

## بهینه‌سازی فرآیند تولید نانوپودر کاربید تنگستن محتوی کبالت به وسیله آسیاب کاری مکانیکی

احمد صادقی فیروزجایی، حمید خرسند

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده مهندسی و علم مواد، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۶/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۰/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۱/۲۸

**چکیده** در این تحقیق از پودر اولیه کاربید تنگستن و کبالت با اندازه‌های میکرونی، نانوپودر کاربید تنگستن محتوی کبالت ساخته و از نانوپودر بهینه، نمونه متالورژی پودر ساخته شد و مراحل آسیاب کاری فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. پودر کاربید تنگستن (WC) و پودر کبالت (Co) در اندازه کمتر از ۱۰ میکرون به نسبت وزنی ۹۴ درصد کاربید تنگستن و ۶ درصد کبالت (WC-6%Co) با هم مخلوط شده و در آسیاب مکانیکی پراورزی قرار گرفت. سپس پودر با نسبت‌های مختلف گلوله به پودر و در زمان‌های متفاوت آسیاب شد. از نمونه‌های آسیاب شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تصویر برداری شد و آنالیز عنصری EDX روی آنها اعمال شد. با بررسی نتایج پودر بهینه برای تولید نمونه جهت متالوگرافی و سختی‌سنجی انتخاب شد و نمونه به روش متالورژی پودر معمولی ساخته شد. آزمون‌های متالوگرافی و سختی‌سنجی و تصویربرداری با SEM روی نمونه تف‌جوشی شده انجام شد. نتایج حاصله نشان‌دهنده بهبود اندازه دانه و رسیدن آن به زیر ۱۰۰ نانومتر در پودرهای آسیاب شده و رسیدن به زیر ۱۵۰ نانومتر در نمونه تف‌جوشی شده است و سختی نمونه نهایی به ۱۷۵۲ ویکرز رسیده است.

**کلمات کلیدی:** نانوپودر WC-Co، متالورژی پودر، آسیاب کاری مکانیکی، سختی.

## Optimization of the Production Process in Cobalt-Tungsten Carbide Nanopowder by Mechanical Milling

Ahmad Sadeghi-Firozjaee, Hamid Khorsand

*K. N. Toosi University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering, Tehran, Iran.*

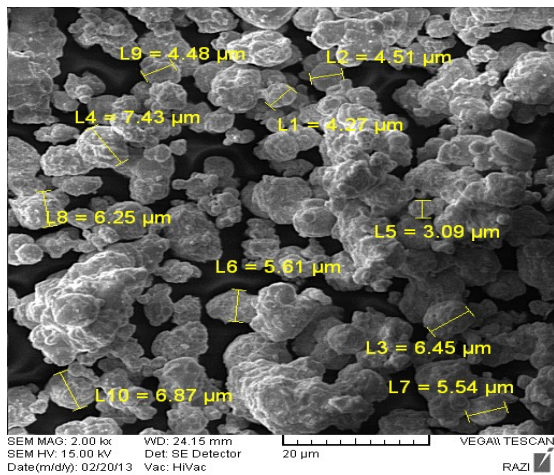
**Abstract** Tungsten carbides are used in cutting blades and other similar items because of their high hardness. In this study, tungsten carbide (WC) powder and cobalt (Co) powder in size of less than 10 microns and weight ratio of 94% tungsten carbide and 6% cobalt (WC-6% Co) were mixed together in a high-energy mechanical milling. Then they milled in various ratios of ball to powder and time. Milled samples were studied using scanning electron microscopy (SEM). The results obtained were compared by microscopy and EDX elemental analysis. Optimized powder for the production of powder metallurgy sample was selected and sintered. Metallography and hardness testing and SEM imaging was performed on sintered sample. The results showed a significant improvement in grain size to reach below 100 nm in the milled powders and in the sintered samples were reaching below 150 nm. Vickers hardness in the final sample reached in 1752.

**Keywords:** WC-Co nanopowder, powder metallurgy, mechanical milling, hardness.

## ۱- مقدمه

## ۲- روش تحقیق

برای ساخت نانوپودر WC-6%Co از پودر کاربرد تنگستن و پودر کبالت در مقیاس میکرونی به عنوان مواد اولیه استفاده شد. اندازه دانه‌ها در پودر اولیه کبالت کمتر از ۱۰ میکرومتر و در پودر اولیه کاربرد تنگستن زیر ۲۰ میکرون و با اندازه متوسط پنج میکرون بوده است. هم‌چنین از مقداری پودر کاربرد وانادیوم به عنوان ممانعت‌کننده رشد دانه در مرحله تف‌جوشی استفاده شده است. از اسید استتاریک به عنوان افزودنی در مرحله آسیاب‌کاری و از پارافین به عنوان بایندر در مرحله ساخت نمونه به روش متالورژی پودر استفاده شده است.

