

# تولید درجای کامپوزیت $WC - x\%Co$ در سیستم $WO_3 - Co_3O_4 - C$ به روش فعال سازی مکانیکی و احیای کربوترمیک: مقایسه‌ی خواص فیزیکی و مکانیکی

افشین امیری مقدم<sup>۱</sup>، مهدی کلانتر<sup>۲\*</sup>، علیرضا مشرقی<sup>۳</sup>، سیدصادق قاسمی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی دانشگاه یزد. (afshin\_amiri70@yahoo.com)

۲- دانشیار دانشکده‌ی معدن و متالورژی دانشگاه یزد. (mkalantar@yazd.ac.ir)

۳- دانشیار دانشکده‌ی معدن و متالورژی دانشگاه یزد.

## In-situ synthesis of WC-x%Co composite in $WO_3 - Co_3O_4 - C$ system by mechanical activation + carbothermic reduction method: Physical and mechanical properties

A. Amirimoghadam<sup>1</sup>, M. Kalantar<sup>2\*</sup>, A. Mashrreghi<sup>3</sup>, S.S. Ghasemi<sup>3</sup>

1- M.Sc. student of materials engineering, Yazd university, E-Mail: afshin\_amiri70@yahoo.com

2- Associated professor of materials engineering, Yazd university, E-Mail: mkalantar@yazd.ac.ir

3- Associated professor of materials engineering, Yazd university,

### چکیده

هدف از این تحقیق تولید کامپوزیت WC-Co با ترکیب مختلف از ۱۳ الی ۳۳٪ کبالت از اکسیدهای فلزی  $WO_3$  و  $Co_3O_4$  به روش درجا و با استفاده از عملیات احیای کربوترمیک و سپس بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی آن می‌باشد. در این مطالعه پودر اکسیدهای فلزی کبالت و تنگستن به نسبت‌های مختلف به همراه ۱۷ درصد وزنی کربن (۳۰ درصد اضافه بر مقدار استوکیومتری)، بعد از فعال سازی مکانیکی در یک آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای با گاز محافظ آرگون به مدت ۲۰ ساعت مراحل پرس و عملیات حرارتی احیا + زینتر (دمای  $1500^\circ C$ ، ۲ ساعت و تحت لایه‌ی محافظ مخلوط پودری آلومینا + کربن) را پشت سر می‌گذارند. سختی (ویکرز)، چقرمگی (دندانه‌ی ویکرز و اندازه‌گیری طول ترک) و چگالی (ارشمیدس) نمونه‌ی زینتر شده مورد ارزیابی قرار گرفته و با استفاده از مشاهدات میکروسکوپ الکترونی ارتباط خواص با ریزساختار مورد بحث قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که در مرحله آسیاکاری حتی تا ۲۰ ساعت هیچ واکنش احیایی رخ نداده و فقط فعال سازی پودر صورت می‌گیرد. در بین کامپوزیت‌های مورد مطالعه کامپوزیت ۲۳٪ کبالت بالاترین چگالی و استحکام را از خود نشان می‌دهد این در حالی است که کامپوزیت ۳۳٪ بالاترین چقرمگی و کامپوزیت ۱۳٪ کبالت بالاترین سختی را از خود نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: احیای کربوترمیک، فعال سازی مکانیکی، روش درجا، سرامت WC-Co، سیستم  $Co_3O_4-WO_3$

### Abstract

The aim of this research is in-situ production of WC-Co composite with different combination of 13% to 33% of cobalt from metal oxides  $WO_3$  and  $Co_3O_4$  by use of carbothermic reduction method and then testing its physical and mechanical properties. In this study, cobalt and tungsten metal oxides powder with- different ratios with 17% carbon (30% more than stoichiometric value) after homogenization and mechanical activation in a planet ball mill with argon shielding gas for 20 hours, pass pressing, reduction heat treatment and sintering (temperature of  $1500^\circ C$  for 2 hours and under shielding layer of alumina and carbon powder). Hardness (Vickers), toughness (Vickers indentation and crack length measurement) and density (Archimedes) of sintered sample were evaluated and relation of properties and microstructure was discussed using electron microscope observations. The results showed that in the milling stage no reduction reaction occurred even up to 20 hours and only powder activation took place. Between investigated composites, the composites with 23% cobalt showed highest density and strength while the composite with 33% and 13% cobalt showed highest toughness and hardness, respectively.

