

تولید درجای کامپوزیت WC-Co در سیستم WO₃- Co₃O₄- C به روش احیای کربوترمیک

افشین امیری مقدم* و مهدی کلانتر
دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه یزد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۷/۰۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۴/۰۶)

چکیده - هدف از این تحقیق به دست آوردن پودر کامپوزیت WC-Co از اکسیدهای فلزی WO₃ و Co₃O₄ به روش درجای و احیای کربوترمیک است که از کربن فعال به عنوان عامل احیا کننده استفاده شده است. در این مطالعه پودر اکسیدهای فلزی کبالت و تنگستن به همراه ۱۷ درصد کربن (۳۰ درصد اضافه بر مقدار استوکیومتری) در یک آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای، با گاز محافظ آرگون به مدت ۲۰ ساعت مورد مخلوط‌سازی قرار گرفتند. نتایج آزمون حرارتی افتراقی و آزمون توزین حرارتی بر روی نمونه مخلوط پودری نشان می‌دهد که در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد اکسیدها به طور کامل احیا شده و کاربید تنگستن و کبالت شکل می‌گیرند. نمونه‌های فشرده شده مورد عملیات احیای کربوترمیک در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت زمان مختلف ۱، ۲ و ۴ ساعت تحت لایه پوششی محافظ از مخلوط پودر کربن + آلومینا با نسبت ۱ به ۱ قرار گرفتند. طبق نتایج مطالعات پراش پرتوی ایکس، بهترین زمان نگهداری در کوره ۴ ساعت است که در این شرایط واکنش‌های احیا و کربنیزه شدن تنگستن کامل می‌شود. ارزیابی نمونه‌های احیا شده در سه شرایط لایه محافظ مخلوط پودری آلومینا + کربن، لایه محافظ فویل نسوز فولادی و اتمسفر آرگون، نشان‌دهنده وجود اکسیدهای احیا نشده و فازهای اضافی در اتمسفر آرگون و لایه محافظ فویل نسوز در مقایسه با لایه محافظ مخلوط آلومینا + کربن می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری خواص فیزیکی و مکانیکی بر روی نمونه کامپوزیت زینتر شده در شرایط حرارت‌دهی با سرعت ۵ درجه سانتی‌گراد در ثانیه تا دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان نگهداری ۲ ساعت تحت لایه محافظ آلومینا + کربن نشان‌دهنده کسب خواص بهینه بوده (چگالی نسبی ۸۰ درصد، چقرمگی ۸/۱ مگاپاسکال، میکروسختی ویکرز معادل ۱۵/۶۷ گیگاپاسکال) که قابل مقایسه با روش‌های پیشرفته و در عین حال پرهزینه می‌باشد.

واژگان کلیدی: احیای کربوترمیک درجای، سرمت WC-Co، پراش پرتو ایکس، آزمون حرارتی افتراقی، آزمون توزین حرارتی، خواص فیزیکی و مکانیکی

In-situ Synthesis of WC-Co Composite in WO₃- Co₃O₄- C System by Carbothermic Reduction Method

A. Amiri Moghaddam* and M. Kalantar

Department of Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract: The aim of this investigation is obtaining WC-Co composite powder from WO₃ and Co₃O₄ by in-situ and carbothermic

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: afshin_amiri70@yahoo.com

reduction method using activated carbon as a reducing agent. In this study, cobalt and tungsten oxide powders with 17% carbon (30% more than stoichiometric value) were mixed by ball-milling under atmosphere of argon for 20 hours. Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) results on powder mixture show complete reducing of oxides at 1050 °C and forming cobalt carbide and tungsten carbide. Compact samples underwent carbothermic reduction at 1050 °C for different times of 1, 2 and 4 hours with protective layer of alumina and carbon powder mixture with ratio of 1:1. Based on X-Ray Diffraction (XRD) analyses, the best holding time in furnace is 4 hours, in which tungsten reduction and carbonization is completed. XRD evaluation of reduced compacted samples in three conditions of atmosphere protective layer of alumina and carbon powder mixture with ratio of 1:1, protective foil of refractory steel and argon, shows that unreduced oxides and extra phases are present in argon atmosphere and protective foil of steel but not in alumina and carbon mixture layer. The measurement results of physical and mechanical properties on the sintered composite sample in heating rate of 5 °C/min to temperature 1500 °C and the holding time of 2 hours under a shielding layer of alumina and carbon shows obtaining the optimal properties ($P_r=80\%$, $K_{IC}=8.1$ MPa, $MHV=15.67$ GPa) comparable to that of advanced and costly methods.

Keywords: In-situ carbothermic reduction, WC-Co cermet, X-Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis, Thermal Gravimetric Analysis, phase analyze, Mechanical and physical properties.

۱- مقدمه

استحکام فصل مشترک می‌گردد، پایداری ترمودینامیکی در دماهای بالاتر و مقرون به صرفه بودن روش اشاره نمود [۱۲]. وجود تخلخل در این روش اجتناب‌ناپذیر است که مقدار بهینه آن مفید است و باعث افزایش چقرمگی می‌شود. برای کاهش تخلخل‌ها به زیر حد مجاز کارهای زیادی انجام شده است که از جمله می‌توان به روش زیتتر کردن تحت فشار تحت عناوین زیتترینگ با جرقه پلاسما (SPS)، زیتترینگ تحت فشار با سرعت بالا^۳ (UPRC)، زیتترینگ با گرمای القایی فرکانس بالا^۴ (HFHS) و پرس ایزواستاتیک داغ^۵ (HIP) اشاره نمود [۱۳].

