن زیاد این فلز (چگالی  $19/3 \text{ gr/cm}^3$ ) و کاهش استحکام آن با افزایش دما از معایب این فلز در دماهای بالا است به عنوان مثال استحکام تنگستن خالص در حدود  $60^\circ\text{C}$  در دمای  $1000^\circ\text{C}$  نسبت به دمای اتاق کاهش می‌باید؛ بنابراین به منظور بهبود استحکام دما بالای تنگستن مطالعات بر روی آلیاژسازی آن با رنیوم و یا استفاده از ذرات اکسیدها و کاربیدهای دیرگذار نظیر  $\text{ThO}_2, \text{ZrO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$  متمرکز شده است. استفاده از رنیوم علاوه بر افزایش هزینه‌های تولید کمکی به کاهش مشکل استحکام در دمای بالای تنگستن نمی‌کند [۵ و ۶]. ذرات افزوده شده، جلوی رشد دانه تنگستن و حرکت نابجایی‌ها را می‌گیرند، در نتیجه منجر به افزایش استحکام و کاهش نرخ خروش در دمای بالا می‌گردند.

به طور کلی مواد کامپوزیتی متشکل از فلزات دیرگذار ( $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ ) و کاربیدها ( $\text{W}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ta}$ ) ترکیبی از خواص عالی شیمیایی، مکانیکی و حرارتی را دارا هستند. چنین کامپوزیت‌هایی دارای سختی، مقاومت به سایش و خروش بالاتر بوده و وزن نسبتاً کمتری نسبت به فلزات دیرگذار دارند. همچنین این کامپوزیت‌ها دارای تافس و استحکام شکست بالاتر هستند و تا حد بسیار بالای مقاومت به شوک حرارتی را افزایش می‌دهند [۷].

یکی از مهم‌ترین این کامپوزیت‌ها، کامپوزیت W-ZrC است. کاربید زیرکونیوم در این کامپوزیت به علت نقطه ذوب بالا، مقاومت عالی در برابر مواد شیمیایی، هدایت الکتریکی



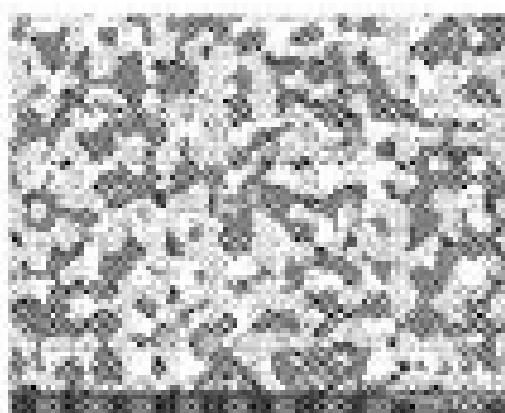
کامپوزیت W-ZrC با چگالی‌ای نزدیک چگالی تئوری می‌شود.

با توجه به موارد بیان شده در این تحقیق تاثیر پارامتر نسبت بین اجزا تشکیل دهنده (نسبت مولی WC:ZrO<sub>2</sub> معادل ۲:۱ و ۳:۱) در دمای زینتر ۲۲۰۰°C روی ترکیب نهایی کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت.

**رژیم فنولیک** **پودر کاربید تنگستن** **پودر زیرکونیا** **پودر زیرکونیا** **پایندر**

مخلوط کردن پودرهای اولیه

تشکیل یک حلal غیر آلی
تشکیل سوسپانسیونی از ترکیب کاربید تنگستن و زیرکونیا
تشکیل دوغابی از مخلوط کاربید تنگستن و زیرکونیا
همگن کردن ترکیب پودرهای کاربید تنگستن و زیرکونیا
تشکیل یک قطعه خام از ترکیب پودری کاربید تنگستن و زیرکونیا
پیرولیز قطعه خام تشکیل شده از کاربید تنگستن و زیرکونیا
زینتر قطعه خام تشکیل شده
تشکیل کامپوزیت W-ZrC



شکل ۱- روش ساخت کامپوزیت W-ZrC از طریق زینتر واکنشی پودر ZrO<sub>2</sub> و پودر WC [۱۵].

