

## 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

#### چکیده:

یکی از مهم‌ترین کامپوزیت‌های زمینه فلزی، کامپوزیت W-ZrC است. چرا که فاز کاربرد در این کامپوزیت باعث سختی و مقاومت به خزش آن در دمای بالا شده و انعطاف پذیری تنگستن سبب مقاومت به شکست کامپوزیت می‌گردد. همچنین وزن این کامپوزیت نسبت به تنگستن یکپارچه به مراتب 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 واکتشی 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 کاربرد 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 پیرولیز در دمای ۶۰۰°C، نمونه‌ها در دمای ۲۲۰۰°C، در محیط خلاء زینتر شدند. آزمون XRD و تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد کامپوزیت W-ZrC در دمای ۲۲۰۰°C تشکیل شده است، ولی هنوز مقداری از ترکیبات واکتشی نکرده وجود دارند و مقداری از ترکیبات ناخواسته به وجود آمده‌اند. در این روش چگالی نسبی ۹۱/۰۹٪ و ۸۰/۰۶٪ 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 ۱۷۸ GPa به دست آمد.

#### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ فروردین ۱۳۹۴

پذیرش: ۲۰ شهریور ۱۳۹۴

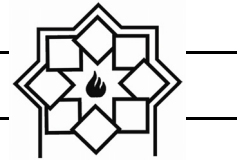
#### کلید واژه:

زینتر واکتشی، کاربرد تنگستن، زیرکونیا، پیرولیز، 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 [۲ و ۳]. 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 سرمایه‌های 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 ۲۰ درجه سانتی‌گراد (به ترتیب با مقادیر  $4/5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  در برابر  $4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) و در دمای ۲۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (به ترتیب با مقادیر  $9/2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  در برابر  $10/2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) تقریباً مشابه است [۹]. همچنین هدایت حرارتی کاربید زیرکونیوم در دمای ۱۰۰۰ تا ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد از تنگستن پایین‌تر است ( $W/m-k$ ) برای کاربید  $105 \pm 10$  برای تنگستن و  $40 \pm 10$  برای کاربید زیرکونیوم). از طرفی ذرات کاربید زیرکونیوم مانع از رشد دانه‌های تنگستن شده و در نتیجه باعث خزش 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 دیرگداز معمولاً به دمای زینتر 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

خزش 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 به‌عنوان مثال استحکام تنگستن خالص در حدود ۶۰ درصد در دمای  $1000^\circ\text{C}$  نسبت به دمای اتاق کاهش می‌یابد؛ بنابراین به‌منظور بهبود استحکام دما بالای تنگستن مطالعات بر روی آلیاژسازی آن با رنیوم و یا استفاده از ذرات اکسیدها و کاربیدهای دیرگداز نظیر  $\text{ThO}_2, \text{ZrO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrC}$  HfC متمرکز شده است. استفاده از رنیوم علاوه بر افزایش هزینه‌های تولید کمکی به کاهش مشکل استحکام در دمای بالای تنگستن نمی‌کند [۵]. ذرات افزوده شده، جلوی رشد دانه تنگستن و حرکت نابجایی‌ها را می‌گیرند، در نتیجه منجر به افزایش استحکام و کاهش نرخ خزش در دمای بالا می‌گردند.

به‌طور کلی مواد کامپوزیتی متشکل از فلزات دیرگداز ( $\text{W}, \text{Re}, \text{Mo}, \text{Ta}$ ) و کاربیدها ( $\text{ZrC}, \text{HfC}, \text{TaC}$ ) ترکیبی از خواص عالی شیمیایی، مکانیکی و حرارتی را دارا هستند. چنین کامپوزیت‌هایی دارای سختی، مقاومت به سایش و خزش بالاتر بوده و وزن نسبتاً کمتری نسبت به فلزات دیرگداز دارند. همچنین این کامپوزیت‌ها دارای تافنس و استحکام شکست بالاتر هستند و تا حد بسیار بالایی 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

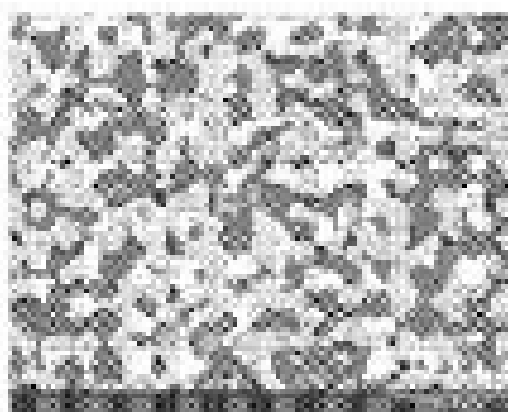


کامپوزیت W-ZrC با چگالی ای نزدیک چگالی تئوری می‌شود.