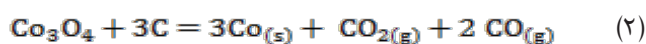
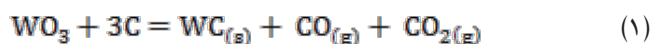
**Keywords:** In-situ carbothermic reduction, mechanical activation, WC-Co cermet,  $WO_3-Co_3O_4$  system

## مقدمه

افزایش چقرمگی می‌شود. برای کاهش تخلخل به زیر حد مجاز کارهای زیادی انجام شده است که از جمله می‌توان به روش زینترینگ تحت فشار تحت عناوین SPS، UPRC، HFIHS، HIP اشاره نمود [۱۹-۲۰]. مروری بر منابع نشان می‌دهد که در بیشتر روش‌ها از کوره‌ی خلأ یا کوره‌ی تحت حفاظت گاز هیدروژن برای عملیات احیای کربوترمیک استفاده شده است. ولی در این تحقیق به جای استفاده از روش‌های گران قیمت مذکور از کوره‌های معمولی با عملیات حرارتی تحت لایه‌ی محافظ مخلوط پودرکربن + آلومینا استفاده شده است. در این مطالعه نمونه‌های کامپوزیتی با ترکیب مختلف از WC و Co با استفاده از انتخاب نسبت‌های مختلف از اکسیدهای کبالت و تنگستن با درصد ثابت از عامل احیا کننده تهیه شده و خواص سختی، چقرمگی، چگالی و همینطور ریزساختار آنها مورد مقایسه قرار گرفته است.

## مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از پودرهای اکسید تنگستن و کبالت با فرمول‌های شیمیایی WO<sub>3</sub> و Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به عنوان مواد اولیه محتوی تنگستن و کبالت و کربن سیاه به عنوان احیاکننده استفاده شده است. خصوصیات مهم این مواد در جدول ۱ نشان داده شده است. مطابق محاسبات انجام شده بر اساس واکنش‌های ۱ و ۲ برای تولید کامپوزیت WC-13Co، WC-23Co و WC-33Co میزان کربن سیاه با در نظر گرفتن تقریباً ۳۰ درصد اضافه بر مقدار استوکیومتری در مخلوط پودری اولیه ۱۷ درصد وزنی می‌باشد. کربن اضافی جهت تلفات ناشی از سوختن می‌باشد.



جدول ۱: خصوصیات و ویژگی مواد اولیه مورد استفاده در این مطالعه

مواد	فرمول شیمیایی	خلوص (%)	اندازه‌ی ذرات (nm)	جرم مولی (g/mol)	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	شرکت تولید کننده
اکسید تنگستن	WO <sub>3</sub>	۹۹/۹	۲۰۰-۳۰۰	۲۳۲	۷/۲	مرک آلمان
اکسید کبالت	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	۹۹/۹	۲۰۰-۳۰۰	۲۴۱	۶/۱۱	مرک آلمان
کربن سیاه	C	۹۹/۹	۵۰-۱۰۰	۱۲	۰/۴	مرک آلمان
آلومینا	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۹۹/۹	۴۰۰-۵۰۰	۱۰۲	۳/۹۵	مرک آلمان

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، دریل‌کاری، ماشین‌کاری، حفاری، ابزار و قالب برای شکل‌دهی فلزات، قالب‌های ساخت قطعات سرامیکی و کامپوزیتی در فرآیند متالورژی پودر، ساخت تیغه‌های توربین، تولیدگلوله‌های آسیا و نازل‌های سند بلاست اشاره نمود [۱-۳].