واکنش پذیر یک مایع فلزی به یک پیش شکل سرامیکی، صلب، متخلخل، در فشار محیط است. این پیش شکل با روش پرس تولید می‌شود که دارای ضعف‌هایی مانند عدم تولید قطعات با اشکال پیچیده و عدم توانایی تولید قطعات بزرگ خواهد بود[۱۳-۱۴]. در روش زینتر واکنشی پودرهای ZrO<sub>2</sub> و یا ZrSiO<sub>4</sub> با پودر WC با دمای ۱۸۵۰ درجه سانتی‌گراد واکنش می‌دهند تا فازهای تنگستن و کاربید زیرکونیوم مطابق با واکنش‌های تعادلی زیر تشکیل شوند[۱۴-۱۷ و ۱۲].

1-  $3\text{WC} + \text{ZrO}_2 = \text{ZrC} + 3\text{W} + 2\text{CO} \text{ (g)}$   
 2-  $\text{ZrSiO}_4 + 2\text{WC} = \text{ZrC} + 2\text{W} + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \text{ (g)}$

همانطوری که اشاره شد روش‌های مختلفی برای تولید این کامپوزیت وجود دارد که یکی از جدید ترین روش‌ها، روش زینتر واکنشی است[۱۵]. در این تحقیق از روش زینتر واکنشی بین پودرهای زیرکونیا و کاربید تنگستن، یک ترکیب کاربید و فلز زمینه (W-ZrC)، ایجاد می‌شود و نیازی به فشار بالا و یا عملیات پرداخت‌کاری اضافی نیست. در شکل ۱ جزیيات ساخت کامپوزیت W-ZrC به این روش آورده شده است.

ابتدا پودر WC و ZrO<sub>2</sub> به همراه یک بایندر با هم مخلوط شده تا یک ترکیب پیش‌ماده<sup>۱</sup> تشکیل شود. این ترکیب ممکن است در مرحله بعد با استفاده از روش‌های معمول شکل دادن سرامیک‌ها به صورت یک جسم خام شکل داده شود. سپس بایندر موجود در این جسم خام حاوی ترکیب همگنی از پودر WC و ZrO<sub>2</sub> تکلیس می‌شود. در مرحله بعد یک زینتر بدون فشار انجام شده که باعث تولید

<sup>1</sup> Precursor



## ۲-۲- فعالیت‌های تجربی

فرآیند ساخت کامپوزیت مطابق با شکل ۱ است؛ برای این منظور ابتدا مواد اولیه شامل پودرهای کاربید تنگستن و زیرکونیا با نسبت‌های مولی ۲ به ۱ و ۳ به ۱ (به عنوان مثال  $WC=3$  و  $ZrO_2=1$ ) توزین و مخلوط شدند. سپس پودر مخلوط شده با آتانول و چسب مخلوط و سوسپانسیون تشکیل شد. بعد از همگن کردن سوسپانسیون به وسیله آسیاب سیاره‌ای به مدت چهار ساعت، محتویات در آون خشک شده و پس از الک کردن، به وسیله پرس هیدرو استاتیک با فشار ۱۷۰ Mpa به مدت ۱۰ ثانیه فشرده شدند تا به صورت قرص درآیند. سپس قرص‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای  $600^{\circ}C$  قرار گرفتند تا مواد آلی از ساختار حذف گردند. بعد از انجام پیروولیز نمونه‌ها به کوره خلا منتقل و در دمای  $2200^{\circ}C$  به مدت یک ساعت زینتر شدند. بعد از تولید کامپوزیت، فازهای تشکیل شده و درصد حجمی آن‌ها به وسیله آنالیز XRD و نرم‌افزار Xpert شناسایی و نقش نسبت مولی روی آن‌ها بررسی گردید. در ادامه نیز ریز ساختار نمونه‌ها با SEM بررسی گردید، همچنین تأثیر نسب مولی بین اجزا تشکیل دهنده روی میزان تخلخل و مدول کامپوزیت و سختی به ترتیب روش‌های ارشمیدوس (استاندارد ASTM B113) و آزمون فراصوتی (استاندارد E797-95) و میکروسختی (استاندارد ASTM E10) بررسی شد.

