

اثر افزودنی کاربید وانادیوم بر تراکم پذیری کامپوزیت کاربید تانتالوم- نانوگرافیت

مونا میرزابابایی
 دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

ناصر احسانی
 دانشیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

بهروز شاهبهرامی
 کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه

چکیده

درصدهای حجمی مختلفی از کاربید وانادیوم (صفر تا ۲۰٪ حجمی) به کامپوزیت های کاربید تانتالوم- نانو گرافیت در روش زینتر بدون فشار و در دماهای ۲۲۰۰°C و ۲۳۰۰°C افزوده شد. خواص فیزیکی و مکانیکی نظیر چگالی، مدول الاستیسیته، سختی و نیز ریزساختار آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل، افزایش قابل توجهی در چگالی، مدول الاستیسیته و سختی نشان داد، به طوریکه چگالی نسبی از مقدار ۷۹٪ برای نمونه حاوی ۱۰٪ حجمی کاربید وانادیوم به ۹۵/۶٪ در نمونه حاوی ۲۰٪ حجمی کاربید وانادیوم در دمای ۲۳۰۰°C افزایش یافت. سختی ۲۳/۲۲ GPa برای نمونه حاوی ۲۰٪ حجمی کاربید وانادیوم در دمای ۲۲۰۰°C حاصل گردید. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) تشکیل محلول جامد بین کاربید تانتالوم و کاربید وانادیوم را نشان داد.

کلمات کلیدی: کاربید تانتالوم، کاربید وانادیوم، زینتر بدون فشار، محلول جامد

The Effect of Vanadium Carbide on Densification of TaC- Nano Graphite Composite

M. Mirzababaei M.Sc student, Faculty of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran

N. Ehsani Associate Professor, Faculty of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran

B. Shahbahrami M.Sc student, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Islamic Azad University Saveh Branch

Abstract

Various volume fractions of vanadium carbide (VC) (5-20 vol%) was added to TaC- nano Gr composites produced by the pressure-less sintering at the sintering temperatures 2200 °C and 2300 °C. Physical and mechanical properties of the samples such as density, modulus elasticity, hardness and microstructure were studied. The results indicated increasing remarkable of the density, modulus elasticity and hardness. The density increased from 79% to 95.6% for the samples consisting 10 vol% and 20 vol%, respectively at the sintering temperature 2300 °C. Also, the hardness 23.22 GPa was obtained for the composition consisting 20 vol%, sintered at temperature 2200 °C. X-ray diffraction pattern analysis confirmed the formation solid solution between of TaC and VC.

Keywords: Tantalum Carbide, Vanadium Carbide, Pressure-Less Sintering, Solid Solution

مقدمه

علاقه و نیاز روز افزون به موادی برای کاربرد در محیط های خاص و دماهای بالا، تحقیقات را به سمت سرامیک های دمای بالا (UHTCs) هدایت کرده است. کاربرد تانتالوم به دلیل دارا بودن برخی خواص برجسته ماده بسیار مهمی در حوزه سرامیک های دمای بالا محسوب می گردد. نقطه ذوب بالا (3915°C)، سختی بالا (15-19 GPa)، مقاومت در برابر اکسیداسیون و مواد شیمیایی، هدایت الکتریکی و گرمایی بالا آن را به عنوان ماده ای مناسب جهت استفاده در صنایع هوا فضا مطرح نموده است [۱] و [۲].