با توجه به موارد بیان شده در این تحقیق تاثیر پارامتر نسبت بین اجزا تشکیل دهنده (نسبت مولی  $WC:ZrO_2$  معادل ۲:۱ و ۳:۱) در دمای زینتر  $2200^{\circ}C$  روی ترکیب نهایی کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت.

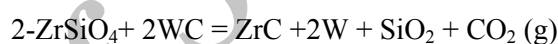
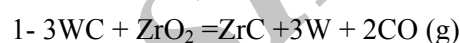
رزین فنولیک	بایندر	پودر زیرکونیا	پودر کاربید تنگستن
مخلوط کردن پودرهای اولیه			

تشکیل یک حلال 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  $ZrO_2$  و پودر WC [۱۵].

واکنش‌پذیر 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  $ZrO_2$  و یا  $ZrSiO_4$  با پودر WC با دمای  $1850^{\circ}C$  درجه سانتی‌گراد واکنش می‌دهند تا فازهای تنگستن و کاربید زیرکونیوم مطابق با واکنش‌های تعادلی زیر تشکیل شوند [۱۲ و ۱۷ - ۱۴].



همانطوری که اشاره شد روش‌های مختلفی برای تولید این کامپوزیت وجود دارد که یکی از جدیدترین 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 پرداخت کاری اضافی نیست. در شکل ۱ جزئیات ساخت کامپوزیت W-ZrC به این روش آورده شده است.

ابتدا پودر WC و  $ZrO_2$  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  $ZrO_2$  تکلیس می‌شود. در مرحله بعد یک زینتر بدون فشار انجام شده که باعث تولید

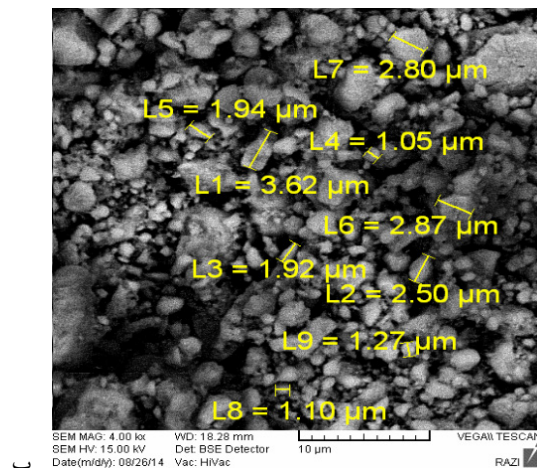
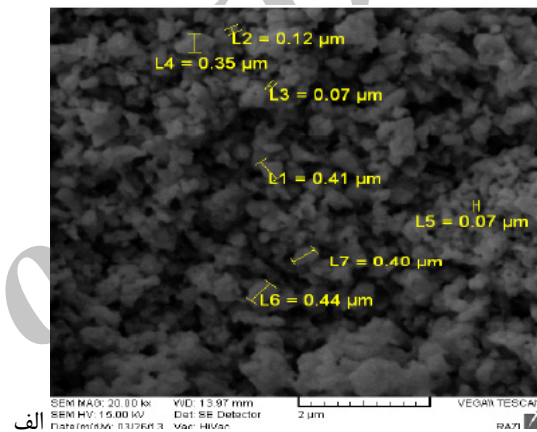
<sup>۱</sup> Precursor



## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد

مواد اصلی مورد استفاده در این تحقیق شامل پودر کاربرد تنگستن با اندازه ۰/۲ تا ۰/۸ میکرون که از شرکت Euro Tungsten و پودر زیرکونیا با اندازه تقریبی ۲/۱ میکرون که از شرکت بازرگانی ایران و روسیه تهیه شده بود. مورفولوژی این دو پودر در شکل ۲ به نمایش در آمده است.