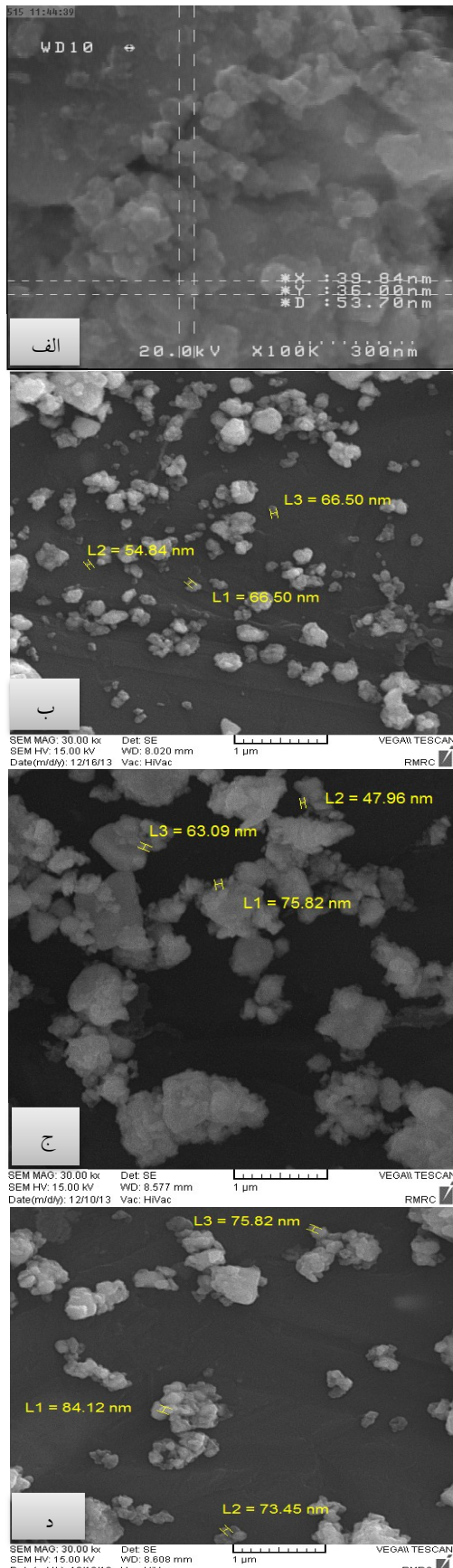


شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی پودر اولیه کاربرد تنگستن.

ابتدا پودرها در مقیاس‌های وزنی مناسب به نسبت‌های ۶ درصد برای کبالت و ۹۴ درصد برای کاربرد تنگستن با هم مخلوط شده و همراه یک درصد وزنی اسید استتاریک در داخل محفظه آسیاب ریخته شده‌اند. در داخل کاپ‌ها از گلوله کروی استفاده شده است. گلوله‌ها به تعداد هفت عدد گلوله متوسط با قطر ۲۰ میلی‌متر و ۱۰ گلوله درشت با قطر ۲۵ میلی‌متر انتخاب شده‌اند. دستگاه برای ۱۵ ساعت شروع به کار کرده است. هم‌چنین نسبت‌های مختلف گلوله به پودر ۱۰، ۱۵ و ۲۰ برابر به ترتیب بر پودرها اعمال شده است. دستگاه شامل دو کاپ بوده است که در هر دو یک مقدار ثابت از گلوله و پودر قرار گرفته است. سرعت چرخش کاپ‌ها ۲۰۰ دور بر دقیقه بوده است. سایر متغیرهای آسیاب‌کاری ثابت بوده است. مبنای این کار تحقیقات صورت گرفته در منابع مختلف و روش تحقیق توگاجی می باشد [۴-۶].

روش آلیاژسازی مکانیکی به دلیل قابلیت تولید بالا، آلیاژسازی، سادگی و صنعتی‌سازی آسان روش موثری برای تولید پودر و نانوپودر برای بسیاری از مواد می‌باشد. از جمله این مواد آلیاژهای با سختی بالا موسوم به هاردمتال هستند که ساختن نانوپودر آنها با این روش آسان‌تر است [۱]. نانوپودرهای این مواد نیز به دلایلی مانند سطح ویژه بیشتر خواص مناسبی در مرحله تف‌جوشی و آزمون‌های مکانیکی از خود نشان می‌دهند. این مواد در قسمت‌هایی که نیاز به سختی بالایی دارند مانند قالب‌های کشش و فورج، تیغه‌های برش و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. کاربرد تنگستن به دلیل دارا بودن سختی بسیار بالا و وزن نسبی مناسب برای استفاده در تیغه‌های برش، ابزارهای کشش و پوشش‌های نیازمند مقاومت سایشی بالا مناسب است [۳]. برای افزایش چقرمگی و فرآیند ساخت آسان‌تر در تولید قطعات موردنیاز، از پودر کبالت در کنار پودر کاربرد تنگستن استفاده می‌شود. بدین صورت که با افزایش درصد کبالت در این ترکیب بر میزان چقرمگی افزوده شده و از میزان سختی، اندکی کاسته می‌شود [۴]. یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای تولید این ترکیب آسیاب پرنرژری گلوله‌ای است که امکان تولید در مقیاس زیاد و با هزینه پایین را ایجاد می‌کند و مناسب‌ترین دما نیز محدوده ۱۳۵۰ تا ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد با ماندگاری یک ساعت می باشد [۴ و ۵].

در مقاله پیش رو پودر WC-6%Co در اندازه‌های بین یک تا ۱۰ میکرون برای تبدیل شدن به نانوپودر در داخل آسیاب مکانیکی گلوله‌ای سیاره‌ای با دو محفظه نگه‌داری نمونه قرار گرفته است. آنگاه با ثابت نگه‌داشتن سایر متغیرها مانند سرعت چرخش محفظه‌ها و مواد افزودنی، زمان آسیاب کاری و نسبت گلوله به پودر تغییر پیدا کرده است تا شرایط بهینه برای ایجاد نانوپودر یکنواخت در اندازه‌های متوسط زیر ۱۰۰ نانومتر ایجاد شود. با اندازه‌گیری ذرات در شرایط زمانی مختلف و نسبت گلوله به پودر متفاوت، شرایط بهینه مشخص و از آن نمونه مناسب ساخته شده است. سپس اندازه و نحوه توزیع پودرها و ریزساختار و خواص نمونه ساخته شده از پودر بهینه مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۲. تصاویر SEM از پودر با الف) BPR ۲۰ برابر و آسیاب شده به مدت ۱۵ ساعت ب) BPR ۱۰ برابر و آسیاب شده به مدت ۱۵ ساعت ج) BPR ۲۰ برابر و آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت د) BPR ۱۰ برابر و آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت.