کاربرد تانتالوم به سختی متراکم می شود حتی با پرس گرم در دمای بالا تا حدوداً 2400°C ، که این نیز به دلیل پیوند کووالانسی بالا، ضریب خود نفوذی پایین و رشد سریع دانه ها در دمای بالا می باشد. لذا کاربرد تانتالوم در کنار برخی افزودنی ها می تواند قابلیت زینتر پذیری، تراکم و خواص مکانیکی بهبود یافته ای پیدا کند. یکی از این افزودنی ها کاربرد وانادیوم است [۳]. علاوه بر کمک زینتر اغلب پرس گرم برای ارتقا زینتر پذیری کاربرد تانتالوم مورد استفاده قرار می گیرد. در تحقیقی که توسط هیلماس و همکارانش [۳] انجام گرفته است با پرس داغ سرامیک کاربرد تانتالوم - کاربرد وانادیوم با نسبت مولی برابر در دمای 2000°C و فشار 6 Ksi توانسته اند به چگالی نسبی 94/8٪ و سختی 22 GPa دست یابند. همچنین در کامپوزیت - کاربرد تانتالوم حاوی 20٪ مولی کاربرد وانادیوم زینتر شده به روش پرس داغ با افزایش دمای زینتر از 2000 به 2100°C سختی از 14 تا 17 GPa افزایش یافته است و در کامپوزیت های با زمینه کاربرد تانتالوم - کاربرد هافنیوم هم افزودن تنها 10٪ کاربرد وانادیوم، سختی را به 26 GPa رسانده است. ژانگ و همکارانش [4-5] نیز با پرس داغ کاربرد تانتالوم تحت دمای 2400°C ، چگالی نسبی 96/2٪ بدست آوردند. اما توسط تکنیک پرس گرم تنها می توان اشکالی ساده را تولید نمود. لذا برای تهیه کامپوزیت هایی با اشکال پیچیده، زینتر بدون فشار روش مناسبی می باشد. ژان لیو و همکارانش [6] نیز با زینتر بدون فشار پودر کاربرد تانتالوم با میانگین اندازه دانه کوچکتر از 2 میکرون به چگالی نسبی 97٪ در دمای 2300°C رسیدند و پس از آن با افزایش بیشتر دمای زینتر تغییر چندانی در چگالی نسبی حاصل نشد.

در تحقیق حاضر، ساخت سرامیک های کاربرد تانتالوم - کاربرد وانادیوم - نانوگرافیت و بررسی برخی خواص فیزیکی و مکانیکی مورد نظر بوده است. اثر پارمترهای دمای زینتر و درصد حجمی افزودنی کاربرد وانادیوم بر برخی ویژگی ها از جمله چگالی نسبی، سختی و ریز ساختار نمونه ها مورد بررسی قرار گرفته است.

روش آزمایشگاهی

پودرهای کاربرد تانتالوم (خلوص 99/9٪، 500nm ، Aldrich)، کاربرد وانادیوم (خلوص 99/5٪، 250nm ، Aldrich) به میزان 5، 10، 15 و 20 درصد حجمی و نانو گرافیت (خلوص 99/5٪، 40nm ، Aldrich) به میزان 10٪ حجمی ثابت در کلیه نمونه ها به عنوان مواد خام شروع کننده برای مطالعه در نظر گرفته شدند. پودرها به وسیله آسیاب سایشی (ساخت شرکت Fritsch، مدل 5 pulverisette) با محیط هگزان و نسبت های حجمی مختلف و با گلوله هایی از جنس کاربرد تنگستن به مدت دو ساعت مخلوط گردیدند. پس از خشک کردن در آون و افزودن 4٪ وزنی پلی وینیل الکل به عنوان چسب به صورت تک محوره در فشار 400 Mpa پرس گردیده و در فشار 400 Mpa تحت پرس سرد ایزواستاتیک (Paul-Otto Weber-GmbH محصول کشور آلمان و از نوع KIP500E-K1p100E) قرار گرفتند. مخلوط پودرها به روش بدون فشار در کوره گرافیتی دمای بالا با اتمسفر آرگون در دماهای 2200°C و 2300°C زینتر گردید. سرعت حرارت دهی تا دمای زینتر $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بود و مدت زمان نگهداری در دمای بیشینه، یک ساعت در نظر گرفته شد. سپس نمونه ها تا دمای اتاق به صورت طبیعی سرد گردیدند. نمونه های قرصی شکل با ابعاد 12 میلیمتر قطر و 6 میلیمتر ارتفاع تهیه گردید.