مرور بر منابع نشان می‌دهد که در بیشتر روش‌ها از کوره خلاء یا کوره تحت حفاظت گاز هیدروژن برای عملیات احیای کربوترمیک استفاده شده است. ولی در این تحقیق به جای استفاده از روش‌های گران قیمت مذکور از لایه محافظ مخلوط پودر کربن + آلومینا استفاده شده است و تأثیر سیکل عملیات حرارتی و نوع اتمسفر بر فرآیند احیای کربوترمیک اکسیدهای تنگستن و کبالت در ترکیب ثابت از مخلوط مواد اولیه مورد بررسی قرار گرفته است. در قسمت آخر پژوهش نمونه‌های استحکام یافته طی انجام فرآیند احیا و زیتتر کردن با انتخاب سیکل عملیات حرارتی مناسب در کوره تحت لایه آلومینا + کربن تولید شدند و خواص فیزیکی و مکانیکی اندازه‌گیری شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از پودرهای اکسید تنگستن و کبالت با فرمول‌های

امروزه کامپوزیت WC-Co به دلیل مقاومت به سایش و استحکام بالا، رسانایی حرارتی و مقاومت به خوردگی مطلوب کاربردهای ویژه‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده است. از جمله کاربردهای این کامپوزیت می‌توان به ابزارهای برش، دریل کاری، ماشین کاری، حفاری، ابزار و قالب برای شکل‌دهی فلزات، قالب‌های ساخت قطعات سرامیکی و کامپوزیتی در فرآیند متالورژی پودر، ساخت تیغه‌های توربین، تولید گلوله‌های آسیا، و نازل‌های سندبلاست اشاره نمود [۱ و ۲].

از انواع روش‌های ساخت کامپوزیت WC-Co می‌توان به فرآیند متالورژی پودر (استفاده از پودر کامپوزیتی WC-Co به‌طور مستقیم)، کربنیزه کردن تنگستن در حضور کبالت، احیای کربوترمیک بر روی مخلوط کربن و اکسیدهای تنگستن و کبالت، آلیاژسازی مکانیکی و رسوب‌دهی شیمیایی اشاره نمود [۳ و ۴]. در فرآیند احیای کربوترمیک پارامترهای زیادی تأثیرگذار هستند که از جمله می‌توان به نسبت مواد اولیه (اکسیدهای تنگستن و کبالت و ماده احیا کننده) [۵]، اندازه ذرات مواد اولیه و مدت زمان آسیاکاری [۶]، زمان و دمای کلسینه کردن [۷]، دما و اتمسفر عملیات حرارتی [۸]، میزان تراکم مخلوط اولیه و نوع و میزان ماده احیا کننده [۹-۱۱] اشاره نمود. کامپوزیت‌های تولید شده درجه^۱ به روش احیای کربوترمیک دارای مزایایی است که از جمله می‌توان به موارد: توزیع بهتر و یکنواخت ذرات کاربید تنگستن که منجر به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی می‌شود، تمیز بودن فصل مشترک بین فاز نرم و فاز سخت که سبب بهبود

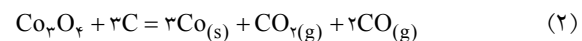
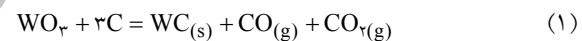
جدول ۱- خصوصیات مواد استفاده شده

مواد	فرمول شیمیایی	خلوص (درصد)	اندازه ذرات (نانومتر)	جرم مولی (گرم بر مول)	چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)	شرکت تولید کننده
اکسید تنگستن	WO ₃	۹۹/۹	۲۰۰-۳۰۰	۲۳۲	۷/۲	مرک آلمان
اکسید کبالت	Co ₃ O ₄	۹۹/۹	۲۰۰-۳۰۰	۲۴۱	۶/۱۱	مرک آلمان
کربن سیاه	C	۹۹/۹	۵۰-۱۰۰	۱۲	۰/۴	مرک آلمان
آلومینا	Al ₂ O ₃	۹۹/۹	۴۰۰-۵۰۰	۱۰۲	۳/۹۵	مرک آلمان

شد. یک سیکل حرارتی اولیه در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه موجب حذف رطوبت در نمونه‌ها شده و از ترک خوردن نمونه‌ها در دماهای بالاتر جلوگیری می‌نماید.

برای بررسی تحولات فیزیکوشیمیایی و تعیین دمای رخ دادن آنها و تعیین دمای مناسب برای فرآیند احیای کربوترمیک آزمون حرارتی آزمون توزین حرارتی^۶ (TGA) آزمون حرارتی افتراقی^۷ (DTA) (۱۰ °C، Ar، ۵۰۴) بر روی نمونه مخلوط پودری (C، Co₃O₄، WO₃) انجام گرفت. برای بررسی شرایط اتمسفری، علاوه بر لایه محافظ مخلوط پودری کربن + آلومینا از دو نمونه با شرایط ذکر شده و کاملاً مشابه با لایه محافظ فویل نسوز فولادی و اتمسفر آرگون در فرآیند احیای کربوترمیک استفاده شد و نتایج مورد ارزیابی قرار گرفت. در تمام مراحل بعد از آسیاکاری و احیای کربوترمیک، آزمون پراش پرتو ایکس^۸ (XRD) آند مسی، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی‌آمپر، زمان شمارش ۰/۵ ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲، 20 در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ درجه) به منظور مطالعه تحولات فازی انجام گرفت. در مرحله بعدی عملیات حرارتی احیای کربوترمیک و زیتتر شدن در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲ ساعت و سرعت حرارت دهی ۵ درجه سانتی گراد در دقیقه با لایه محافظ پودر آلومینا + کربن بر روی مخلوط پودر اولیه با ترکیب گفته شده انجام گرفته و نمونه‌های زیتتر شده بعد از طی کردن مراحل پولیش مورد مشاهدات میکروسکوپی نوری (OLYMPUS - PMG3) و الکترونی (TESCAN, VEGA3) (SEM^۹)، ارزیابی خواص میکروسختی سنجی و یکرز (TIME-HVS-100، F=5 N، t=10s) و چگالی نمونه‌ها