نمونه‌برداری برای همه نسبت‌های گلوله به پودر و در بازه‌های دو ساعت و ۳۰ دقیقه‌ای با شروع از ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری انجام شده است. برای بررسی نمونه‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی، EDX و پراش اشعه ایکس استفاده شده است. از پودر مناسب انتخاب شده با اضافه کردن یک درصد وزنی از کاربرد تنگستن به عنوان ممانعت‌کننده و یک درصد وزنی پارافین و تحت فشار ۶/۸۹۴۷۶ مگاپاسکال (هزار پوند بر اینچ مربع (psi)) به روش متالورژی پودر نمونه ساخته شده است. این نمونه در کوره با اتمسفر گاز نیتروژن ابتدا در مدت ۱۰ دقیقه از دمای اتاق تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم و در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تف‌جوشی شده است. برای بررسی ریزساختاری از میکروسکوپ SEM مدل TESCAN و نشانگر اشعه X مدل OXFORD استفاده شده است. همچنین برای سختی‌سنجی نمونه‌ها از دستگاه سختی‌سنجی M-400-GI ساخت شرکت لکو با اعمال ۳۰ کیلوگرم بار و دستگاه میکروسختی ویکرز مدل NOVOTEST TB-MCV-1 با استفاده از 100gf معادل با 0.98N نیرو استفاده شده است.

به منظور ارزیابی تغییرات ریزساختاری (اندازه دانه، کرنش شبکه و پارامتر شبکه) و فازهای زمینه تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل XMD 300 با هدف مسی استفاده گردید. این دستگاه با ولتاژ حدود ۴۵-۵۰ kV و با بیشینه جریان ۱ mA کار می‌کند.

### ۳- نتایج و بحث

برای مشخص کردن نمونه پودر بهینه برای فرآیند ساخت قطعه از پودرهای مختلف که در زمان‌ها و نسبت‌های مختلف گلوله به پودر آسیاب شده‌اند نمونه‌برداری شده و این نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. تصاویر SEM نمونه‌های مختلف پودر در شکل ۲ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود پودرها در همه نمونه‌ها شاهد کاهش چشم‌گیر اندازه بوده‌اند. به‌طوری‌که اندازه متوسط پودرها در همه نمونه‌ها به زیر ۱۰۰ نانومتر رسیده است.

آنها کاهش یافته است. شکل ۳ میزان تغییرات در اندازه پودرها را برحسب زمان و نسبت‌های مختلف گلوله به پودر نشان می‌دهد.

شکل ۳ نشان‌دهنده اندازه شیب منحنی نسبت‌های مختلف گلوله به پودر می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان، شیب منحنی نسبت گلوله به پودر ۲۰ برابر با سرعت بیشتری نسبت به سایر منحنی‌ها کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده این مطلب است که فرآیند بهم پیوستگی و کلوخه شدن ذرات ریز پودر در آن با شدت بیشتری نسبت به سایر منحنی‌ها در حال انجام است. با افزایش بیشتر برخوردها و نسبت‌های بیشتر گلوله به پودر و در نتیجه ریزتر شدن پودرها به تدریج کلوخه شدن پودرها، بهم چسبیدن ذرات پودر و افزایش اندازه دوباره آنها به وقوع پیوسته است. بنابراین مناسب‌ترین نمونه پودر باید نمونه‌ای باشد که در فرآیند کاهش اندازه به حالت کلوخه شدن منتهی نشود. بعد از طی مدتی در همه نسبت‌های گلوله به پودر و زمان‌های مختلف، به دلیل اشباع در انرژی دریافتی و یکسان شدن سرعت فرآیند کلوخه شدن و ریز شدن ذره، اندازه نمونه‌ها از حد خاصی کمتر نخواهد شد به مقدار ثابتی خواهد رسید [۸].

ژنگ<sup>۱</sup> و همکاران [۹] با آسیاب‌کاری پودر WC-Co-0/8VC در مدت زمان ۳۰ ساعت آسیاب‌کاری با آسیاب پراثری به اندازه پودر ۲۵ نانومتر دست یافته‌اند که بعد از آن اندازه پودر کاهش محسوسی نداشت. در مقایسه با آزمایش ژنگ که به پودری با اندازه ۲۵ نانومتر دست یافته است در تحقیق حاضر مشاهده می‌شود که اندازه ریزترین دانه پودر به همان اندازه رسیده است در حالی که باید دقت شود درصد کبالت در آزمایش ژنگ بیشتر از تحقیق حاضر است.

برای بررسی پارامترهای ساختاری از تفسیر طیف اشعه ایکس استفاده شد. نتایج حاصله از آزمون XRD به صورت یک منحنی می‌باشد که محور x آن زاویه پراش (2θ) و محور y شدت پیک‌ها را نشان می‌دهد. با استفاده از نمودار و رابطه زیر می‌توان ماده یا ترکیب موردنظر را پیدا کرد.