چگالی نمونه ها با استفاده از روش ارشمیدس و استاندارد ASTM B311 اندازه گیری شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips, XL30)، ریز ساختار و مورفولوژی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. اندازه دانه ها به روش انقطاع خطی اندازه گیری شد [7]. ترکیبات فاز به وسیله الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD, siefert, 3003TT) تعیین گردید. سختی با استفاده از فرورونده ویکرز (ساخت شرکت Koopa مدل UVI) بر طبق استاندارد ASTM 1327 با اعمال بار 10 کیلوگرمی انجام شد.

نتایج

چگالی نسبی نمونه ها بر حسب درصد حجمی کاربرد وانادیوم در دماهای زینتر 2200°C و 2300°C نشان داده شده است (شکل 1). با افزایش درصد کاربرد وانادیوم در هر دو دما با کاهش تخلخل ها، چگالی نسبی نیز افزایش یافته است. از آنجایی که افزودنی کاربرد وانادیوم بر کاربرد تانتالوم موجب تشکیل محلول جامد می گردد، کاربرد وانادیوم با قرار گرفتن در جاهای خالی و درون شبکه کاربرد تانتالوم باعث کاهش تخلخل - ها و افزایش چگالی گردیده است. لذا کاربرد وانادیوم موجب بهبود تراکم پذیری کاربرد تانتالوم شده است و زینتر پذیری کاربرد تانتالوم را ارتقاء بخشیده است. در دمای 2200°C با

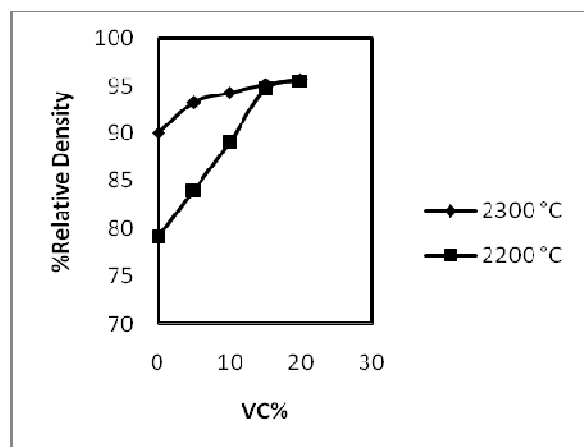
افزایش دما از طرفی مکانیسم های نفوذی بیشتری فعال می‌شوند و از طرفی سرعت نفوذ بیشتر خواهد شد. در دماهای بالاتر مکانیسم‌های نفوذی (حجمی، مرزدانه‌ای) در کنار نفوذ سطحی که تأثیر گذار بر چگالی و تخلخل هستند فعال تر می‌باشد. همچنین در دماهای بالاتر جریان های پلاستیک و لزج نیز فعال تر خواهند بود [۸-۱۰]. لذا با افزایش دما ضمن کاهش تخلخل ها چگالی افزایش می یابد که میزان این افزایش پس از مدتی متوقف می‌گردد، زیرا با افزایش دما ضمن کاهش تخلخل-ها رشد دانه نیز آغاز می‌گردد و پس از مدتی تخلخل‌ها در بین دانه‌های بزرگ محبوس شده و همانطور که در ترکیب حاوی ۲۰٪ کاربید وانادیوم مشاهده می‌گردد با افزایش دما تغییر چندانی در چگالی حاصل نشده است.