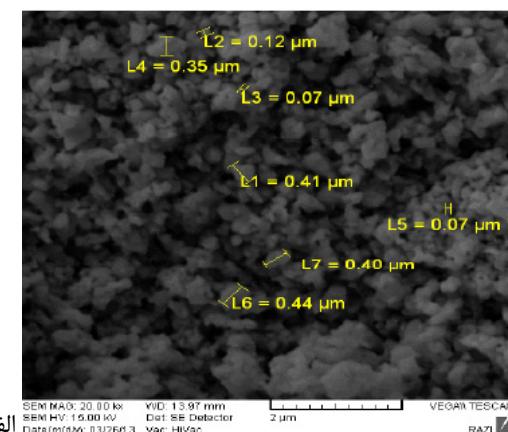
## ۳- نتایج و بحث

### ۱-۳- بررسی تأثیر نسبت بین اجزا روی فازهای تشکیل شده

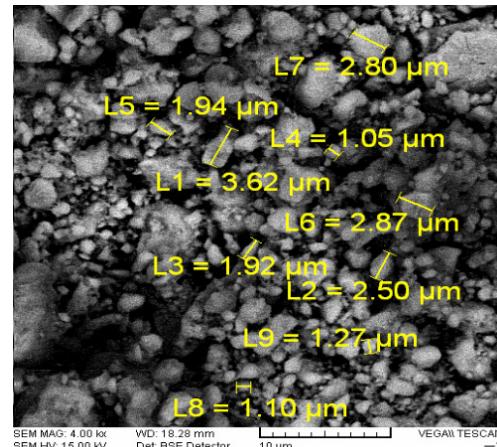
در شکل ۳ نتایج آزمایش XRD، مخلوط پودرهای WC و

## ۱-۲- مواد

مواد اصلی مورد استفاده در این تحقیق شامل پودر کاربید تنگستن با اندازه  $0.08/0.2$  میکرون که از شرکت Euro Tungsten و پودر زیرکونیا با اندازه تقریبی  $0.1/0.2$  میکرون که از شرکت بازرگانی ایران و روسیه تهیه شده بود. مورفولوژی این دو پودر در شکل ۲ به نمایش در آمد است.



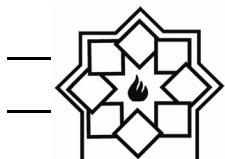
الف



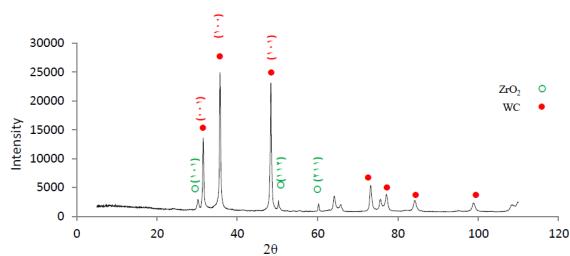
ب

شکل ۲- تصویر SEM پودر (الف) و (ب)  $ZrO_2$  و WC

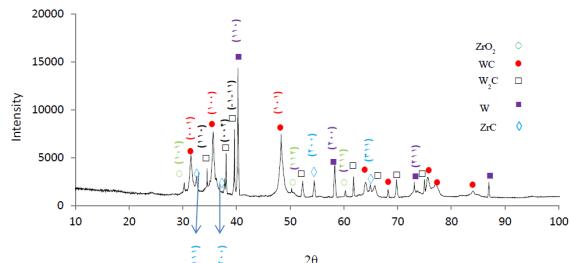
همچنین به منظور تهیه سوسپانسیون و ایجاد استحکام خام در نمونه به ترتیب از آتانول با خلوص ۹۹٪ و پلی وینیل الکل به عنوان چسب استفاده گردید.



مشخص است در این حالت مشابه حالت ۱ به ۳ با افزایش دما تا  $2200^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد فازهای  $\text{W}_2\text{C}$ , تنگستن و کاربید زیرکونیوم تشکیل شده است، با این تفاوت که مقادیرشان کمتر از حالت قبل است، از طرفی مقادیر باقیمانده از کاربید تنگستن و زیرکونیا موجود، نشان دهنده آن است که واکنش در این حالت کامل صورت نگرفته است.



شکل ۵- نمودار XRD مخلوط پودر WC و پودر  $\text{ZrO}_2$  با نسبت مولی ۲ به ۱ قبل از زینتر

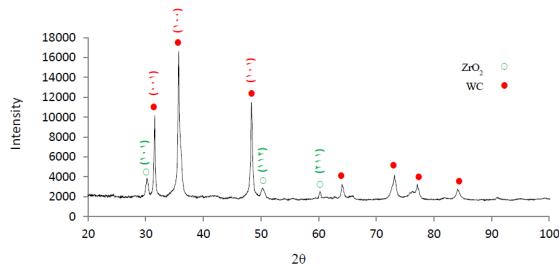


شکل ۶- نمودار XRD مخلوط پودر WC و پودر  $\text{ZrO}_2$  با نسبت مولی ۲ به ۱ در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$