شیمیایی WO₃ و Co₃O₄ به عنوان مواد اولیه محتوی تنگستن و کبالت و کربن فعال به عنوان احیا کننده استفاده شده است. خصوصیات مهم این مواد در جدول ۱ نشان داده شده است. مطابق محاسبات انجام شده براساس واکنش‌های ۱ و ۲ برای تولید کامپوزیت WC-13Co میزان کربن سیاه با در نظر گرفتن ۳۰ درصد اضافه بر مقدار استوکیومتری در مخلوط پودری اولیه ۱۷ درصد وزنی می‌باشد (۱۰۰ گرم مخلوط پودر اولیه شامل ۷۰ گرم اکسید تنگستن و ۱۳ گرم اکسید کبالت و ۱۷ گرم کربن سیاه خواهد بود). کربن اضافی جهت جبران تلفات ناشی از سوختن می‌باشد.



مخلوط پودری اکسیدی به همراه کربن سیاه با نسبت وزنی 70WO₃-13Co₃O₄-17C به مدت ۲۰ ساعت در آسیای ماهواره‌ای (مدل نانوشات PBM-210) تحت گاز محافظ آرگون با نسبت گلوله آلومینا به پودر ۳ به ۱ و سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه مورد همگن سازی قرار گرفتند. در مرحله بعدی مخلوط پودری همگن مورد تراکم سرد تحت فشار ۳۵۰ مگاپاسکال قرار گرفته تا نمونه‌های استوانه‌ای شکل به قطر ۱/۲ سانتی متر و ضخامت ۳ میلی متر حاصل شود. نمونه‌ها در داخل بوتله گرافیتی قرار گرفته و با لایه محافظ پودر آلومینا + کربن با نسبت ۱ به ۱ پوشانده شدند. عملیات حرارتی احیای کربوترمیک در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱، ۲، ۴ ساعت در اتمسفر معمولی با سرعت گرمای ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه انجام

۳- نتایج و بحث

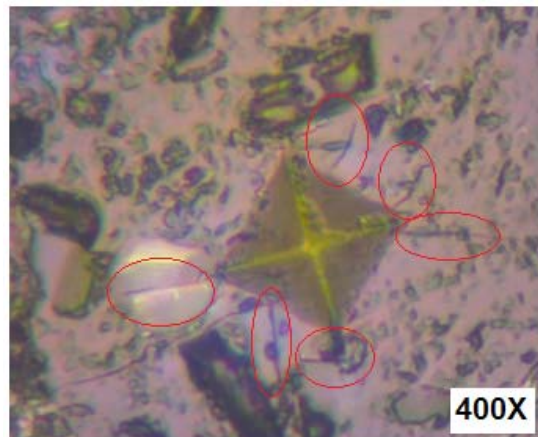
۳-۱- مقدمه

در ابتدا لازم است یک مقایسه‌ای از روش استفاده شده در این تحقیق (احیاء کربوترمیک و تولید کامپوزیت به شکل درجا که در آن فازهای زمینه و استحکام دهنده در ضمن فرآیند احیاء شکل می‌گیرند) با سایر روش‌های غیردرجا که در آن مستقیماً از پودرهای کاربرد تنگستن و کبالت استفاده می‌شود صورت بگیرد. همان‌طور که در مقدمه نیز گفته شد کامپوزیت‌های تولید شده به روش درجا (احیا کربوترمیک) دارای مزایایی است که از جمله می‌توان به موارد: توزیع بهتر و یکنواخت ذرات کاربرد تنگستن که منجر به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی می‌شود، تمیز بودن فصل مشترک بین فاز نرم و فاز سخت که سبب بهبود استحکام فصل مشترک می‌گردد، پایداری ترمودینامیکی در دماهای بالاتر و مقرون به صرفه بودن روش اشاره نمود [۱۲]. مقرون به صرفه بودن آن می‌تواند به دلیل استفاده از مواد اولیه ارزان‌تر (اکسیدهای تنگستن و کبالت) و حذف مرحله مربوط به سنتز یا تولید پودر کاربرد تنگستن و کبالت می‌باشد. از طرفی در این تحقیق برای اولین بار از مخلوط پودری کک-آلومینا با ترکیب وزنی ۵۰-۵۰ به عنوان لایه محافظ برای جلوگیری از تشکیل اکسیداسیون کاربرد تنگستن و فلز کبالت و جلوگیری از تشکیل ترکیبات پیچیده اکسیدی بین کبالت و تنگستن استفاده گردید که نتایج آنالیز فازی و خواص مکانیکی که در ادامه خواهد آمد به اثر محافظ بودن و حفظ شرایط احیایی برای نمونه را به خوبی نشان می‌دهد. در حقیقت ماده خنثی آلومینا به عنوان پرکننده در بین ذرات کک از نفوذ اکسیژن جلوگیری نموده و از طرفی با پایین آوردن اکتیویته کک سرعت اکسیداسیون یا سوختن کربن را کاهش می‌دهد.

۳-۲- بهینه‌سازی شرایط احیای کربوترمیک در سیستم



شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس برای نمونه مخلوط پودری آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد. مطابق



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی نوری برای اندازه‌گیری طول ترک برای محاسبه چقرمگی مطابق روش نیهارا

(روش ارشمیدس مطابق استاندارد 15 - ASTM B962) قرار گرفت. چقرمگی شکست با استفاده از اندازه‌گیری مستقیم ترک ناشی از فرو رونده ویکرز (شکل ۱) ارزیابی شد. اندازه‌گیری‌ها و محاسبات برای تعیین چقرمگی شکست مطابق فرمول‌های ۳ و ۴ (مطابق مدل نیهارا^{۱۰} [۱۴]) انجام گرفت. برای اندازه‌گیری خواص حداقل سه نمونه و یا سه اندازه‌گیری در نظر گرفته شده و میانگین آنها آورده شد:

$$K_{IC} = 0.018 \left(\frac{E_{com}}{H_V} \right)^{0.4} H_V a^{0.5} \left(\frac{L}{a} \right)^{-0.5} \quad (3)$$

$$E_{com} = E_1(1-X\%) + E_2 X\% \quad (4)$$

K_{IC} چقرمگی شکست (MPa \sqrt{m})