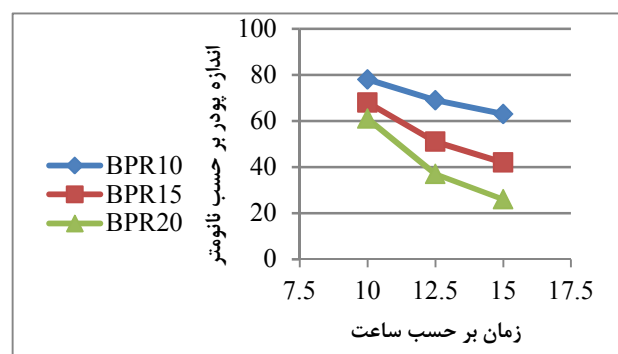
$$\lambda = 2d.Si \quad \text{معادله (۱)}$$

با بررسی‌های بیشتر در این تصاویر مشاهده شده است که در نمونه‌های (الف) و (ب) پودرهایی با اندازه کوچکتر و یکنواختی بیشتری به دست آمده است. بررسی‌های پیشین نیز نشان‌دهنده آن است که با افزایش زمان آسیاب‌کاری و نسبت گلوله به پودر مقدار انرژی جذب شده پودرها افزایش می‌یابد [۷]. جدول ۱ متوسط اندازه دانه‌های به دست آمده در شرایط مختلف زمانی و نسبت گلوله به پودر را نشان می‌دهد.

جدول ۱. اندازه متوسط دانه‌ها به نانومتر در زمان‌ها و نسبت‌های گلوله به پودر مختلف.

زمان(ساعت) BPR	۱۰	۱۲,۵	۱۵
۱:۱۰	۷۸	۶۹	۶۳
۱:۱۵	۶۸	۵۱	۴۲
۱:۲۰	۶۱	۳۷	۲۶

نتایج نشان‌دهنده افزایش انرژی ضربه در پودرها هم زمان با افزایش زمان و نسبت گلوله به پودر است. یافته‌ها حاکی از آن است که این سیستم از نوع سیستم ترد-انعطاف پذیر بوده و با افزایش زمان برخورد پودرها، میزان برخوردها و در نتیجه انرژی جنبشی برخوردها بیشتر می‌شود.



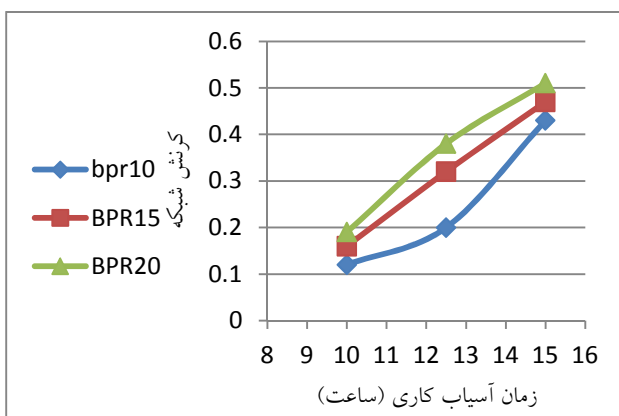
شکل ۳. تغییرات اندازه پودر مشاهده شده با میکروسکوپ الکترونی در زمان و نسبت گلوله به پودرهای مختلف.

همچنین با افزایش نسبت گلوله به پودر با افزایش جرم گلوله‌ها نسبت به جرم پودرها انرژی جنبشی بیشتری به آنها منتقل شده است. با افزایش انرژی جنبشی و ضربه در پودرها و برخورد آنها، در پودر نرم‌تر که کبالت می‌باشد نیز کارسختی صورت گرفته و این پودر به همراه پودر کاربید تنگستن دچار خردایش شده و در نتیجه همه پودرها به تدریج ریزتر و اندازه

<sup>1</sup> Zhang

شکل ۴ میزان تغییرات اندازه کریستال‌ها را در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری و نسبت‌های مختلف گلوله به پودر که از رابطه ویلیامسون- هال به دست آمده است نشان می‌دهد.

شکل ۴ تغییرات اندازه پودر را در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری برای نسبت‌های مختلف گلوله به پودر نشان می‌دهد. به دلیل آنکه روش ویلیامسون- هال برای اندازه‌های بالاتر از ۱۰۰ نانومتر صادق نیست پس در مورد نمونه‌های اندازه‌گیری شده در زمان ۱۰ ساعت و صحت آنها نمی‌توان بحث نمود ولی برای سایر نمونه‌ها و همچنین شیب نمودار برای نسبت‌های مختلف در صورتی که مقدار اندازه فرض شده برای زمان ۱۰ ساعت نیز ۱۰۰ نانومتر فرض شود، تحلیل‌هایی را می‌توان داشت. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش زمان در ابتدا ذرات با سرعت زیادی ریز می‌شوند ولی بعد از مدت زمانی سرعت کاهش اندازه کم می‌گردد و در زمان مشخصی دیگر کاهشی صورت نمی‌گیرد و بعد از آن رشد دانه اتفاق می‌افتد. همچنین با افزایش نسبت گلوله به پودر، کاهش اندازه با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد ولی همان کاهش سرعت در همه نمونه‌ها رخ می‌دهد. انتظار می‌رود افزایش زمان آسیاب‌کاری در نمونه با نسبت گلوله به پودر ۱۰ برابر باعث شود که اندازه نهایی و کمترین اندازه قابل دسترسی به اندازه‌ای که نسبت گلوله به پودر ۲۰ برابر به دست آورده است برسد ولی این اتفاق در زمان بیشتری نسبت به نسبت گلوله به پودر ۲۰ برابر رخ دهد.



شکل ۵. تغییرات کرنش شبکه در زمان‌های آسیاب‌کاری مختلف در نسبت‌های مختلف گلوله به پودر.