از انواع روش‌های ساخت کامپوزیت WC-Co می‌توان به فرآیند متالورژی پودر (استفاده از پودر کامپوزیتی WC-Co به طور مستقیم)، کربنیزه‌کردن تنگستن در حضور کبالت، احیای-کربوترمیک بر روی مخلوط کربن و اکسیدهای تنگستن و کبالت، آلیاژسازی مکانیکی و رسوب‌دهی شیمیایی اشاره نمود [۴-۶]. در فرآیند احیای کربوترمیک پارامترهای زیادی تأثیرگذار هستند که از جمله می‌توان به نسبت مواد اولیه (اکسیدهای تنگستن و کبالت و ماده‌ی احیا کننده) [۷]، مدت زمان آسیاکاری [۸]، زمان و دمای کلسینه کردن [۹-۱۰]، دما و اتمسفر عملیات حرارتی [۱۱-۱۲]، میزان تراکم مخلوط اولیه و نوع و میزان ماده‌ی احیاکننده [۱۳-۱۵] اشاره نمود. کامپوزیت‌های درجای تولید شده به روش احیای-کربوترمیک دارای مزایایی هستند که از جمله می‌توان به موارد: ۱- توزیع بهتر و یکنواخت ذرات کاربرد تنگستن که منجر به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی می‌شود. ۲- تمیز بودن فصل مشترک بین فاز نرم و فاز سخت که سبب بهبود استحکام فصل مشترک می‌گردد. ۳- پایداری ترمودینامیکی در دماهای بالاتر ۴- مقرون به صرفه بودن روش اشاره نمود [۱۶-۱۸]. وجود تخلخل در این روش اجتناب ناپذیر است که مقدار بهینه‌ی آن مفید است و باعث

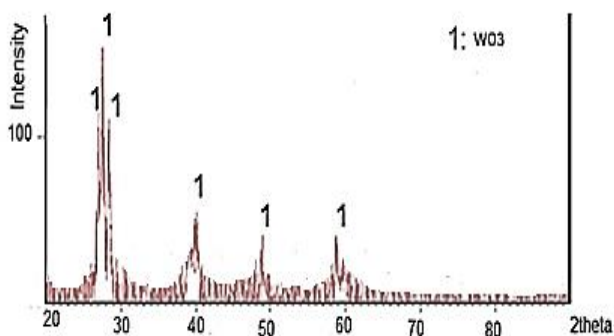
بارگذاری  $\frac{mm}{min}$  ۰/۵ بر روی نمونه‌های مکعب مستطیل با ابعاد  $4 \times 4 \times 40$  میلی‌متر که مورد پولیش قرار گرفته‌اند انجام گرفت. حداقل سه نمونه برای هر نسبت مورد آزمایش قرار گرفت تا میانگین دقیق تری به دست آید. استحکام خمشی مطابق فرمول ۳ بدست می‌آید.

$$\sigma = 1.5 \frac{FL}{b.h^2} \quad (3)$$

$F$ : نیروی لازم برای شکست نمونه (نیوتن)،  $L$ : فاصله‌ی مرکز به مرکز دو تکیه‌گاه (میلی‌متر)،  $b$ : پهنا‌ی نمونه (میلی‌متر)،  $h$ : ضخامت نمونه (میلی‌متر)،  $\sigma$ : استحکام خمشی (مگا پاسکال).

### نتایج و بحث

شکل ۱ آنالیز XRD برای نمونه‌ی مخلوط پودری A آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد. مطابق آن فقط پیک‌های مربوط به اکسید تنگستن مشاهده می‌شود که نشان دهنده‌ی عدم انجام واکنش در ضمن فرآیند آسیاکاری می‌باشد. عدم وجود پیک‌های تفرق مربوط به اکسید کبالت می‌تواند به دلیل آمورف شدن آن در ضمن آسیاکاری باشد. بنابراین به واسطه‌ی آسیاکاری هیچ‌گونه واکنشی رخ نداده و فقط فعال سازی پودر انجام می‌گیرد. لازم به ذکر است که به دلیل نرم تر بودن ذرات اکسید کبالت نسبت به اکسید تنگستن کرنش برشی بیشتری در آن رخ داده و به واسطه ذخیره شدن انرژی کرنشی و تنش‌های پسماند در آنها قابلیت ریزتر شدن آنها را افزایش می‌دهد. این موضوع باعث شده تا پراکندگی در تفرق اشعه X ایجاد شود. بدین ترتیب نمی‌توان گفت که حتما صد در صد آمورف شده است.