### ۲-۳- محاسبه درصد حجمی فازها

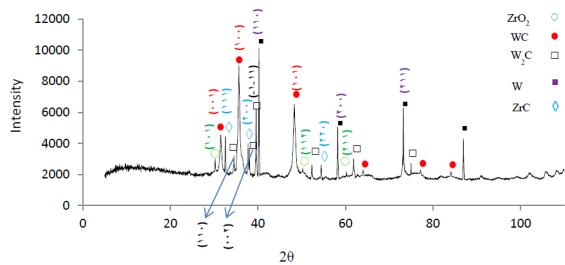
در این قسمت به منظور مشخص شدن پیشرفت واکنش جهت تولید کامپوزیت، درصد حجمی فازهای موجود در کامپوزیت در هر دو نسبت مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$  توسط نرم افزار Xpert محاسبه شد. همان‌طور که بیان شد برای این منظور، با استفاده از نرم افزار Xpert HighScore از کسر حاصل از سطح زیر پیک‌های مربوط به هر فاز نسبت به کل سطح زیر منحنی استفاده می‌شود.

$\text{ZrO}_2$  با نسبت مولی ۳ به ۱ قبل از زینتر نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه از ترکیب کاربید تنگستن و اکسید زیرکونیوم تشکیل شده است.



شکل ۳- نمودار XRD مخلوط پودر  $\text{WC}$  و پودر  $\text{ZrO}_2$  با نسبت مولی ۳ به ۱ قبل از زینتر

در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش دما تا  $2200^{\circ}\text{C}$  سانتی گراد از مقدار فازهای کاربید تنگستن و زیرکونیا کاسته شده و فاز  $\text{W}_2\text{C}$  تشکیل می‌شود که نشان دهنده انجام واکنش بین کاربید تنگستن و زیرکونیا است. همچنین از روی نمودار مشخص است که فازهای تنگستن و کاربید زیرکونیوم هم‌زمان با کاهش مقادیر WC و  $\text{ZrO}_2$  تشکیل شده‌اند. البته مقادیر باقیمانده از فازهای WC و  $\text{ZrO}_2$  نشان دهنده این است که واکنش بین این دو فاز برای تشکیل کامپوزیت کامل صورت نگرفته است.

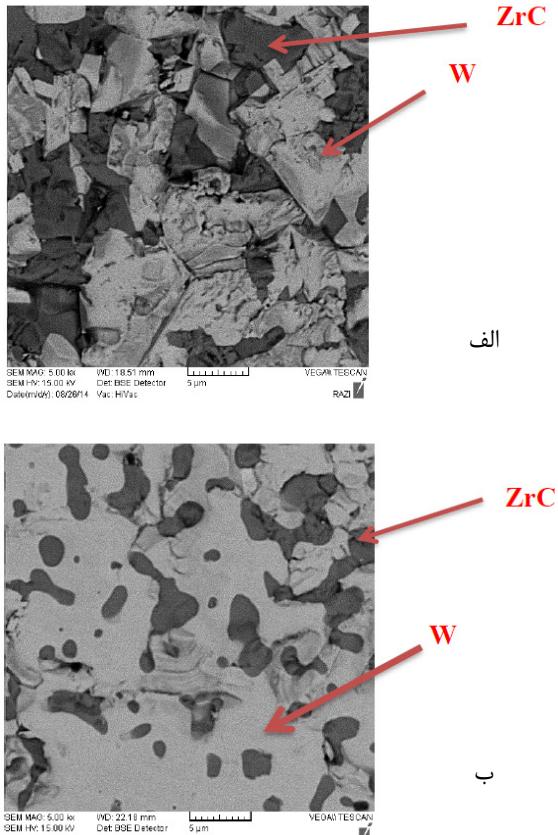


شکل ۴- نمودار XRD مخلوط پودر WC و پودر  $\text{ZrO}_2$  با نسبت مولی ۳ به ۱ در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$ .

در شکل‌های ۵ و ۶ نتایج XRD مربوط به نمونه دارای نسبت مولی ۲ به ۱ به نمایش درآمده است. همان‌طور که



مشخص است، تصویر از مناطق روشن و تیره تشکیل شده است.