E_{com} مدول الاستیک کامپوزیت (GPa)

H_V عدد سختی ویکرز (GPa)

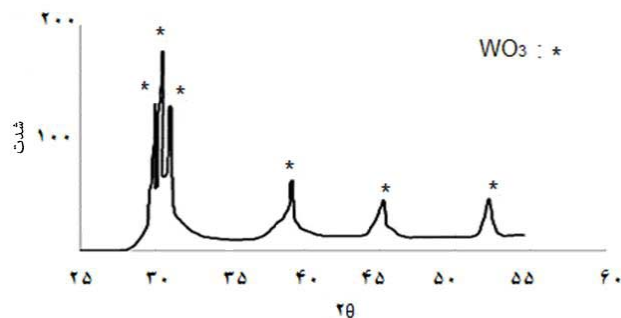
a نصف قطر اثر (میکرومتر)

L طول ترک (میکرومتر)

X کسر حجمی استحکام دهنده (کاربید تنگستن)

E_1 مدول الاستیک زمینه

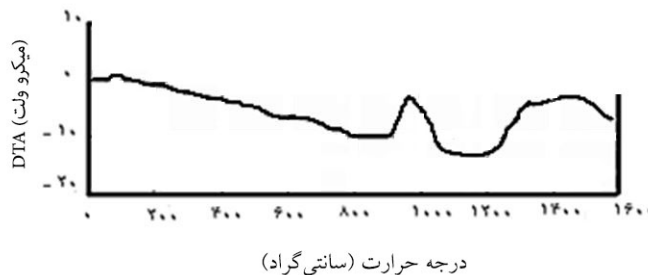
E_2 مدول الاستیک استحکام دهنده (کاربید تنگستن)



شکل ۲- الگوی پراش پرتوی ایکس برای مخلوط پودری آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت

ولی در مقادیر بیش از حد آن باعث افت خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شود. در حقیقت فاز η ترد و شکننده بوده و بنابراین در مقادیر کم اثر استحکام‌دهی داشته اما در مقادیر بالاتر از یک حد بهینه باعث ترد شدن کامپوزیت می‌شود [۵]. با توجه به شکل ۴ که مربوط به منحنی آزمون توزین حرارتی مخلوط پودری می‌باشد، به خوبی مشهود است که در بازه دمایی ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین کاهش وزنی در طی واکنش‌های احیا اتفاق افتاده است که مربوط به خروج گازهای CO و CO_2 است. به این ترتیب بهترین بازه دمایی برای انجام فرآیند احیا مطابق نتایج آزمون آزمون حرارتی افتراقی و آزمون توزین حرارتی ۱۲۰۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد است که در این پژوهش دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است شرایط آزمون حرارتی افتراقی و آزمون توزین حرارتی با شرایط کوره استفاده شده طی عملیات حرارتی متفاوت است و تنها پیش‌بینی خوبی در اختیار می‌گذارد و نتایج کامل و دقیق‌تر به صورت آنالیز پراش پرتوی ایکس ارائه شده است. نتایج پراش اشعه ایکس تأیید کننده نتایج مربوط به منحنی‌های آزمون حرارتی افتراقی می‌باشد که در ادامه خواهد آمد. شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون حرارتی افتراقی انجام شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با زمان توقف به مدت یک ساعت در مقایسه با حالت بدون زمان توقف (شکل ۲) را نشان می‌دهد. به خوبی کامل‌تر شدن واکنش‌های احیا با توقف یک ساعت مشهود است چرا که یک پیک گرمزای قوی‌تر در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد ظاهر می‌شود. این موضوع به زمان‌بر بودن واکنش‌های نفوذی برمی‌گردد. البته

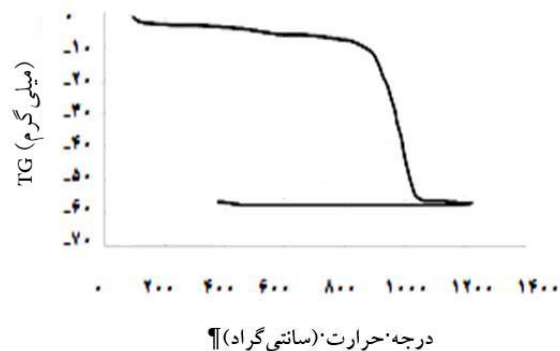
آن فقط پیک‌های مربوط به اکسید تنگستن مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده عدم انجام واکنش در ضمن فرآیند آسیاکاری می‌باشد. عدم وجود پیک‌های پراش مربوط به اکسید کبالت می‌تواند به دلیل آمورف شدن آن در ضمن آسیاکاری باشد. دمای شروع احیای اکسید تنگستن توسط کربن و یا منواکسید کربن به دلیل تغییرات انرژی آزاد منفی‌تر و دمای تعادلی پایین‌تر واکنش احیاء، اختلاف الکترونگاتیویته بالاتر تنگستن با کربن، تمایل به تشکیل کاربید تنگستن و از طرفی ساختار کریستالی کمتر فشرده اکسید تنگستن (bcc) نسبت به اکسید کبالت که دارای ساختار متراکم hcp است، پایین‌تر است [۱۳]. در منحنی آزمون حرارتی افتراقی (شکل ۳) شیب منفی تا دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به احیای اکسید تنگستن، پیک گرمزای در حول و حوش ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تشکیل WC، پیک گرماگیر در فاصله بین ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به احیای اکسید کبالت و پیک گرمزای در محدوده ۱۴۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تشکیل ترکیبات کمپلکس از کبالت و تنگستن مانند فاز η با ساختارهای Co_6W_6C و Co_3W_3C می‌باشد [۱۰ و ۵ و ۳]. لازم به ذکر است نتایج فوق به‌طور غیرمستقیم از ارزیابی ترمودینامیکی واکنش‌های احیاء اکسیدهای تنگستن و کبالت و واکنش‌های کاربیدی شدن ساده و کمپلکس که در مراجع مختلف آمده است استخراج شده است. فاز η با ساختارهای Co_6W_6C و Co_3W_3C بوده که در صورت بهینه بودن مقدار آن برای کامپوزیت مفید بوده و به‌عنوان فاز چسب عمل می‌کند و ذرات کاربید تنگستن را در کنار هم نگه می‌دارد