شکل ۱: آنالیز XRD برای مخلوط پودری A آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت

مخلوط پودری اکسیدی به همراه کربن سیاه با سه نسبت وزنی A، B و C مطابق جدول ۲ در سیستم  $C-CO_3O_4-WO_3$  به مدت ۲۰ ساعت در آسیای ماهواره‌ای (مدل نانوشتات PBM-210) تحت گاز محافظ آرگون با نسبت گلوله‌ی آلومینا به پودر ۳ به ۱ و سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه مورد همگن‌سازی قرار گرفتند. در مرحله‌ی بعدی مخلوط پودری همگن مورد تراکم سرد تحت فشار ۳۵۰ مگاپاسکال قرار گرفته تا نمونه‌های استوانه‌ای شکل به قطر ۱/۵ سانتیمتر و ضخامت ۲mm حاصل شود. نمونه‌های استوانه‌ای در داخل بوته‌ی گرافیتی قرار گرفته و با لایه‌ی محافظ پودر آلومینا به اضافه‌ی کربن با نسبت ۱ به ۱ پوشانده شدند. عملیات حرارتی احیای کربوترمیک در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و به مدت ۲ ساعت و سرعت گرمایش  $\frac{5^\circ C}{min}$  در اتمسفر معمولی انجام شد. یک سیکل حرارتی اولیه در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، به مدت ۱۵ دقیقه موجب حذف رطوبت در نمونه‌ها شده و از ترک خوردن نمونه‌ها در دماهای بالاتر جلوگیری می‌نماید [۲۱].

جدول ۲: ترکیب درصد انواع مخلوط مواد اولیه مورد استفاده برای ساخت نمونه‌های کامپوزیتی WC-CO به روش درجا

نسبت ترکیب مواد اولیه	درصد وزنی مواد درسیستم
A	$1WC - 13Co_3O_4 - 70.WO_3$
B	$1WC - 22Co_3O_4 - 60.WO_3$
C	$1WC - 33Co_3O_4 - 50.WO_3$

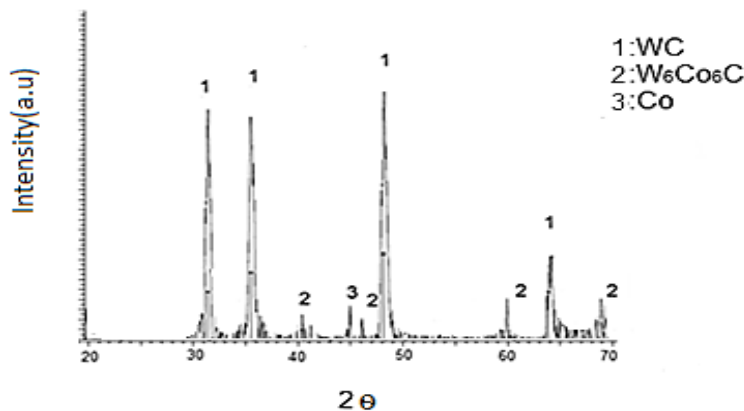
نمونه‌های زینتر شده بعد از پولیش‌کاری (METASERV 2000) مورد مشاهدات میکروسکوپ الکترونی (VEGA3 TESCAN)، میکروسختی‌سنجی ویکرز، اندازه‌گیری چقرمگی با استفاده از فرورونده‌ی ویکرز مطابق روش نیهارا [۲۲] (دستگاه میکروسختی‌سنجی ویکرز مدل (TIME - HVS - 1000, F = 5N, t = 10sec) اندازه‌گیری چگالی به روش ارشمیدوس (استاندارد-ASTM B962) قرار گرفتند.

آزمون خمش سه نقطه‌ای با فاصله‌ی تکیه‌گاه ۲۰mm و نرخ

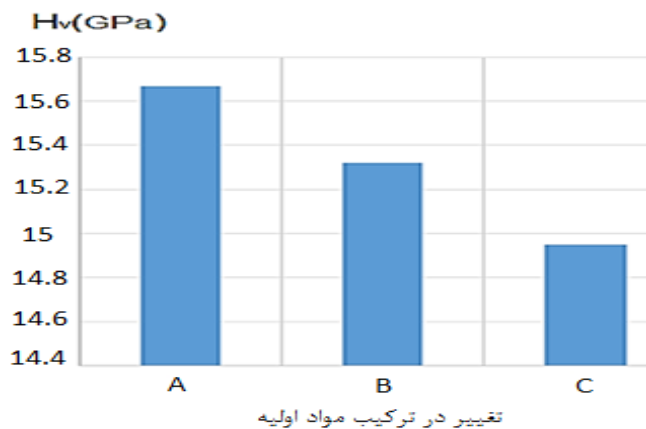
شده است [۲۴-۲۳]. استفاده از این لایه محافظ به جای اتمسفر های فوق می تواند مزیت فنی (سادگی) و هم اقتصادی (هزینه کمتر) را به دنبال داشته باشد.