شکل ۷- تصویر SEM از کامپوزیت ساخته شده

الف) نسبت مولی ۳ به ۱

ب) نسبت مولی ۲ به ۱ در دمای ۲۲۰۰°C

به منظور بررسی بیشتر فازهای روشن و تیره در ساختار، یک آنالیز به روش اسکن خطی از فاز روشن و فاز تیره به صورت جداگانه گرفته شد. شکل ۸ اسکن خطی از فاز روشن و شکل ۹ اسکن خطی از فاز تیره نمونه زینتر شده با نسبت مولی ۳ به ۱ در دمای ۲۲۰۰ سانتی گراد را نشان می‌دهد. بنابراین به کمک این روش مشخص شد که فاز روشن متشكل از تنگستن و فاز تیره شامل کاربید زیرکونیوم است. از طرفی با توجه به خصوصیت تصویر الکترون

بنابراین با محاسبه سطح زیر منحنی مربوط به پیک هر کدام از فازهای موجود در الگوی XRD کامپوزیت و تقسیم آن بر سطح زیر کل منحنی، درصد حجمی فازها به دست آمده است.

درصد حجمی فازهای به دست آمده در دمای ۲۲۰۰°C نسبت های مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ بین اجزا تشکیل دهنده به ترتیب در جدول ۱ درآمده است.

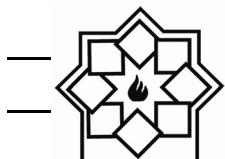
جدول ۱- درصد حجمی فازهای موجود در ساختار

	نسبت مولی فازهای موجود در ساختار					ZrO <sub>2</sub> /WC
	ZrC	W	W <sub>2</sub> C	ZrO <sub>2</sub>	WC	
۱	۱۶	۳۰	۲۵	۷	۲۲	۱/۳
۲	۱۲	۱۶	۳۰	۲۱	۲۱	۱/۲

با مشاهده نتایج و نسبت های به دست آمده از فازها مشخص است که در نسبت مولی ۳ به ۱ فازهای تنگستن و کاربید زیرکونیوم بیشتری تشکیل می شوند، که نشان دهنده واکنش پذیری بهتر پودرهای کاربید تنگستن و زیرکونیا در این حالت است و همان طور که در قبل بیان شد نتایج به دست آمده از نمودارهای XRD نیز تایید کننده این مطلب است.

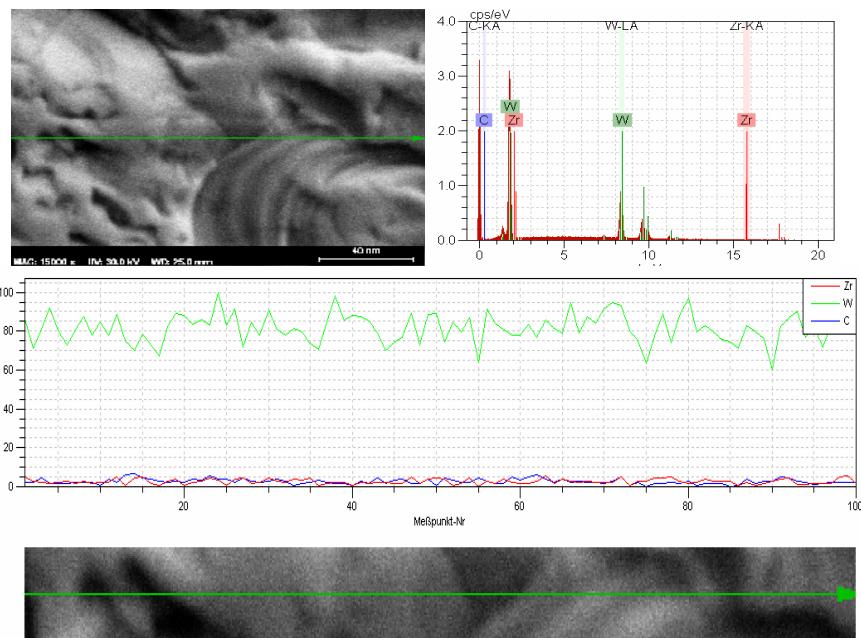
### ۳-۳- بررسی ریز ساختار نمونه ها

ریز ساختار کامپوزیت W-ZrC ساخته شده به روش زینتر واکنشی پودرهای ZrO<sub>2</sub> و WC با کمک تصاویر الکترون برگشتی میکروسکوپ الکترونی در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی گراد برای نسبت های مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ تصویر الکترون برگشتی میکروسکوپ الکترونی را به ترتیب در دمای ۲۲۰۰°C برای نسبت مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ نشان داده است. همانگونه که