میزان افزایش در چگالی نسبی در نمونه هایی با درصد های حجمی متفاوت از کاربید وانادیوم مختلف می باشد به طوری که با کاهش درصد کاربید وانادیوم روند افزایش چگالی نسبی شدیدتر بوده است که حاکی از این است که در درصد های بالا از حضور کاربید وانادیوم می‌توان در دماهای زینتر پایین تر به چگالی نسبی بالا رسید، حال آن که در درصد های افزودنی پایین تر دستیابی به چگالی نسبی بالا در دماهای زینتر بالاتری میسر خواهد بود لذا نمونه های حاوی ۱۵ و ۲۰٪ کاربید وانادیوم در دمای 2200°C به خوبی زینتر شده‌اند در حالی که برای دستیابی به زینتر مناسب نمونه های حاوی ۵ و ۱۰٪ کاربید وانادیوم دمای 2300°C مناسب بوده است.

نتایج سختی نمونه‌ها برحسب درصد حجمی کاربید وانادیوم در دماهای زینتر مختلف در شکل ۲ ترسیم شده است. همانطور که مشخص است، سختی نمونه‌های زینتر شده در هر دو دمای 2200°C و 2300°C با افزایش درصد حجمی کاربید وانادیوم افزایش می‌یابد که آن را می‌توان به کاهش تخلخل‌ها و افزایش چگالی با افزایش کاربید وانادیوم نسبت داد. از طرف دیگر سختی کاربید وانادیوم (22GPa) بالاتر از سختی کاربید تانتالوم (14GPa) می‌باشد، لذا با افزایش کاربید وانادیوم بر کاربید تانتالوم سختی آن افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش کاربید وانادیوم بر کاربید تانتالوم و تشکیل محلول جامد معمولاً در شبکه کاربید تانتالوم تنش ایجاد می‌شود و این تنش‌ها جلوی حرکت نابجایی ها را گرفته و باعث کمتر شدن تغییر شکل پلاستیک زمینه شده و سختی افزایش یافته است.

روند افزایش سختی در کامپوزیت‌های کاربید تانتالوم - نانوگرافیت در اثر افزایش کاربید وانادیوم در هر دو دمای زینتر روندی صعودی بوده است. ولی این روند صعودی در افزایش درصد کاربید وانادیوم از ۱۵ تا ۲۰٪ که در دمای 2300°C زینتر

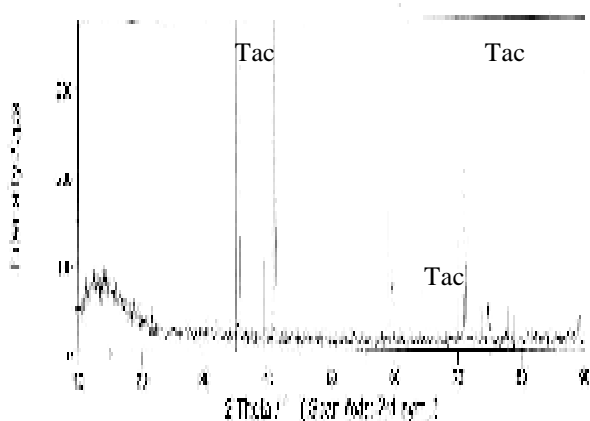
حضور درصد های پایین کاربید وانادیوم چگالی قابل قبولی حاصل نشده است، زیرا نه مقدار کاربید وانادیوم که تأثیر گذار بر کاهش تخلخل نمونه‌ها بوده است کافی می باشد و نه دمای زینتر آنقدر بالا بوده که بتواند تخلخل ها را به میزان زیادی کاهش دهد. اما با افزایش درصد حجمی کاربید وانادیوم از ۱۰٪ به بالا چگالی قابل قبولی در همین دما حاصل شده است. این در حالی است که نمونه های زینتر شده در دمای 2300°C با مقادیر پایین کاربید وانادیوم هم چگالی قابل قبولی داشته‌اند، به دلیل آنکه عامل دمای بالاتر فقدان کمتر کمک زینتر را جبران نموده و ضمن کاهش تخلخل‌ها، چگالی بالاتری بدست آمده است. لذا از آنجایی که در دماهای پایین عامل کاربید وانادیوم که به عنوان کمک زینتر عمل می کند، نقش خود را پر رنگ تر نشان می‌دهد، تغییر در چگالی نسبی در اثر افزایش درصد کاربید وانادیوم مشهودتر است. حال آن که دمای 2300°C ، دمایی مناسب جهت زینتر شدن ترکیباتی حتی با درصد های کم کاربید وانادیوم به حساب می آید، بنابراین عامل اثر بخش کمک زینتر نقش کم رنگ تری در رسیدن به چگالی نسبی مطلوب داشته است.