فاز WC از نظر مقدار به عنوان فاز زمینه محسوب شده که استحکام و سختی لازم را برای کامپوزیت ایجاد می نماید. فاز Co به عنوان فاز ثانویه و در عین حال یک فاز پیوسته بوده که نقش چسب و اتصال در بین دانه های کاربید را دارد و افزایش چقرمگی کامپوزیت را به دنبال دارد. فاز  $\eta$  فاز ترد و شکننده ای بوده که در مقادیر کم اثر منفی قابل توجهی نداشته اما در مقادیر قابل توجه باعث ترد شدن کامپوزیت می شود [۲۶-۲۵] و سعی بر این است تا حتی ممکن با تنظیم ترکیب اولیه، میزان کربن و دمای زینتر مقدار آن را کاهش دهند.

شکل ۲ آنالیز XRD برای نمونه A زینتر شده در ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲ ساعت توقف و سرعت گرمایش  $\frac{5^\circ\text{C}}{\text{min}}$  با لایه محافظ پودر آلومینا + کربن را نشان می دهد، به طوری که فقط فازهای WC، Co،  $\eta$  ( $\text{W}_6\text{Co}_6\text{C}$ ) در ساختار دیده می شوند و این نشان دهنده حذف تمام فازهای واسطه و نیمه پایدار در شرایط فوق می باشد. عدم مشاهده پیک های اکسیدی اعم از اکسیدهای کبالت و تنگستن و یا اکسیدهای کپلمکس مانند  $\text{CoWO}_4$  نشان دهنده عملکرد خوب لایه محافظ مخلوط پودری اکسید آلومینیم (به عنوان یک پرکننده خنثی و کاهنده فعالیت شیمیایی در بین ذرات کربن) و پودر کک به نسبت ۵۰-۵۰ در احیای نمودن اتمسفر کوره می باشد. مروری بر منابع نشان می دهد که در بیشتر روش ها از کوره ی خلأ یا کوره ی تحت حفاظت گاز هیدروژن برای عملیات احیای کربوترمیک استفاده



شکل ۲: آنالیز XRD برای نمونه A بعد از زینتر شدن در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت



شکل ۳: اثر تغییر ترکیب کامپوزیت WC - Co بر روی سختی

جدول ۳: داده‌های مربوط به اندازه‌گیری چقرمگی برای نمونه‌های زینتر شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت برای ترکیب درصد‌های مختلف از مخلوط مواد اولیه

L( $\mu\text{m}$ )	a( $\mu\text{m}$ )	$H_V$ (Gpa)	$E_{\text{Com}}$ (Gpa)	ترکیب درصد مواد اولیه
۳	۱۲/۱۵	۱۵/۶۷	۵۱۵/۹	A
۲	۱۲/۳۰	۱۵/۳۲	۴۸۱/۸	B
۱/۵	۱۲/۴۵	۱۴/۹۵	۴۴۷/۷	C

عامل فرورونده ویکرز باید به حدی باشد که در اطراف سطح اثر ترک بوجود آید.

$$K_{IC} = 0.018 \left( \frac{E_{\text{Com}}}{H_V} \right)^{0.4} H_V a^{0.5} \left( \frac{l}{a} \right)^{-0.5} \quad (۴)$$

$$E_{\text{Com}} = E_1(1 - X\%) + E_2 X\% \quad (۵)$$

$K_{IC}$ : چقرمگی شکست ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ),  $E_{\text{Com}}$ : مدول الاستیک کامپوزیت ( $\text{GPa}$ ),  $H_V$ : عدد سختی ویکرز ( $\text{GPa}$ ),  $a$ : نصف قطر اثر (میکرومتر),  $l$ : طول ترک (میکرومتر),  $X$ : کسر حجمی فاز استحکام دهنده,  $E_1$ : مدول الاستیک فاز زمینه,  $E_2$ : مدول الاستیک فاز استحکام دهنده.