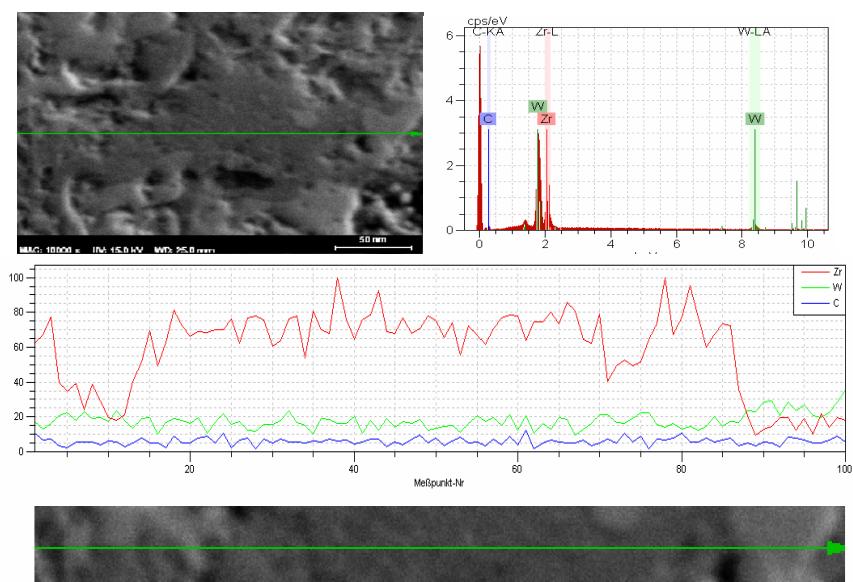


اینکه در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$  فاز  $\text{W}$  و  $\text{ZrC}$  تشکیل شده است، می‌توان نتیجه گرفت که مناطق روشن، تنگستن و مناطق تیره، کاربید زیرکونیوم است.

برگشتی، مناطق روشن در برگیرنده عنصر سنگین‌تر است؛ چراکه عنصر سنگین‌تر الکترون بیشتری را از خود بازتاب می‌کند؛ بنابراین با توجه به نتایج آزمون XRD مبنی بر



شکل ۸- نمونه اسکن خطی از فاز روشن موجود در تصویر الکترون برگشتی میکروسکوپ الکترونی (SEM) از کامپوزیت  $\text{W-ZrC}$  ساخته شده در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۹- نمونه اسکن خطی از فاز تیره موجود در تصویر الکترون برگشتی میکروسکوپ الکترونی (SEM) از کامپوزیت  $\text{W-ZrC}$  ساخته شده در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$ .



### ۴-۳- بررسی تاثیر پارامترها بر چگالی، مدول الاستیسیته و سختی نمونه‌ها

با توجه به وزن خشک، وزن غوطه‌وری و وزن اشباع نمونه‌های مختلف، چگالی و میزان تخلخل آن‌ها محاسبه و نتایج آن در جدول ۲ گزارش شده است.

با توجه به درصد حجمی فازهای به دست آمده برای کامپوزیت W-ZrC با نسبت مولی ۲ به ۱ و شکل ۷ (ب) مشاهده می‌شود، که مقدار فازهای تنگستن و کاربید زیرکونیوم تشکیل شده در این حالت، نسبت به کامپوزیت با نسبت مولی ۳ به ۱ کمتر است. که علت آن را می‌توان واکنش پذیری نسبتاً ضعیف کاربید تنگستن و زیرکونیا در این حالت توجیه کرد.

جدول ۲- مقادیر چگالی‌های مختلف

چگالی ظاهری نسبی٪	چگالی ظاهری نسبی٪ ظاهری٪	چگالی کل تخلخل٪	دما خام بالک (g/cm <sup>3</sup> )	دما ZrO <sub>2</sub> /WC (g/cm <sup>3</sup> )	۱/۳	۲۲۰۰
۸/۹۰	۵/۳۲	۹۱/۰۹	۱۳/۸۶	۱۳/۱۲	۷/۱۴	
۱۹/۹۳	۹/۴۲	۸۰/۰۶	۱۱/۴۲	۱۰/۳۵	۶/۷۸	۱/۲

چسبندگی کم بین ذرات باعث زیتر پذیری کم ذرات در کامپوزیت می‌شود که خود نقش به سزایی در کاهش استحکام و سختی کامپوزیت دارد.