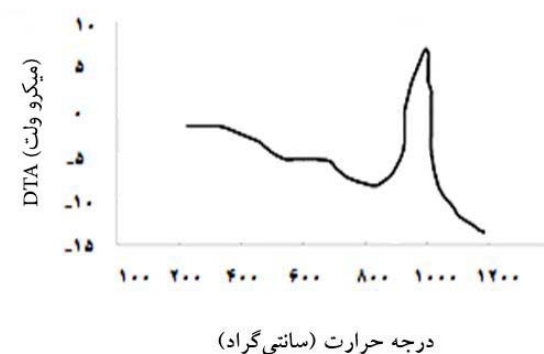
شکل ۳- منحنی آزمون حرارتی افتراقی نمونه مخلوط پودری اولیه

سانتی گراد تحت لایه محافظ مخلوط پودری آلومینا + کربن را نشان می‌دهد. در ۱ ساعت توقف هنوز فاز اکسید تنگستن در نمونه کامپوزیت وجود دارد و هنوز کاربید تنگستن به شکل پایدار WC در نیامده است (شکل ۶- الف). می‌توان نتیجه گرفت که زمان لازم برای انجام واکنش‌های احیا کافی نبوده است. برای ۲ ساعت توقف در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد، فازهایی مانند: W_2C ، W ، Co_3W_3C ، Co_6W_6C ، Co_7W_6 و $Co_3W_9C_4$ در ساختار دیده می‌شود (شکل ۶- ب). دو فاز Co_3W_3C و Co_6W_6C تحت عنوان فاز η شناخته می‌شوند و مقدار بهینه آنها برای کامپوزیت ضروری می‌باشد ولی دو فاز Co_7W_6 و $Co_3W_9C_4$ مطلوب نیستند و باید حذف شوند. از طرفی کاربید تنگستن شکل گرفته هنوز به شکل ناپایدار W_2C می‌باشد. با افزایش زمان توقف به ۴ ساعت دو فاز اضافی Co_7W_6 و $Co_3W_9C_4$ حذف شده و به فاز η تبدیل می‌شوند و از طرفی فاز پایدار WC حاصل می‌شود (شکل ۶- ج). به این ترتیب در زمان نگهداری ۴ ساعت بهترین شرایط احیا حاصل می‌شود به طوری که فقط فازهای مطلوب WC، η و Co در ساختار دیده می‌شوند.

شکل ۷ (الف، ب و ج) نتایج پراش پرتوی ایکس برای نمونه‌های کامپوزیتی به دست آمده در شرایط مختلف لایه محافظ ورق نسوز فولادی، لایه محافظ مخلوط پودری آلومینا + کربن و استفاده از اتمسفر آرگون را نشان می‌دهد. برای لایه محافظ مخلوط پودری آلومینا + کربن فرآیند احیا کامل انجام شده و فقط فازهای W_6Co_6C ، Co و WC (فاز η) در



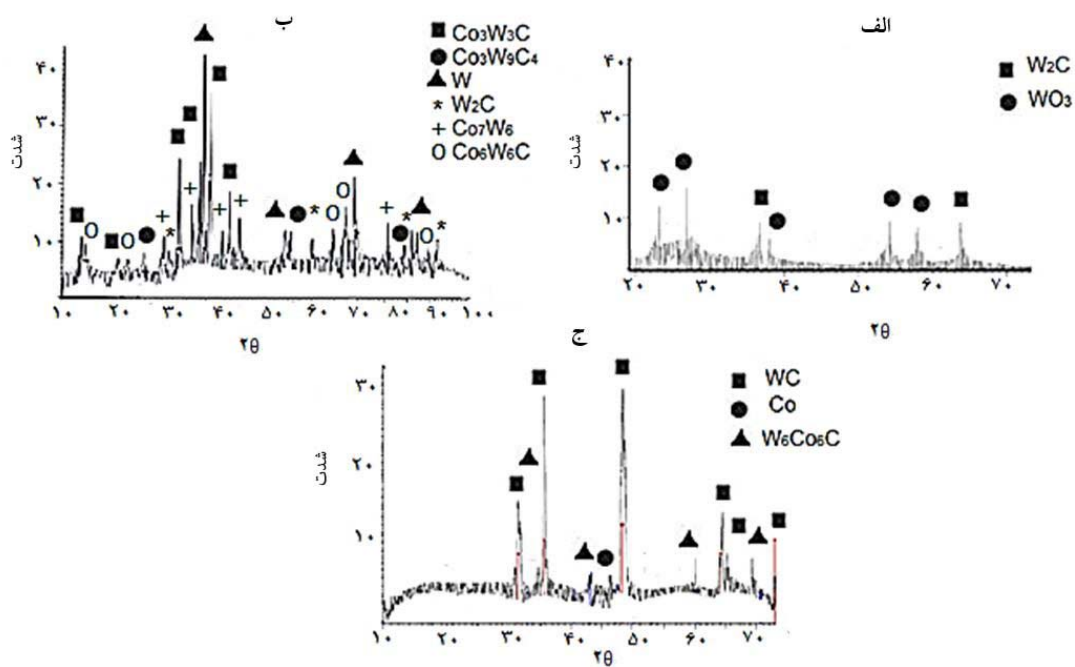
شکل ۴- منحنی آزمون توزین حرارتی مخلوط پودری اولیه