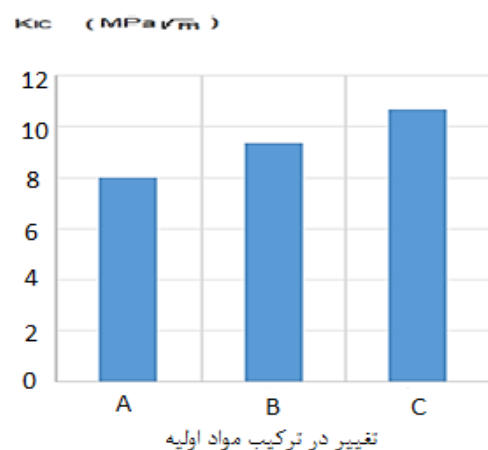
ماکزیمم سختی کاربید تنگستن برابر  $2400$  ویکرز است [۱] و این عدد برای کبالت برابر  $1043$  ویکرز [۲] می‌باشد بنابراین اثر کاربید تنگستن در بالا بردن سختی کامپوزیت **WC-Co** بیشتر از کبالت می‌باشد. شکل ۳ نتایج میکروسختی ویکرز را نشان می‌دهد. سختی نمونه‌ی زینتر شده بر اساس ترکیب اولیه A بیشتر از دو نمونه‌ی دیگر است و این به خاطر بیشتر بودن فاز کاربید تنگستن در این نمونه است. این در حالی است که این نمونه‌ی کامپوزیتی کمترین چقرمگی را دارد (جدول ۳).

چقرمگی شکست با استفاده از اندازه‌گیری مستقیم ترک ناشی از فرو رونده‌ی ویکرز ارزیابی شد (شکل ۴)، به طوری که مطابق رابطه‌ی نیهارا (رابطه‌ی ۴) چقرمگی محاسبه می‌شود. لازم به ذکر است که برای اندازه‌گیری چقرمگی شکست نیروی اعمالی بر روی



شکل ۴: نمونه‌ای از تصویر میکروسکوپ نوری برای اندازه‌گیری طول ترک برای محاسبه چقرمگی مطابق روش نیهارا

مطابق شکل ه که چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی WC-Co ساخته شده از مخلوط مواد اولیه با ترکیب متفاوت را نشان می‌دهد، با افزایش میزان کبالت به عنوان یک فاز چکش خوار که به عنوان فاز چسب در بین ذرات کاربرد تنگستن عمل می‌نماید چقرمگی کامپوزیت افزایش می‌یابد. بنابراین نمونه‌ی کامپوزیتی C بیشترین مقدار چقرمگی و نمونه‌ی A کمترین مقدار چقرمگی را دارد. لازم به ذکر است که با افزایش درصد فاز کبالت میزان فاز مذاب در شرایط زینتر افزایش یافته و زمینه‌ی نفوذ همه جانبه فراهم می‌شود که رشد دانه‌های کاربرد تنگستن به سمت هم محور شدن می‌رود (مقایسه شکل ۶ الف، ب و ج) که نقش کاهش چقرمگی را دارد. لازم به ذکر است که دانه‌های سوزنی و کشیده<sup>۸</sup> به عنوان موانع قوی و موثر در برابر رشد ترک از طریق مکانیزم های مختلف پل زدن در برابر ترک، انحراف مسیر ترک، پال-اوت<sup>۹</sup> و غیره عمل نموده و مقاومت در برابر رشد ترک در کامپوزیت را افزایش می‌دهند (افزایش تافنس در مواد ترد). با وجود این افزایش میزان فاز کبالت به عنوان فاز چقرمه اثر کاهش چقرمگی به واسطه هم محور شدن دانه ها را خنثی نموده و در مجموع افزایش چقرمگی کامپوزیت با افزایش درصد کبالت در کامپوزیت مشاهده می‌شود. (شکل ۵).