با توجه به چگالی محاسبه شده برای کامپوزیت W-ZrC در دمای زیتر که در قسمت قبل بیان شد و با توجه به سرعت صوت در نمونه، مدول الاستیسیته نمونه‌ها برای نسبت مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر با ۲۵۴ GPa و ۱۷۸ GPa به دست آمد. به نظر می‌رسد به علت چگالی بیشتر و تخلخل کمتر در نسبت مولی ۳ به ۱ مدول از نسبت مولی ۲ به ۱ بیشتر است، چرا که مدول ارتباط مستقیمی با چگالی و سرعت صوت در نمونه دارد.

سختی نمونه‌ها با استفاده از روش میکروسختی پس از زیتر نمونه‌ها انجام شد، لازم به ذکر است که نتایج، حاصل

با توجه به مقادیر جدول ۲ مشاهده می‌شود، که مقدار چگالی‌های کلی ظاهری برای هر دو نسبت مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ در مرحله زیتر، افزایش پیدا کرده است که نشان از متراکم شدن نمونه‌ها با افزایش دما دارد. از طرفی از آنجایی که درصد تخلخل رابطه‌ای مستقیم با چگالی دارد بنابراین مشاهده می‌شود با افزایش دما از محیط تا ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و متراکم شدن نمونه‌ها در اثر چسبندگی بین ذرات در حین زیتر که نتیجه آن حذف برخی از تخلخل‌ها و یا بسته شدن تعدادی از آن‌ها است، از درصد کل تخلخل‌ها کاسته شده است، ولی در مجموع درصد تخلخل‌ها بالا است که به نظر می‌رسد به علت عدم واکنش کامل بین مواد اولیه و یا به علت خوب پرس نشدن مواد قبل از مرحله زیتر است. از طرفی تخلخل باقی مانده و ایجاد استحکام



- زیرکونیوم در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتیگراد برای نسبت‌های مولی ۳ به ۱ حاصل شد.
- چگالی نسبی برای نسبت‌های مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ به ترتیب برابر با ۹۱/۰۹ و ۸۰/۰۶ درصد بود که بالاترین چگالی برای نسبت مولی ۳ به ۱ به علت واکنش پذیری و تراکم بهتر نمونه‌ها به دست آمد.
  - بالاترین مدول الاستیسیته برابر با ۲۵۴ GPa در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتیگراد برای نسبت مولی ۳ به ۱ حاصل شد.
  - به علت وجود فازهای کاربیدی بیشتر در ساختار نمونه با نسبت مولی ۲ به ۱، سختی نمونه از نمونه با نسبت مولی ۳ به ۱ بیشتر است.
  - با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشاهده می‌شود، یکنواختی توزیع فازها در حالت نسبت مولی ۳ به ۱، به علت واکنش پذیری بهتر کاربید تنگستن و زیرکونیا، از نسبت مولی ۲ به ۱ بیشتر است.

## مراجع

- [1] M. B. Dickerson, K. H. Sandhage, "Low- Temperature Reaction Casting of Dense, Near Net- Shaped Carbide/Refractory Metal Composites With Tailored Phase Contents." Department of Materials Science and Engineering The Ohio State University Columbus, OH 43210 USA (2001).
- [2] T. Zhang, Y. Wang, Y. Zhou, T. Lei, "Compressive Deformation Behavior of a 30Vol% ZrC/W Composite at Temperature of 1300 - 1600 °C", Materials Science and Engineering Vol 474, pp 382-389, (2008).
- [3] G. Ming Song, Y. Zhou, "The Mechanical and thermophysical properties of ZrC/W composites at elevated temperature",