شکل ۲- تصویر SEM پودر الف (WC) و ب (ZrO<sub>2</sub>)

### ۲-۲- مراحل ساخت

فرآیند ساخت کامپوزیت مطابق با شکل ۱ است؛ برای این منظور ابتدا مواد اولیه شامل پودرهای کاربرد تنگستن و زیرکونیا با نسبت‌های مولی ۲ به ۱ و ۳ به ۱ (به‌عنوان مثال WC=۳ و ZrO<sub>2</sub>=۱) توزین و مخلوط شدند. سپس پودر مخلوط شده با اتانول و چسب مخلوط و سوسپانسیون تشکیل شد. بعد از همگن کردن سوسپانسیون به‌وسیله آسیاب سیاره-ای به مدت چهار ساعت، محتویات در آن خشک شده و پس از الک کردن، به‌وسیله پرس هیدرو استاتیک با فشار ۱۷۰ Mpa به مدت ۱۰ ثانیه فشرده شدند تا به‌صورت قرص درآیند. سپس قرص‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰۰ °C قرار گرفتند تا مواد آلی از ساختار حذف گردند. بعد از انجام پیرولیز نمونه‌ها به کوره خلا منتقل و در دمای ۲۲۰۰ °C به مدت یک ساعت زینتر شدند. بعد از تولید کامپوزیت، فازهای تشکیل شده و درصد حجمی آن‌ها به‌وسیله 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 تاثیر نسب مولی بین اجزا تشکیل دهنده روی میزان تخلخل و مدول کامپوزیت و سختی به ترتیب روش‌های ارشمیدوس (استاندارد ASTM B113)، آزمون فراصوتی (استاندارد ASTM E797-95) و میکروسختی (استاندارد ASTM E10) بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

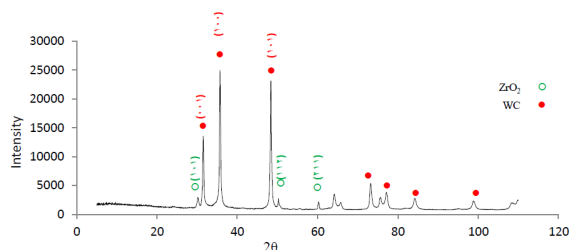
#### ۳-۱- بررسی تاثیر نسبت بین اجزا روی فازهای تشکیل شده

در شکل ۳ نتایج آزمایش XRD، مخلوط پودرهای WC و

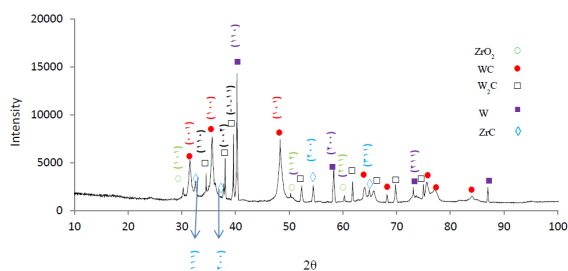
همچنین به‌منظور تهیه سوسپانسیون و ایجاد استحکام خام در نمونه به ترتیب از اتانول با خلوص ۹۹/۷٪ و پلی وینیل الکل به‌عنوان چسب استفاده گردید.



مشخص است در این حالت مشابه حالت ۱ به ۳ با افزایش دما تا ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای  $W_2C$ ، 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، نشان‌دهنده آن است که واکنش در این حالت کامل صورت نگرفته است.



شکل ۵- نمودار XRD مخلوط پودر WC و پودر  $ZrO_2$  با نسبت مولی ۲ به ۱ قبل از زینتر

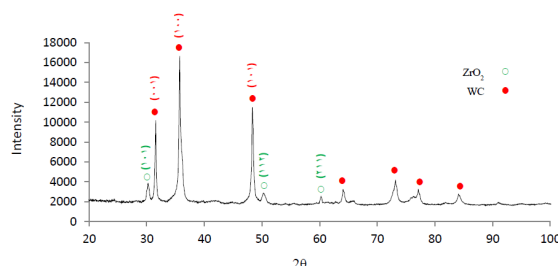


شکل ۶- نمودار XRD مخلوط پودر WC و پودر  $ZrO_2$  با نسبت مولی ۲ به ۱ در دمای ۲۲۰۰°C

### ۲-۳- محاسبه درصد حجمی فازها

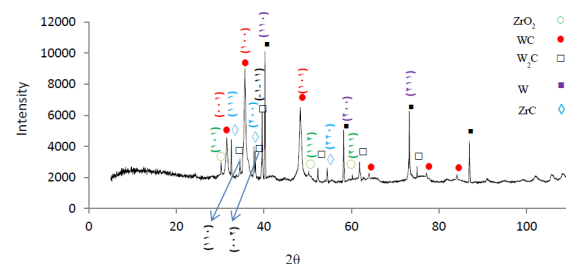
در این قسمت به منظور مشخص شدن پیشرفت واکنش جهت تولید کامپوزیت، درصد حجمی فازهای موجود در کامپوزیت در هر دو نسبت مولی ۱ به ۲ و ۱ به ۳ در دمای ۲۲۰۰°C توسط نرم افزار Xpert محاسبه شد. همان‌طور که بیان شد برای این منظور، با استفاده از نرم افزار Xpert HighScore از کسر حاصل از سطح زیر پیک‌های مربوط به هر فاز نسبت به کل سطح زیر منحنی استفاده می‌شود.