شکل ۵: اثر تغییر ترکیب کامپوزیت WC-Co بر روی چقرمگی شکست

چگالی تئوری کاربرد تنگستن برابر  $\frac{EF}{cm^3}$  و کبالت برابر  $\frac{EF}{cm^3}$  می‌باشد. اگر از مقدار فاز  $\eta$  در کامپوزیت‌ها صرف

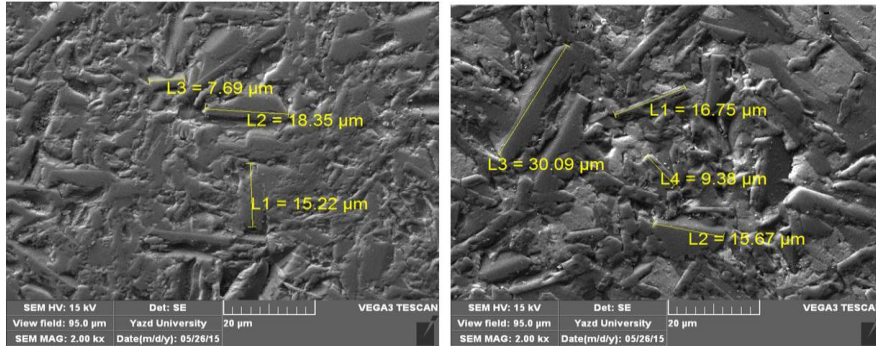
نظر کنیم مقدار دانسیته‌ی تئوری کامپوزیت‌ها از قانون مخلوط‌ها مطابق رابطه‌ی ۶ بدست می‌آید. بدین ترتیب دانسیته‌ی نسبی کامپوزیت‌ها از رابطه‌ی ۷ حاصل می‌شود.

$$\rho_{comp}^{th} = \%V_{WC} \cdot \rho_{WC}^{th} + \%V_{Co} \cdot \rho_{Co}^{th} \quad (6)$$

$$\rho_r = \frac{\rho_a}{\rho_{th}} \times 100 \quad (7)$$

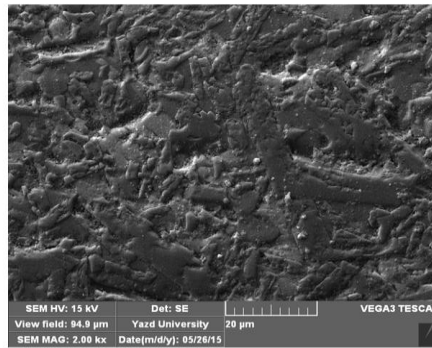
$V_{WC}$ : کسر حجمی فاز کاربرد تنگستن،  $V_{Co}$ : کسر حجمی فاز کبالت،  $\rho_{th}$ : چگالی تئوری،  $\rho_a$ : چگالی ظاهری،  $\rho_r$ : چگالی نسبی با مقایسه‌ی چگالی نسبی سه کامپوزیت که در جدول ۴ داده شده است مشاهده می‌شود که برای نمونه زینتر شده بر اساس ترکیب مخلوط اولیه B بالاترین چگالی نسبی حاصل می‌شود و برای نمونه کامپوزیتی با درصد کبالت بیشتر مجدداً چگالی نسبی کاهش می‌یابد. در حقیقت برای نمونه کامپوزیتی C به دلیل غالب شدن اثر عدم ترشوندگی (تمایل به جدایش فاز مذاب کبالت در فصل مشترک با کاربرد تنگستن) در نهایت کبالت به شکل آگلومره درآمده و حالت تجمعی پیدا می‌کند (شکل ج ۷) که نتیجه‌ی آن شکل گیری حفره‌ها در فصل مشترک می‌باشد. به همین دلیل در مقادیر بالای کبالت چگالی نسبی کاهش می‌یابد.

مطابق شکل ۷ از الف تا ج با افزایش درصد کبالت در کامپوزیت دانه بندی هر دو فاز فلزی و کاربرد به سمت درشت شدن متحول می‌شود، به طوری که ذرات فاز کبالت (فاز روشن) در شکل ج ۷ حالت تجمعی و کلوخه‌ای پیدا نموده‌اند و دانه‌های کاربرد نیز همانطور که قبلاً گفته شد با افزایش درصد کبالت به سمت هم محور شدن می‌روند (شکل ۶ از الف تا ج). این تغییرات مطابقت خوبی با نتایج مطالعات قبلی دارد [۱۴]. در واقع فاز کبالت شرایط فعال شدن مکانیزم های نفوذی در تمام جهات را فراهم آورده و رشد دانه به شکل همه جانبه انجام می‌گیرد که هم محور شدن دانه های کاربرد را به دنبال دارد. با وجود به دلیل بالاترین چگالی برای نمونه کامپوزیتی B که توضیح آن در قبل آمد بالاترین استحکام برای این نمونه‌ی کامپوزیتی B حاصل می‌شود (جدول ۳). در مقادیر بالاتر کبالت (نمونه کامپوزیتی C) به دلیل کلوخه‌ای شدن و عدم توزیع یکنواخت فاز کبالت و از طرفی هم محور شدن دانه های کاربرد در نمونه‌ی کامپوزیت (شکل ج ۷) استحکام کاهش می‌یابد.