میانگین ۵ اثر میکروسختی در مناطق مختلف از سطح نمونه‌ها است. از آنجایی که سختی ارتباط مستقیمی با تراکم ساختار و یا به عبارتی چگالی و ویژگی میکروساختار دارد؛ بنابراین با افزایش دما که منجر به افزایش چگالی می‌شود بالا می‌رود، اما مشاهده می‌شود که با وجود افزایش چگالی به علت افزایش دما، سختی نمونه‌ها با نسبت‌های مولی ۳ به ۱ از ۲ به ۱ در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$  که به ترتیب برابر با  $8\text{ GPa}$  و  $9/2\text{ GPa}$  است، کمتر است که علت آن را می‌توان توزیع بیشتر فاز تنگستن در ساختار توجیه نمود، چرا که فاز تنگستن دارای سختی معادل  $3/4\text{ GPa}$  است که نسبت به فازهای کاربیدی دارای سختی پایین‌تری است[۲۳ و ۲۴]. بنابراین در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$  که فاز تنگستن تشکیل شده است نمونه‌ها دارای کمترین سختی هستند. با مقایسه سختی نسبت‌های مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ مشاهده می‌شود که به علت وجود فازهای کاربیدی بیشتر در نسبت مولی ۲ به ۱ سختی این نمونه‌ها بیشتر است. لازم به توضیح است که سختی کامپوزیت W-ZrC که به روش‌های پرس گرم، زینتر واکنشی ژل ریختگی ساخته می‌شوند در محدوده  $4/3\text{ GPa}$  تا  $5/7\text{ GPa}$  است [۲۹]، که نسبت به روش مورد بررسی در این تحقیق کمتر است، که علت آن را می‌توان وجود فازهای کاربیدی کمتر در ساختار کامپوزیت توجیه کرد.

## ۴- نتیجه‌گیری

- طبق نتایج XRD روش زینتر واکنشی قابلیت تولید فازهای تنگستن و کاربید زیرکونیوم را دارا است.
- بیشترین درصد حجمی فازهای تنگستن و کاربید



- refractory metals and hard materials, Vol 30, pp 196-199, (2012)
- [12] Y. Zhao, Y. Wang, Y. Zhou, L. Chen, G. Song, J.Ping Li," Microstructure and mechanical properties of ZrC-W matrix composite prepared by reactive infiltration at 1300°C"; Int.Journal of refractory metals and hard materials, Vol 37,pp40-44, (2013)
- [13] Dr. Joan Fuller, "Fabrication of Dense, Near Net-Shaped W-ZrC Composite by the PRIMA-DCP process"; Air Force Office of Scientific Research, (2001 to 2002)
- [14] M. Roosta, H. Baharvandi, "The evaluation of W-ZrC composites fabricated through reaction sintering of two precursors: Conventional WC-ZrO<sub>2</sub> and novel WC-ZrSiO<sub>4</sub>"; ELSEVIER; pp 710-715, (2011).
- [15] Shi C. Zhang, Gregory E Hilmas "Reaction sintered zirconium Carbide /tungsten composites bodies and a method for producing the same" United States Patent, No: us 7648675B2, (2010).
- [16] M. J. Koczak, k. Sharvan Kumar," In Situ Process for Producing a Composite Containing Refractory Material" United States Patent, No: us 4,808,372, (1989).
- [17] M. Roosta, H. Baharvandi, H. Abdizade "The Effect of Using Nano ZrO<sub>2</sub> on Properties of W-ZrC Composite Fabricated through Reaction Sintering"; New Journal Glass and Ceramics, pp 1-6, (2011)
- Materials Science and Engineering, Vol 334, pp 223-232, (2002).
- [4] M. B. Dickerson, "Near net – shape, ultra-high melting, recession-resistant ZrC/W-based rocket nozzle liners via the displacive compensation of porosity method", journal of materials science, Vol 39,pp 6005-6012, (2004).
- [5] W. Yujin, S. Gurming, M. Qing chang, Z. Yu, "Strength properties and fracture behavior of ZrC particle reinforced tungsten composite"; School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology.1003-6326(2001).
- [6] L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, Y. Zhou" Pressurless Sintering of ZrC-based Ceramic by enhancing powder sinterability" Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol 29,pp 516-521, (2011)
- [7] Z. M. Grzesik, B. K. Dickerson, H. Sandhage, "Incongruent reduction of tungsten carbide by a Zirconium-copper melt."; Department of material Science and Engineering, The Ohio state university, (2003).
- [8] M. Roosta, H. Baharvandi, "The comparsion of W-Cu and W-ZrC composites fabricated through hot press" Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol 28, pp 587-592, (2010)
- [9] M. B. Dickerson, R. L. Snyder, K. H. Sandhage, " The Fabrication of Dense, W-Rich, W-ZrC Composites By The Prima- DCP Process At 1300 C.>"; Department of Materials Science and Engineering, Columbus, OH 4210
- [10] M. Adabi, A. Amadeh," Effect of infiltration parameters on composition of W-ZrC composites produced by displacive compensation of porosity method"; Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol 29,pp 31-37, (2011)
- [11] Y. Zhao, Y. Wang, H. Peng, Y. Zhou," Dense Sub-micron-sized ZrC-W composite produced by reactive melt infiltration at 1200°C"; Int.Journal of