$ZrO_2$  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 WC و پودر  $ZrO_2$  با نسبت مولی ۳ به ۱ قبل از زینتر

در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش دما تا ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد از مقدار فازهای کاربید تنگستن و زیرکونیا کاسته شده و فاز  $W_2C$  تشکیل می‌شود که نشان‌دهنده 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  $ZrO_2$  تشکیل شده‌اند. البته مقادیر باقیمانده از فازهای WC و  $ZrO_2$  نشان‌دهنده این است که واکنش بین این دو فاز برای تشکیل کامپوزیت کامل صورت نگرفته است.

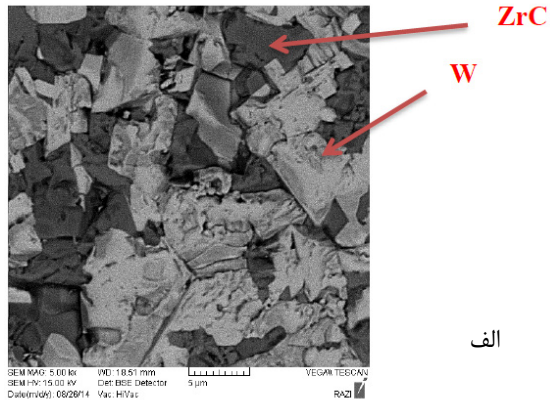


شکل ۴- نمودار XRD مخلوط پودر WC و پودر  $ZrO_2$  با نسبت مولی ۳ به ۱ در دمای ۲۲۰۰°C

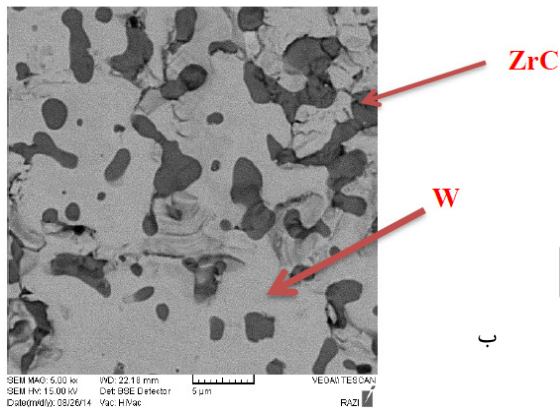
در شکل‌های ۵ و ۶ نتایج XRD مربوط به نمونه دارای نسبت مولی ۲ به ۱ به نمایش درآمده است. همان‌طور که



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



الف



ب

شکل ۷- تصویر SEM از کامپوزیت ساخته شده

(الف) نسبت مولی ۳ به ۱

(ب) نسبت مولی ۲ به ۱ در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$

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  $2200^{\circ}\text{C}$  سانتی-گراد را نشان می‌دهد. بنابراین به کمک این روش مشخص شد که فاز روشن متشکل 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  $2200^{\circ}\text{C}$  برای نسبت‌های مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ بین اجزا تشکیل دهنده به ترتیب در جدول ۱ در آمده است.