شکل ۱- چگالی نسبی نمونه‌ها برحسب درصد حجمی VC در دماهای زینتر مختلف

مشاهده می‌گردد که با افزایش دمای زینتر از 2200°C به 2300°C با کاهش تخلخل‌ها چگالی نسبی افزایش یافته است. افزایش دما سبب افزایش تحرک مرزدانه و در نتیجه چگالش بیشتر کاربید تانتالوم می‌گردد. از آنجایی که با در نظر گرفتن دمای سینترینگ و دمای ذوب کاربید وانادیوم می‌توان مکانیسم سینترینگ کنترل کننده فرآیند را سینترینگ حالت جامد دانست و از طرفی پر واضح است که در زینترینگ حالت جامد تشکیل گلوئی به عنوان مرحله اول در فرآیند شناخته شده است و در تشکیل گلوئی و رشد آن که فرآیندی نفوذی است، دما عامل کلیدی است که انرژی این مراحل را تامین می‌کند. لذا با

باشند، همچنین اختلاف شعاع یونی و مشابهت در خواص الکترونگاتیوی دلالت از تشکیل محلول جامد با حلالیت کامل کاربید وانادیوم در کاربید تانتالوم دارد.



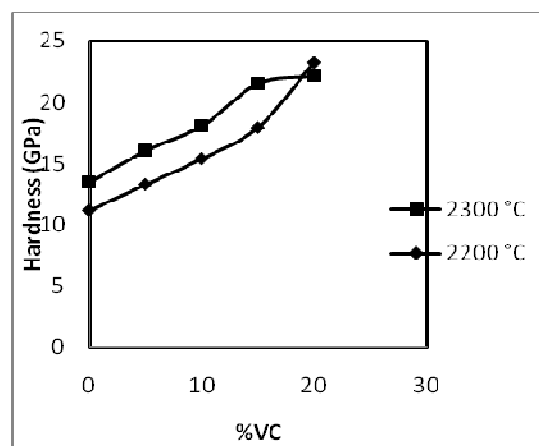
شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه
TaC-VC-nanoGr زینتر شده در دمای ۲۳۰۰°C با ۲۰٪
حجمی VC

تصویر ریزساختار نمونه های کاربید تانتالوم با درصدهای مختلف کاربید وانادیوم در دماهای زینتر ۲۲۰۰ °C و ۲۳۰۰°C در شکل ۴ نشان داده شده است. در نمونه بدون افزودنی کاربید وانادیوم زینترینگ به خوبی صورت نگرفته است و نمونه ها حاوی درصد بالایی تخلخل می باشند زیرا کاربید تانتالوم به تنهایی قابلیت زینتر شدن پایینی دارد (شکل ۴ الف-ب). با افزایش درصد کاربید وانادیوم بر میزان زینتر پذیری و اتصال دانه ها افزوده گشته ولی باز هم حاوی تخلخل های بزرگ و پراکنده زیادی است (شکل ۴ ج-د). در نمونه های حاوی ۱۵٪ کاربید وانادیوم، افزایش درصد کاربید وانادیوم در هر دو دمای ۲۳۰۰°C و ۲۲۰۰°C باعث کاهش تخلخل ها و افزایش اندازه دانه ها شده است (شکل ۴ ه-و) و در نمونه های حاوی ۲۰٪ کاربید وانادیوم علاوه بر کاهش تخلخل ها رشد دانه بسیار زیاد بوده است. در دمای ۲۲۰۰°C رشد دانه ها از مقادیر ۱۵٪ حجمی کاربید وانادیوم چشمگیر است، ولی در دمای زینتر بالاتر رشد دانه از مقادیر ۱۰٪ کاربید وانادیوم قابل ملاحظه است (شکل ۴ ز-ح). در حالت کلی مشاهده می گردد که با افزایش دما در درصدهای افزودنی متفاوت کاربید وانادیوم، رشد دانه قابل توجهی اتفاق افتاده است.