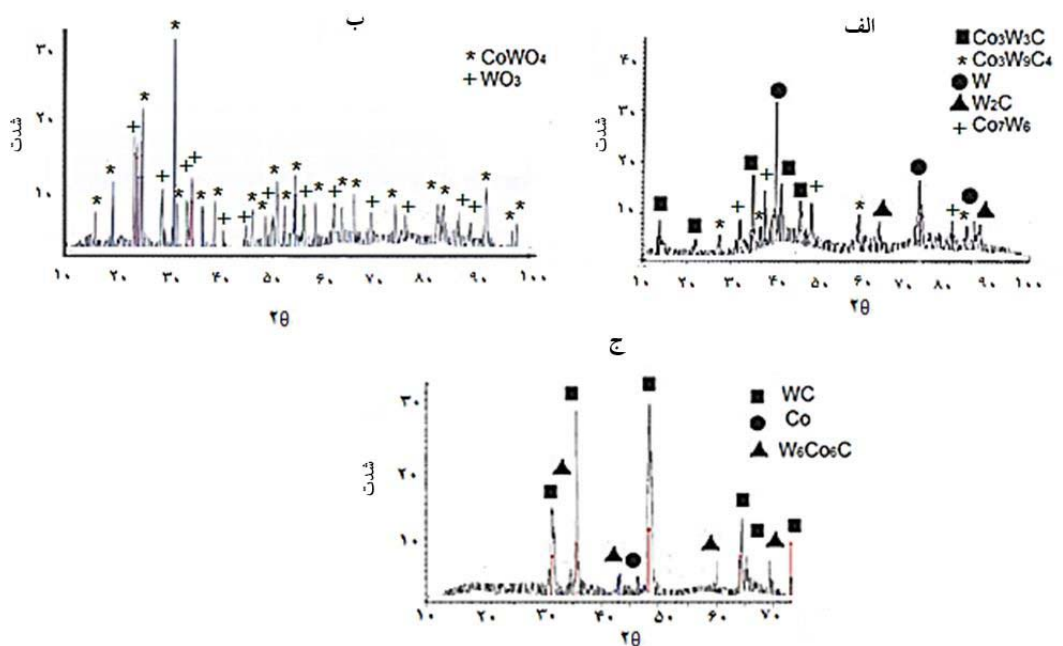
شکل ۵- منحنی آزمون حرارتی افتراقی برای نمونه مخلوط پودری اولیه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با زمان توقف یک ساعت

زمان نگهداری یک مقدار بهینه‌ای دارد که در بالاتر از آن درشت‌دانگی، اکسیداسیون و شکل‌گیری فازهای اضافی ناخواسته را به دنبال دارد.

شکل ۶ آنالیز پراش پرتوی ایکس نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های مختلف ۱، ۲ و ۴ ساعت در دمای ۱۰۵۰ درجه



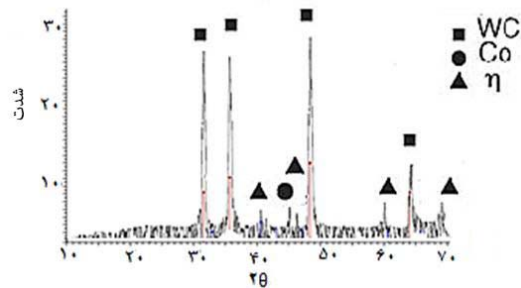
شکل ۶- الگوی پراش پرتوی ایکس برای نمونه سنتز شده در دمای 1050° درجه سانتی گراد تحت لایه محافظ مخلوط پودری آلومینا و کربن به مدت: (الف) ۱ ساعت، (ب) ۲ ساعت و (ج) ۴ ساعت



شکل ۷- الگوی پراش پرتوی ایکس برای نمونه های سنتز شده در دمای 1050° درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت تحت اتمسفر: (الف) آرگون، (ب) محافظ ورق نسوز فولادی و (ج) لایه محافظ مخلوط پودری آلومینا و کربن

۳-۳- بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه زینتر شده

چگالی تئوری کاربرد تنگستن برابر $15/63$ گرم بر سانتی متر مکعب و کبالت برابر $8/9$ گرم بر سانتی متر مکعب می باشد. بدین ترتیب چگالی تئوری کامپوزیت WC-13%Co، $14/42$ گرم بر سانتی متر مکعب خواهد بود. نتایج اندازه گیری دانسیته مطابق جدول ۲ نشان دهنده رسیدن به نمونه کامپوزیتی با دانسیته نسبی بالاتر از 80% می باشد. ماکزیمم سختی کاربرد تنگستن برابر 2400 گیگاپاسکال است و این عدد برای کبالت برابر 1043 گیگاپاسکال می باشد برای نمونه کامپوزیتی WC-13%Co که به مدت ۲ ساعت در دمای 1500 درجه سانتی گراد زینتر شده است سختی $15/67$ گیگاپاسکال حاصل می شود. اندازه گیری چقرمگی شکست با استفاده از عامل فرورونده ویکرز که در آن به طور متوسط $E_{comp} = 515/9$ GPa و $L = 3 \mu m$ و $a = 12/5 \mu m$ می باشد عدد $8/1$ مگا پاسکال در رادیکال متر را می دهد. با زینتر کردن سنتی تحت لایه محافظ مخلوط پودری هرچند به دانسیته و خواص مکانیکی ایده آل نمی رسیم اما در مقایسه با روش های زینتر مانند پرس گرم یا تحت فشار گاز [۱۳] که هزینه بالایی دارند برای کاربردهای معمولی اقتصادی هستند. شکل ۹ و ۱۰ به ترتیب ریزساختار نمونه کامپوزیت تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی را نشان می دهد. وجود تیغه های سوزنی شکل کاربرد تنگستن در ریزساختار عامل ایجاد سختی و افزایش چقرمگی به واسطه فعال نمودن مکانیزم های مقاومت به رشد ترک می باشند [۱۵]. حضور فاز فلزی چکش خوار کبالت (مناطق سفید رنگ) به عنوان فاز چسب عامل افزایش دهنده چقرمگی و تا یک حد بحرانی عامل افزایش دهنده استحکام کششی و خمشی کامپوزیت است. البته توزیع یکنواخت فازهای کاربرد و کبالت و بالاتر بودن نسبت کشیدگی تیغ های کاربرد تنگستن خواص مکانیکی بالاتری را می دهد. لازم به ذکر است فاز فلزی کبالت به واسطه ذوب شده در دمای عملیات حرارتی مکانیزم زینتر شدن در حضور فاز مذاب را به دنبال دارد.