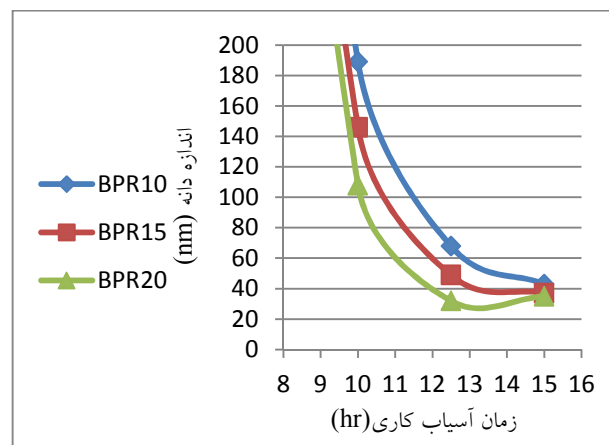
که  $\lambda$  در این رابطه وابسته به نوع لامپ دستگاه و طول موج پرتو ساطع شده است که برای لامپ مسی که به‌طور معمول مورد استفاده قرار می‌گیرد، برابر  $0.1542 \text{ nm}$  است. با توجه به  $\theta$ های پیک‌های نمودار،  $d$  محاسبه می‌گردد و با استفاده از  $d$ های به دست آمده و مراجعه به مرجعی که مقدار  $d$  برای مواد مختلف نوشته شده است می‌توان فاز و ساختار شمش و پودر آسیاب شده را به دست آورد. در این پروژه از نرم‌افزار X'Pert HighScore برای تحلیل نمودارهای XRD استفاده شده است. اما در این کار ممکن است خطا ایجاد شود که با توجه به مقالات موجود، می‌توان با مقایسه الگوی پراش به دست آمده با آنها ترکیب حاصل را شناسایی نمود.

به منظور تعیین اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه، از

نتایج XRD و روش ویلیامسون- هال<sup>۱</sup> استفاده گردید [۹].

$$\beta_s \cos \theta = K\lambda/d + 2 \varepsilon \sin \theta \quad (2)$$

در این رابطه  $\beta_s$  میزان عرض پیک پراش در نصف ارتفاع بیشینه<sup>۲</sup> (FWHM) برحسب رادیان،  $\theta$  زاویه پراش پیک،  $K$  ( $K=0.9$ ) ثابت شرر،  $\lambda$  طول موج لامپ اشعه ایکس،  $d$  اندازه کریستالیت و  $\varepsilon$  کرنش شبکه‌ای می‌باشد. در این روش برای هر پیک پراش مقادیر  $\beta_s \cos \theta$  بر حسب  $\sin \theta$  ترسیم شده و در خط راست به دست آمده،  $2\varepsilon$  برابر شیب خط و  $K\lambda/d$  برابر عرض از مبدأ می‌باشد و بدین ترتیب اندازه کریستال‌ها و میزان کرنش پسماند شبکه محاسبه می‌گردد [۵ و ۱۰].



شکل ۴. تغییرات اندازه کریستالیت‌ها در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری در نسبت‌های مختلف گلوله به پودر.

<sup>1</sup> Williamson-Hall

<sup>2</sup> Full width at half maximum

سرعت افزایش کرنش در زمانهای کمتری اتفاق می افتد. با افزایش بیشتر برخوردها و نسبت های بیشتر گلوله به پودر و در نتیجه ریزتر شدن پودرها به تدریج بزرگ شدن پودرها و افزایش اندازه دوباره آنها به وقوع پیوسته است.

همچنین تصویر طیف EDX نمونه ها نشان دهنده وجود عناصر ناخالصی آهن و کروم در سیستم می باشد. این ناخالصی ها در نمونه ها در شکل ۶ مشاهده می شود. علت این آلودگی ها ناشی از وجود محفظه نگه دارنده پودر و گلوله هایی از جنس فولاد سخت شده با کروم بالا می باشد که باید با انتخاب نمونه هایی که هم زمان با اندازه کوچک تر زمان کمتری در آسیاب گلوله ای قرار گرفته باشند و نسبت گلوله به پودر آنها کمتر باشد از میزان آلودگی نمونه کاسته شود. جدول ۲ مقدار این آلودگی را در نمونه های مختلف نشان می دهد.

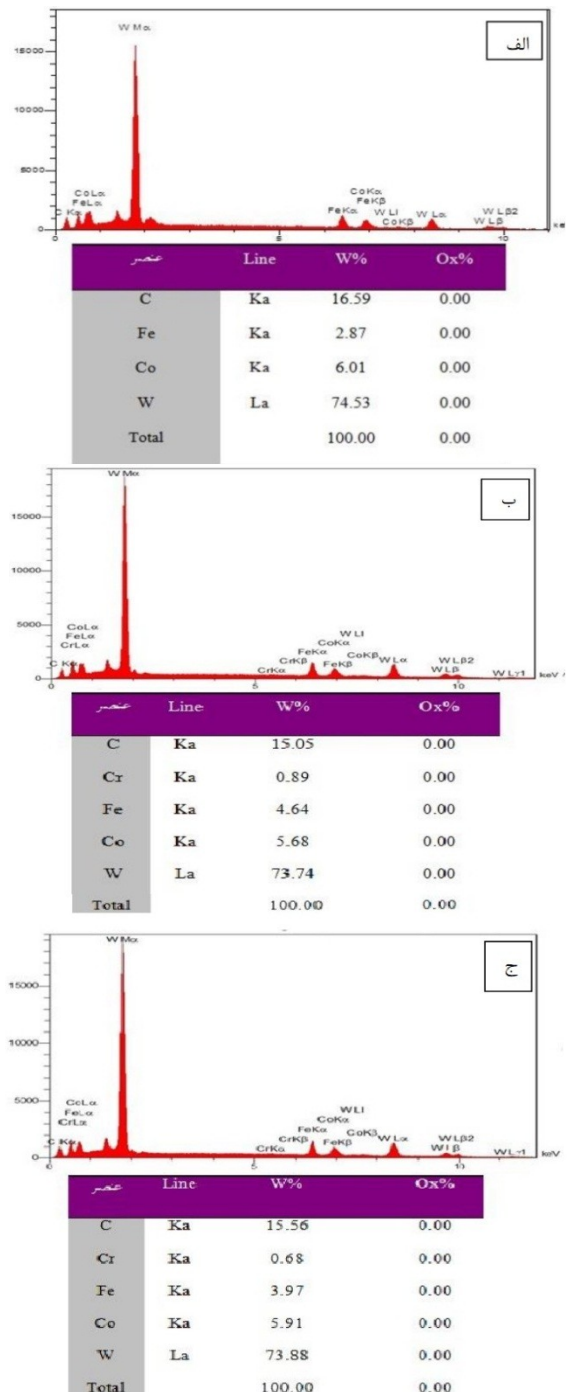
جدول ۲. مقایسه آلودگی آهن و کروم در نمونه های پودر با نسبت های مختلف گلوله به پودر و زمان های متفاوت آسیاب کاری.