تحلیل شیمیایی به وسیله EDS همچنین نشان داد که هیچ دانه ای در زمینه تحت عنوان VC وجود ندارد و تحلیل XRD نیز با توجه به تشکیل محلول جامد بین کاربید تانتالوم و کاربید وانادیوم مطلب فوق را تأیید نمود زیرا که کاربید وانادیوم دارای حلالیت کامل در کاربید تانتالوم بوده است.

شده است به یکباره شکسته شده است. این امر به دلیل تأثیر منفی کاربید وانادیوم بر اندازه ذرات کاربید تانتالوم می باشد. زیرا که کاربید وانادیوم با تشکیل محلول جامد نه تنها به عنوان فاز ثانویه ای که از رشد ذرات جلوگیری به عمل می آورد ظاهر نمی گردد، بلکه تا حدودی باعث افزایش در اندازه ذرات نیز شده است. لذا با افزایش درصد افزودنی کاربید وانادیوم دو عامل افزایش اندازه دانه و افزایش چگالی با هم در تقابل هستند که عامل اول باعث کاهش سختی و عامل دوم باعث افزایش سختی می گردد و از آنجایی که با افزایش درصد کاربید وانادیوم سختی افزایش یافته است، می توان نتیجه گرفت که تأثیر مثبت کاربید وانادیوم بر سختی پررنگ تر بوده است.

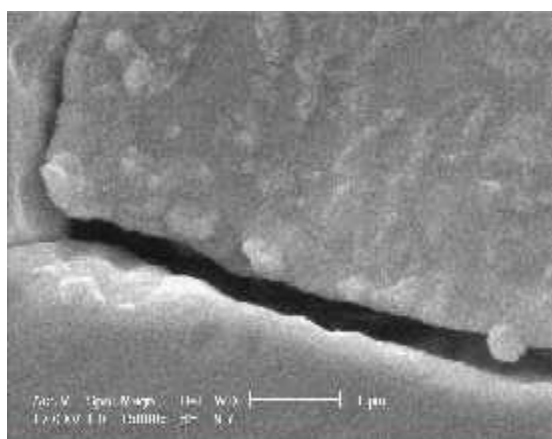
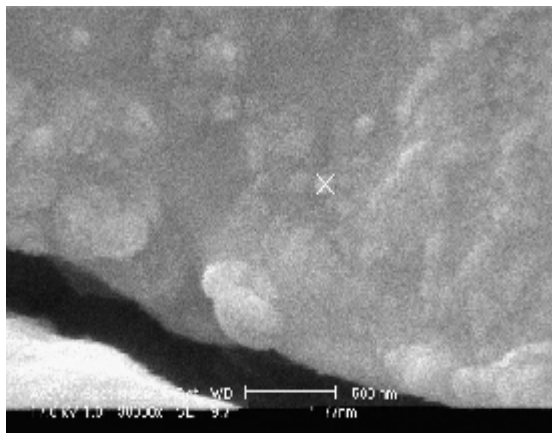
با افزایش دمای زینتر از ۲۲۰۰ °C به ۲۳۰۰°C سختی در نمونه های حاوی ۵ تا ۱۵٪ حجمی کاربید وانادیوم افزایش می یابد ولی در نمونه حاوی ۲۰٪ کاربید وانادیوم با افزایش دمای زینتر سختی کاهش می یابد. افزایش دمای زینتر موجب کاهش تخلخل ها و به دنبال آن افزایش چگالی می گردد و بنابراین سختی افزایش می یابد. اما افزایش دما رشد دانه را نیز در بر دارد به عبارتی دو عامل کاهش تخلخل و رشد دانه با هم در تقابل هستند. از آن جا که در نمونه حاوی ۲۰٪ حجمی کاربید وانادیوم افزایش دمای زینتر نه تنها منجر به افزایش سختی نگردیده است، بلکه کاهش آن را نیز به همراه داشته است عامل رشد دانه شدت بیشتری داشته است.