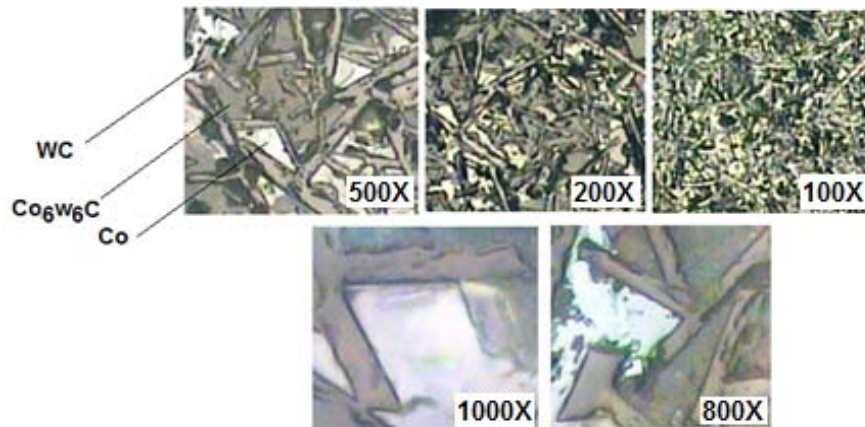


شکل ۸- الگوی پراش پرتوی ایکس برای نمونه زینتر شده در 1500 درجه سانتی گراد

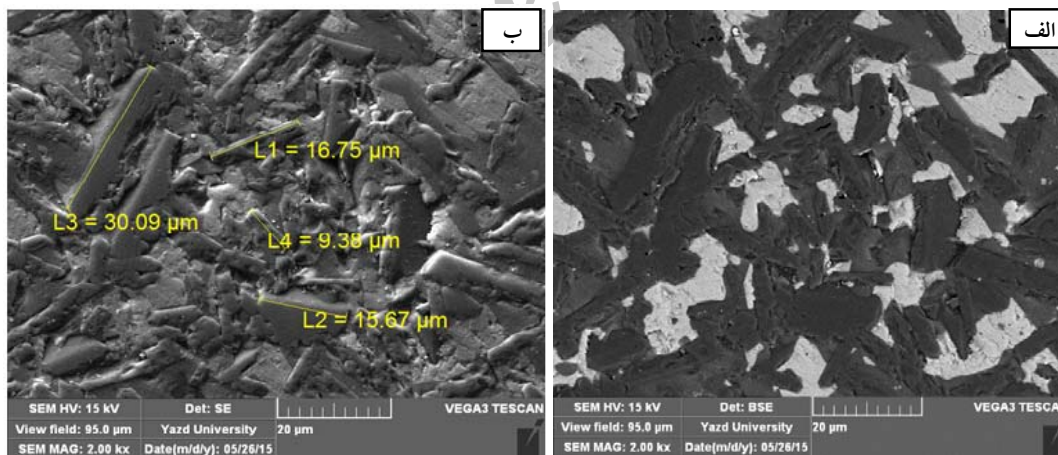
کامپوزیت مشاهده می شوند (شکل ۷-ج). بنابراین می توان نتیجه گرفت که لایه نسوز فولادی و اتمسفر آرگون مؤثر عمل نمی کنند زیرا در حالت استفاده از اتمسفر آرگون فازهای اضافی مانند: $Co_3W_9C_4$ و Co_7W_6 وجود دارند که مطلوب نیستند (شکل ۷-الف) و در حالت استفاده از لایه محافظ نسوز فولادی فازهای $CoWO_4$ و WO_3 وجود دارند که نشان دهنده عدم ایجاد شرایط احیایی کافی می باشد (شکل ۷-ب). شکل ۸ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه کامپوزیت WC-13%Co که در دمای 1500 درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت و سرعت حرارت دهی 5 درجه سانتی گراد بر دقیقه با لایه محافظ پودر آلومینا و کربن تهیه شده را نشان می دهد. مطابق شکل فوق فقط فازهای WC، Co و η مشاهده شده و فازهای اضافی همگی حذف شده اند. بدین ترتیب شرایط عملیات حرارتی فوق برای احیای کربوترمیک به اضافه زینتر شدن حداقل از نظر فازی برای ساخت کامپوزیت می تواند مناسب باشد. لازم به ذکر است که پیک مربوط به کبالت نسبتاً ضعیف می باشد که می تواند به دلیل وارد شدن آن در ترکیبات مختلف η باشد که تعدادی از آنها به دلیل زیر 5% بودن در طیف پراش پرتو ایکس ظاهر نشده اند. از طرفی در بعضی منابع وارد شدن کبالت را در ساختار کاربرد تنگستن به شکل انحلال و همین طور آمورف بودن درصدی از آن را مطرح نموده اند [۱۲ و ۵ و ۴].