BPR10t15	BPR20t10	BPR20t15	
۲,۸۷	۳,۹۷	۴,۴۶	آهن (%W)
-	۰,۶۸	۰,۸۹	کروم (%W)

همان طور که مشاهده می شود کمترین اندازه پودر در نمونه با نسبت گلوله به پودر ۲۰ برابر و آسیاب شده به مدت ۱۵ ساعت وجود دارد ولی بیشترین آلودگی نیز در همین نمونه مشاهده می شود. در واقع به همان نسبت که اندازه پودر با بیشتر شدن نسبت گلوله به پودر به سرعت کاهش می یابد میزان آلودگی نیز به شدت افزایش می یابد. به همین صورت پودر با نسبت گلوله به پودر ۱۰ برابر و آسیاب شده به مدت ۱۵ ساعت دارای اندازه به نسبت کوچک و هم زمان آلودگی کمتر و یکنواختی بهتری نسبت به پودرهای مشابه می باشد. به همین دلیل این پودر جهت ساخت نمونه به روش متالورژی پودر از طریق فشار پرس و تفجوشی کردن انتخاب شده است. بررسی ریزساختاری نمونه ساخته شده به این روش و مقایسه آن با نمونه ساخته شده از پودر آسیاب نشده در ادامه آمده است.

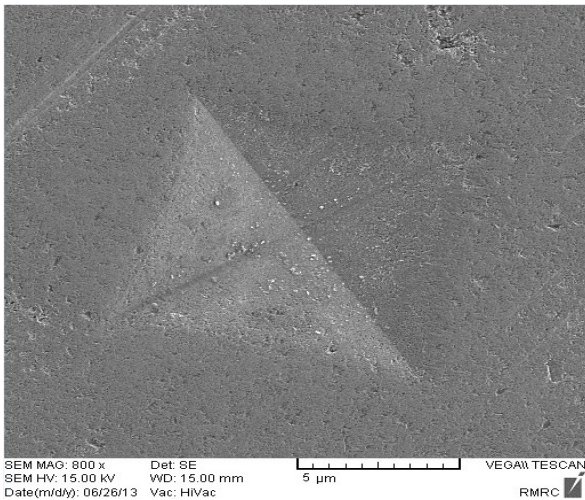
در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از نمونه های متالورژی پودر ساخته شده از پودرهای آسیاب نشده

شکل ۵ نیز میزان کرنش شبکه حاصل از نمونه های مختلف را با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال و با کمک FWHM های نمونه ها نشان می دهد.



شکل ۶. تصویر طیف EDX و مقدار عناصر موجود در (الف) نمونه WC-Co با BPR ۱۰ برابر و آسیاب شده به مدت ۱۵ ساعت (ب) نمونه WC-Co با BPR ۲۰ برابر و آسیاب شده به مدت ۱۵ ساعت (ج) نمونه WC-Co با BPR ۲۰ برابر و آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت.

انتظار می رود که با افزایش بیشتر زمان، سرعت افزایش کرنش کاهش یابد. با افزایش نسبت گلوله به پودر کاهش



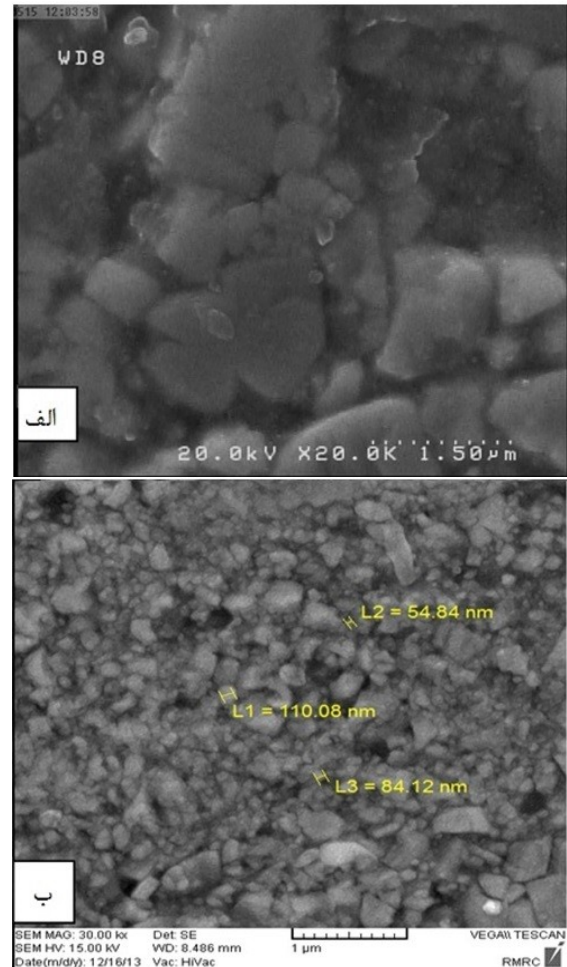
شکل ۸. تصویر SEM از محل برخورد فرورونده دستگاه میکروسختی سنجی در نمونه آسیاب شده.