شکل ۲- سختی نمونه ها بر حسب درصد حجمی VC در دماهای
زینتر مختلف

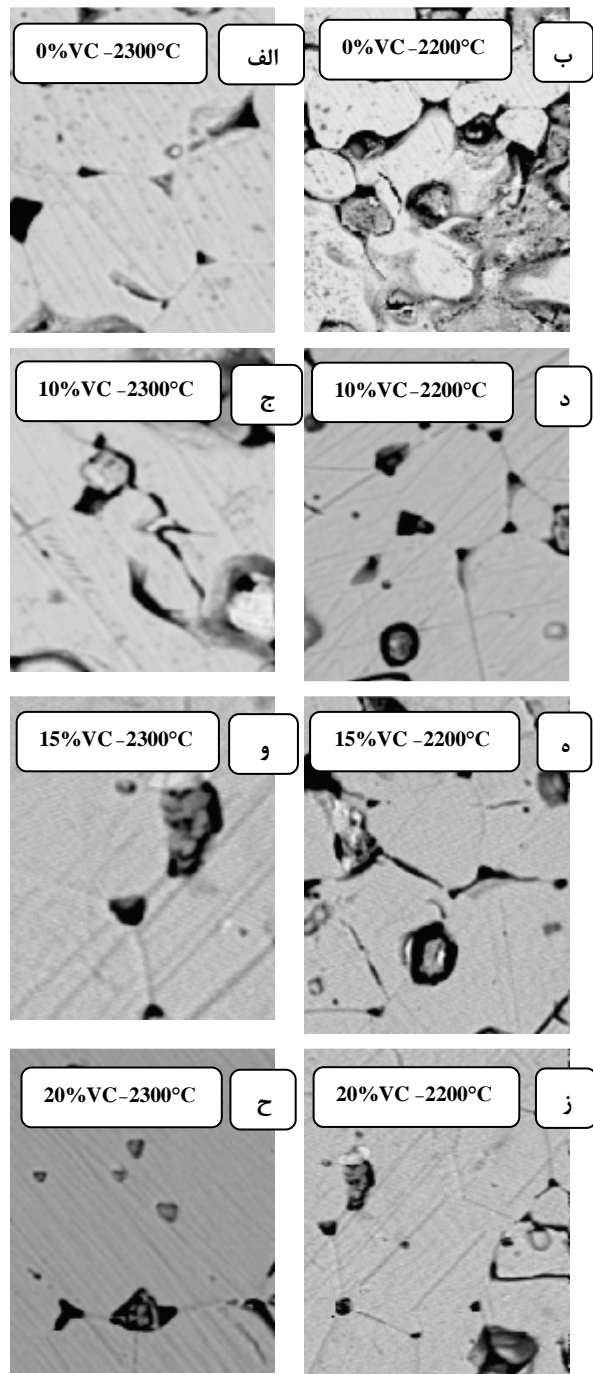
الگوی پراش اشعه ایکس برای کامپوزیت کاربید تانتالوم-نانوگرافیت حاوی ۲٪ کاربید در شکل ۳ وانادیوم نشان داده شده است. قله حاصل در بین پیکهای VC و TaC قرار گرفته است، که دلالت از تشکیل محلول جامد دارد. مشابهت ساختاری کاربید تانتالوم و کاربید وانادیوم که هر دو دارای شبکه بلوری fcc می-