جدول ۱- درصد حجمی فازهای موجود در ساختار

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

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

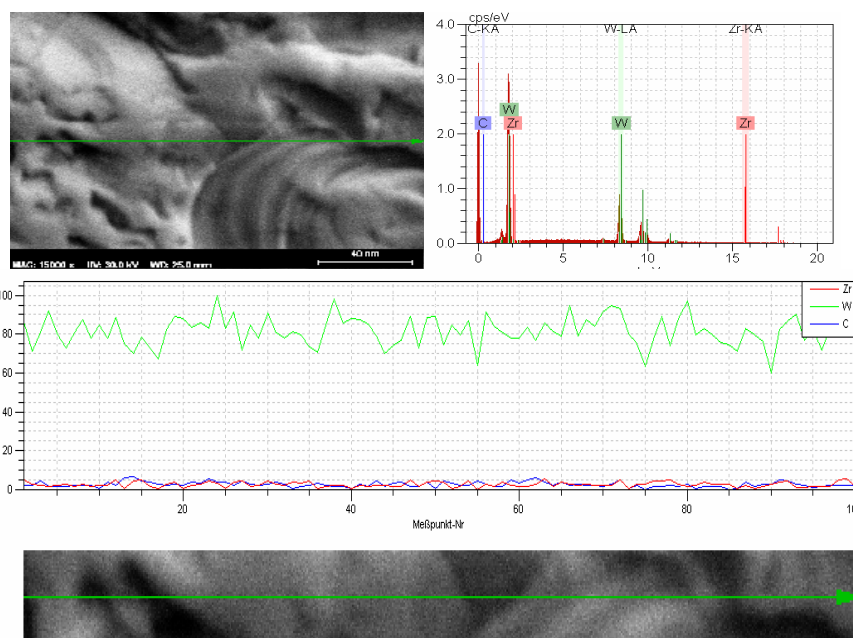
### ۳-۳- بررسی ریز ساختار نمونه‌ها

ریز ساختار کامپوزیت W-ZrC ساخته شده به روش زینتر واکنشی پودرهای WC و ZrO<sub>2</sub> با کمک تصاویر الکترون برگشتی میکروسکوپ الکترونی در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی-گراد برای نسبت‌های مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ تصویر الکترون برگشتی میکروسکوپ الکترونی را به ترتیب در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$  برای نسبت مولی ۳ به ۱ و ۲ به ۱ نشان داده است. همانگونه که

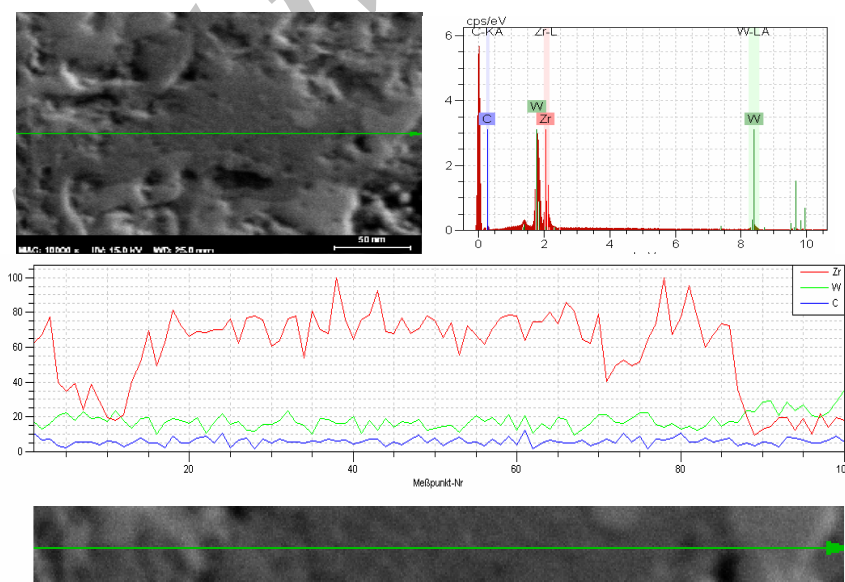


اینکه در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$  فاز W و ZrC تشکیل شده است، می توان نتیجه گرفت که مناطق روشن، تنگستن و مناطق تیره، کاربید زیرکونیوم است.

برگشتی، مناطق روشن در برگیرنده عنصر سنگین تر است؛ چراکه عنصر سنگین تر الکترون بیشتری را از خود بازتاب می کند؛ 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 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 W-ZrC ساخته شده در دمای  $2200^{\circ}\text{C}$ .



### ۳-۴- 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

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

چسبندگی کم بین ذرات باعث زینتر پذیری کم ذرات در کامپوزیت می‌شود که خود نقش به‌سزایی در کاهش استحکام و سختی کامپوزیت دارد.

با توجه به چگالی محاسبه شده برای کامپوزیت W-ZrC در دمای زینتر 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 زینتر 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 زینتر، 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 زینتر 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 زینتر 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 واکنش‌پذیری 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 واکنش‌پذیری بهتر کاربید تنگستن و زیرکونیا، از نسبت مولی ۲ به ۱ بیشتر است.

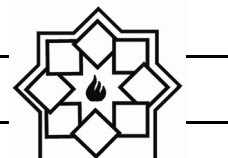
### مراجع

- [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 ۲۲۰۰°C که به ترتیب برابر با ۸ GPa و ۹/۲ GPa است، کمتر است که علت آن را می‌توان توزیع بیشتر فاز تنگستن در ساختار توجیه نمود، چرا که فاز تنگستن دارای سختی معادل ۳/۴ GPa است که نسبت به فازهای کاربیدی دارای سختی پایین‌تری است [۲۴ و ۲۳]. بنابراین در دمای ۲۲۰۰°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 ۴/۳ GPa تا ۵/۷ 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, pp 40-44, (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 comparison 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