میزان سختی در نمونه آسیاب نشده و ساخته شده به روش متالورژی پودر معمولی ۱۶۱۲ ویکرز (۱۵/۸۵) گیگاپاسکال در میکروسختی ویکرز) و در نمونه آسیاب و ساخته شده به همین روش ۱۷۲۵ ویکرز (۱۶/۹۷) گیگاپاسکال در میکروسختی ویکرز) بوده است. میزان سختی حاصل به علت وجود آلودگی کمتر از مقادیر حاصله در موارد بدون آلودگی است ولی به دلیل باقی ماندن اندازه ذرات در زیر ۱۰۰ نانومتر که به علت استفاده از ممانعت کننده رشد دانه کاربید وانادیوم بوده است، سختی نمونه های آسیاب شده از نمونه های آسیاب نشده که اندازه میکرونی دارند بیشتر است.

شکل ۹ تصاویر پراش طیف اشعه ایکس را در مراحل پودر اولیه بدون آسیاب کاری، نمونه آسیاب شده در مدت ۱۵ ساعت و نسبت گلوله به پودر ۱۰ برابر و نمونه قطعه ساخته شده از همین نمونه به روش متالورژی پودر معمولی را نشان می دهد.

بررسی تصویر پراش اشعه ایکس از نمونه آسیاب گلوله ای شده مقداری فاز ناخواسته  $W_2C$  را نشان داده است که در مرحله تفجوشی همه آن دوباره به WC تبدیل شده است. به علت کرنش زیاد شبکه و انرژی زیاد پودرها در پودرهای آسیاب شده فاز  $W_2C$  به وجود آمده و پیکهای پراش اشعه X نیز پهن تر می شوند که در ادامه در مرحله تفجوشی با آزاد شدن این انرژی و کاهش کرنشها در شبکه پودرها، همه  $W_2C$  تولید شده به WC تبدیل شده و پیکها دوباره تیز می شوند.

و اندازه بالای یک میکرون و نانوپودر بهینه آسیاب شده دیده می شود.



شکل ۷. مقایسه تصاویر SEM از نمونه های پودر الف) آسیاب نشده دارای اندازه دانه بالای یک میکرون و ب) آسیاب شده با نسبت گلوله به پودر ۱۰ برابر و به مدت ۱۵ ساعت.

همان گونه که در شکل ۷ مشاهده می شود اندازه دانه ها در نمونه آسیاب و تفجوشی شده به علت وجود کاربید وانادیوم به عنوان ممانعت کننده رشد دانه تنها اندکی بیشتر از پودر آسیاب شده و تفجوشی نشده آن شده است. علت آن این است که این کاربید در دمای بالا در کبالت مایع حل شده و انحلال پذیری کاربید تنگستن با کاهش انحلال پذیری کاهش می یابد. در صورت عدم وجود ممانعت کننده رشد دانه در مرحله تفجوشی، رشد دانه به شدت اتفاق می افتد و حتی ممکن است پودر دوباره به اندازه میکرونی برسد [۱۲-۱۳]. بررسی سختی نمونه ها نشان دهنده افزایش سختی در نمونه آسیاب شده نسبت به نمونه آسیاب نشده می باشد.

است که کبالت آلفا در تغییر تماس مکانیکی در آسیاب به کبالت اپسیلین تبدیل می‌شود. همانند آزمایش حاضر مشاهده شده است که در این کار نیز فازهای ناخواسته به وجود آمده است که در ادامه از بین رفته است.

#### ۴ - نتیجه گیری

۱- در محدوده مورد آزمایش (زمان از ۱۰ ساعت تا ۱۵ ساعت و BPR ۱۰ تا ۲۰ برابر) می‌توان به نانوپودر کاربید تنگستن با اندازه زیر ۱۰۰ نانومتر دست یافت. کمترین اندازه در نمونه‌ها متعلق به نمونه آسیاب‌کاری به مدت ۱۵ ساعت و نسبت گلوله به پودر ۲۰ برابر بود که ۲۶ نانومتر اندازه‌گیری شد.

۲- کاربید وانادیوم با یک درصد وزنی برای این ترکیب به عنوان مانع رشد دانه به‌خوبی از رشد جلوگیری کرده و اندازه نهایی دانه را پایین‌تر از ۱۵۰ نانومتر نگه داشته است.