کاربید وانادیوم با تشکیل محلول جامد و بهبود قابلیت تراکم-پذیری، زینتر شدن سرامیک‌های با زمینه کاربید تانتالوم را بهبود بخشیده است. همچنین افزایش دما با فعال کردن مکانیزم‌های نفوذی سبب بهبود در تراکم کامپوزیت های کاربید تانتالوم-کاربید وانادیوم-نانوگرافیت گردیده است. بیشترین مقدار چگالی نسبی برای نمونه های زینتر شده در دمای 2300°C با مقدار 20% حجمی کاربید وانادیوم به $95/6\%$ رسیده است. سختی نمونه‌ها با افزایش درصد حجمی کاربید وانادیوم تا 20% حجمی به مقدار 23 GP در دمای 2200°C افزایش یافت که به دلیل افزایش چگالی سرامیک های با زمینه کاربید تانتالوم با حضور کمک زینتر کاربید وانادیوم و همچنین سختی بسیار بالای کاربید وانادیوم بوده است. با افزایش دما، سختی توسط دو عامل رقابتی تعیین می گردد. به این ترتیب که از طرفی افزایش دما، موجب کاهش تخلخل ها و افزایش چگالی و سختی می گردد و از طرف دیگر افزایش دما موجب رشد دانه شده که رشد دانه سبب کاهش سختی می گردد.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه زینتر شده در دمای 2300°C با 20% حجمی VC در بزرگنمایی های ۱۵۰۰۰ و ۳۰۰۰۰

همچنین تصویر SEM، حضور ذرات نانو گرافیت سفید رنگ را در داخل دانه کاربید تانتالوم نشان داده است (شکل ۵).



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های زینتر شده در دماهای 2200°C ، 2300°C با درصد های حجمی مختلف از VC

نتیجه گیری

چگالی نمونه ها با افزایش درصد کاربید وانادیوم بر سرامیک‌های با زمینه کاربید تانتالوم افزایش یافته است، زیرا

مراجع

- [1] Pierson, H. O. "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides", Noyes Publications, New Jersey, 1996.
- [2] Zhang, X. and Hilmas G.E. "Hot Pressing of Tantalum Carbide With and Without Sintering Additives", American Ceramic Society, Vol. 90, No. 2, pp. 393-401, 2007.
- [3] Hilmas, G.H. and Fahrenholtz W.G. "Advanced Tectical and Boost Nozzle Materials", Joint Propulsion Conference, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Arizona, 2005.
- [4] Zhang, X. and Hilmas G.E. "Densification and Mechanical Properties of TaC-based Ceramics", Material Science and Engineering A, Vol. 501, No. 1, pp. 37-43, 2009.
- [5] Zhang, X. and Hilmas G.E. "Densification, Mechanical Properties, and Oxidation Resistance of TaC-TaB₂ Ceramics", American Ceramic Society, Vol. 91, No. 12, pp. 4129-4132, 2008.
- [6] Liu, J.X. and Kan Y.M. "Pressureless Sintering of Tantalum Carbide Ceramics without Additives", American Ceramic Society, Vol. 93, No. 2, pp. 370-373, 2010.
- [7] Wurst, J.C. and Nelson J.A. "Linear intercept Technique for Measuring grain size in Two-Phase polycrystalline Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55, No. 2, p. 109, 1972.
- [8] Kislyi, P.S. and Shvab S.A. "Sintering Kinetics of Tantalum Carbide", Institute Materials Science Vol. 238, No. 10, pp. 765-766, 1982.
- [9] Shvab, S. A. and Egorov F. "Structure and Some Property of Sintered Tantalum Carbide", Poroshkovaya, Metallurgiya Vol. 239, No. 11, pp. 76-79, 1982.

[۱۰] دیتتر، ج، ترجمه شهیدی، ش، "متالورژی مکانیکی"، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی تهران، ۱۳۶۹