جدول ۲- خواص فیزیکی و مکانیکی اندازه‌گیری شده برای کامپوزیت WC-13%Co

مدول یانگ (گیگاپاسکال)	چگالی نسبی (درصد)	چگالی تئوری (گرم بر سانتی‌متر مکعب)	چگالی ظاهری (گرم بر سانتی‌متر مکعب)	چقرمگی (مگا پاسکال.رادیکال متر)	سختی ویکرز (گیگاپاسکال)	نمونه‌های زینتر شده WC-13%Co
۵۱۵/۹	۸۰	۱۴/۴۲	۱۱/۵۳	۸/۱	۱۵/۶۷	



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه کامپوزیت با بزرگنمایی‌های متفاوت



شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی کامپوزیت WC-13%Co در شرایط زینتر شدن به مدت ۲ ساعت در دمای

۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد: الف) الکترون برگشتی ¹¹BSE و ب) الکترون ثانویه ¹²SE

می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

۲- به واسطه آسیابکاری به مدت ۲۰ ساعت هیچ‌گونه واکنشی رخ نداده و فقط فعال‌سازی پودر انجام می‌گیرد.

۱- روش درجا برای تولید کامپوزیت WC-Co نسبت به سایر روش‌ها اقتصادی‌تر و ریزساختار همگن‌تری را

به‌خوبی به‌عنوان لایه محافظ عمل نموده و اتمسفر احیایی لازم را ایجاد می‌نماید. استفاده از این لایه محافظ مقرون به‌صرفه بوده و در کاربردهای رایج می‌تواند جایگزین اتمسفرهای خنثی یا خلاء شود.

۳- بهترین دما و زمان فرایند احیا در رسیدن به نمونه پودری WC-Co، دامنه دمایی ۹۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و دامنه زمانی ۳ الی ۴ ساعت می‌باشد.

۴- مخلوط پودر آلومینا به اضافه کربن به نسبت ۵۰-۵۰

واژه‌نامه

1. in-situ
2. spark plasma sintering
3. ultrahigh pressure rapid hot consolidation
4. high frequency induction heated sintering
5. Hot Isostatic Pressure
6. Thermal Gravity Analysis
7. differential thermal analysis
8. x-ray diffraction
9. scanning electron microscopy
10. Niihara
11. back scatter electron
12. secondary electron

مراجع

1. Su, W., Sun, Y., Wang, H., Zhang, X., and Ruan, J., "Preparation and Sintering of WC-Co Composite Powders for Coarse Grained WC-8Co Hardmetals", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 45, pp. 80-85, 2014.
2. Bock, A., Myllymaki, S., Schubert, W., and Kontturi, K., "WC/Co-Composite Powders via Hydrothermal Reduction of Co₃O₄-Suspensions", *Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 26, pp. 569-574, 2008.
3. Duan, X., Sun, P., Shi, X., Xiong, Z., and Guo, J., "Preparation of WC-Co Powder by Direct Reduction and Carbonization", *China Particuology*, Vol. 3, pp. 286-288, 2005.
4. Zhang, J., Zhang, G., and Liu, X., "Preparation of Ultrafine WC-Co Composite Powder by in situ Reduction", *Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 27, pp. 115-120, 2009.
5. Lee, G., and Kang, S., "Sintering of Nano-Sized WC-Co Powders Produced by a Gas Reduction-Carburization Process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 419, pp. 281-289, 2006.
6. Wang, H., Song, X., Liu, X., Gao, Y., Wei, C., and Wang, Y., "Effect of Carbon Content of WC-Co Composite Powder on Properties of Cermet Coating", *Powder Technology*, Vol. 246, pp. 492-498, 2013.
7. Xiong, Z., Shao, G., Shi, X., Duan, X., and Yan, L., "Ultrafine Hardmetals Prepared by WC-10 wt.%Co Composite Powder", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 26, pp. 242-250, 2008.
8. Kim, H. C., Shon, I. J., Jeong, I. K., Ko, I. Y., Yoon, J. K., and Doh, J. M., "Rapid Sintering of Ultrafine WC and WC-Co Hard Materials by High-Frequency Induction Heated Sintering and their Mechanical Properties", *Metals and Materials International*, Vol. 13, No. 1, pp. 39-45, 2007.
9. Dvornik, M. I., "Nanostructured WC-Co Particles Produced by Carbonization of Spark Eroded Powder, Synthesis and Characterization", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 28, pp. 523-528, 2010.
10. Wenbin, L., Xiaoyan, S., Jiuxing, Z., Guozhen, Z., and Xuemei, L., "Thermodynamic Analysis for in situ Synthesis of WC-Co Composite Powder from Metal Oxides", *Powder Technology*, Vol. 246, pp. 677-681, 2007.
11. Ban, Z. G., and Shaw, L. L., "On the Reaction Sequence of WC-Co Formation using an Integrated Mechanical and Thermal Activation Process", *Acta Materialia*, Vol. 49, pp. 2933-2939, 2001.
12. Schubert, W. D., Neumeister, H., Kingler, G., and Lux, B., "Hardness to Toughness Relationship of Fine-Grained WC-Co Hardmetals", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 16, pp. 133-142, 1988.
13. Wei, C., Song, X., Zhao, S., Zhang, L., and Liu, W., "In-situ Synthesis of WC-Co Composite Powder and Densification by Sinter-HIP", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 119, pp. 428-431, 2010.
14. Hwang, H. J., Yasuoka, M., Sando, M., Toriyama, M., and Niihara, K., "Fabrication, Sinterability and Mechanical Properties of Lead Zirconate/Silver Composites", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, No. 9, pp. 2417-2422, 1999.
15. Kalantar, M., and Fantozzi, G., "Thermo-Mechanical Properties of Ceramics: Resistance to Initiation and Propagation of Crack in High Temperature", *Journal of Materials Science and Engineering A*, Vol. 472, pp. 273-280, 2008.