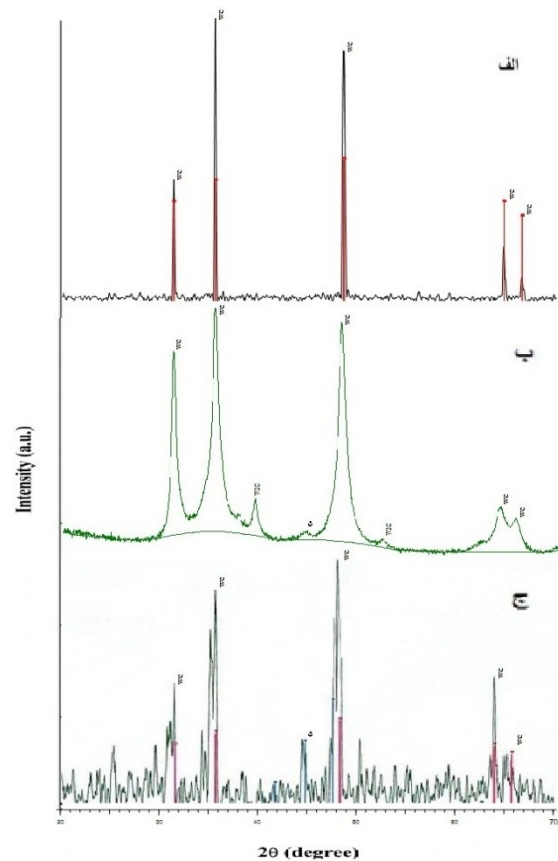
۳- فاز  $W_2C$  ناخواسته به وجود آمده در مرحله آسیاب‌کاری، در مرحله تف‌جوشی به علت آزاد شدن کرنش‌های داخلی شبکه و کاهش انرژی داخلی از بین رفته است.

۴- نمونه نهایی از نانوپودر WC-6%Co از ریزساختار یکنواختی برخوردار است و سختی بیشتری به میزان ۳۱٫۷ درصد نسبت به نمونه مشابه با اندازه بالای یک میکرون دارا می‌باشد.

۵- با کاهش زمان از ۱۵ ساعت به ۱۰ ساعت و نسبت گلوله به پودر از ۲۰ به ۱۰ برابر مشاهده شد که تأثیر کاهش نسبت گلوله به پودر از تأثیر کاهش زمان در کم شدن آلودگی کروم و آهن بیشتر بوده است.

#### مراجع

1. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46(1) (2001) 180-184.
2. Sherif El-Eskandarany, M., Mahday, A., Synthesis and Characterization of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC-Co Powders and subsequent consolidation, *Journal of Alloys and Compounds*, 312 (2000) 315-325.
3. Mahmoodan, M., aliakbarzadeh, H., gholamipour, R.M., Microstructural and mechanical characterizations of high



شکل ۹. تصاویر پراش اشعه X در نمونه‌های الف) پودر اولیه کاربید تنگستن ب) نمونه آسیاب شده به مدت ۱۵ ساعت و نسبت گلوله به پودر ۱۰ برابر و ج) نمونه قطعه ساخته شده به روش متالورژی پودر از پودر آسیاب شده به مدت ۱۵ ساعت و نسبت گلوله به پودر ۱۰ برابر.

بررسی تصویر پراش اشعه ایکس از نمونه آسیاب گلوله‌ای شده مقداری فاز ناخواسته  $W_2C$  را نشان داده است که در مرحله تف‌جوشی همه آن دوباره به WC تبدیل شده است. به علت کرنش زیاد شبکه و انرژی زیاد پودرها در پودرهای آسیاب شده فاز  $W_2C$  به وجود آمده و پیک‌های پراش اشعه X نیز پهن‌تر می‌شوند که در ادامه در مرحله تف‌جوشی با آزاد شدن این انرژی و کاهش کرنش‌ها در شبکه پودرها، همه  $W_2C$  تولید شده به WC تبدیل شده و پیک‌ها دوباره تیز می‌شوند.

فنگ<sup>۱</sup> و همکاران [۱۴] نیز در بررسی پودر WC-Co 10% در مرحله آغازی دریافتند که این پودر در این مرحله شامل مقدار کمی از فاز  $W_2C$  و فاز کبالت به صورت فازهای  $\alpha$  (fcc) و  $\epsilon$  (hcp) وجود دارد. بعد از ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری پیک‌های تفرق کبالت آلفا ناپدید می‌شوند. این بدین خاطر

<sup>1</sup> Fang



- energy ball milled and sintered WC-10wt% Co-xTaC nanocomposite powders, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(4) (2009) 801-805.
4. Kumar, A., Sintering behavior of nanostructured WC-Co composite, *Ceramics International*, 37 (2011) 1415-1422.
  5. Enayati, M.H., Aryanpour, G.R., Ebnonnasi, A., Production of nanostructured WC-Co powder by ball milling, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27 (2009) 159-163.
  6. Zhang, F.L., Zhu, M., Wang, C.Y., Parameters optimization in the planetary ball milling Of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 26 (2008) 329-333.
  7. Suryanarayana, C., The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*, 304-306 (2001) 151-158.
  8. Sun, J., Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered, *Cermet Materials Letters*, 57 (2003) 3140-3148.
  9. Zhang, F.L., Wang, C.Y., Zhu, M., Nanostructured WC/Co composite Powder prepared by high energy ball milling, *Scripta Mater*, 49(11) (2003) 1123-1128.
  10. Williamson, G.K., Hall, W.H., X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram, *Acta Metall*, 1 (1953) 22-31.
  11. Kim, H.C., Oh, D.Y., Shon, I.J., Sintering of nanophase WC-15vol.%Co Hard metals by rapid sintering process, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 22 (2004) 197-203.
  12. Allibert, C.H., Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 19 (2001) 53-61.
  13. Mahmoodan, M., Aliakbarzadeh, H., Gholamipour, R., Sintering of WC-10%Co nano powders containing TaC and VC grain growth inhibitors, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21, 1080-1084.
  14. Fang, Z.Z., Development of Bulk Nanocrystalline Cemented Tungsten Carbide for Industrial Applications, Technical Report to the U. S. Department of Energy, (2009).