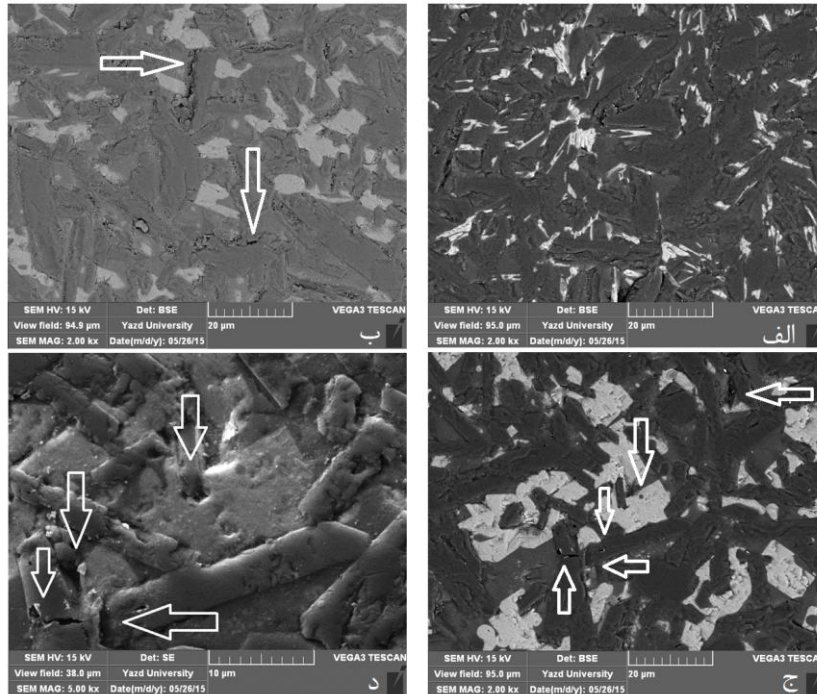
ب

الف



ج

شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه های کامپوزیتی با ترکیب درصد متفاوت از مخلوط مواد اولیه الف: A: ب: B: ج: C زینتر شده در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه های کامپوزیتی با ترکیب درصد متفاوت از مخلوط مواد اولیه زینتر شده در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۲ ساعت الف: A: ب: B: ج: C با بزرگنمایی پایین د: تصویر ج با بزرگنمایی بالا

جدول ۴: خواص فیزیکی و مکانیکی انواع کامپوزیت های WC-Co ساخته شده از مخلوط مواد اولیه با ترکیب درصد متفاوت

ترکیب درصد مواد اولیه	سختی ویکرز GPa	چقرمگی MPa.m <sup>1/2</sup>	چگالی ظاهری $\frac{gr}{cm^3}$	چگالی تئوری $\frac{gr}{cm^3}$	چگالی نسبی %	استحکام خمشی MPa
A	۱۵/۶۷	۸/۰۱	۱۱/۵۰	۱۴/۴۲	۸۰	۱۸۷۵
B	۱۵/۳۲	۹/۳۵	۱۰/۹۱	۱۳/۳۸	۸۱/۵	۱۹۱۰
C	۱۴/۹۵	۱۰/۶۶	۹/۷۹	۱۲/۶۰	۷۷/۷	۱۷۰۰

## نتیجه گیری

۱- به واسطه ی آسیاکاری به مدت ۲۰ ساعت هیچگونه واکنشی رخ نداده و فقط فعال سازی پودر انجام می گیرد.

۲- مخلوط پودر آلومینا به اضافهی کربن به نسبت ۵۰-۵۰ به خوبی به عنوان لایه ی محافظ اتمسفر احیایی لازم را ایجاد می نماید. استفاده از این لایه محافظ به جای اتمسفر های فوق می تواند مزیت فنی (سادگی) و هم اقتصادی (هزینه کمتر) را به دنبال داشته باشد.

۳- برای کامپوزیت ساخته شده از مخلوط پودری با نسبت B (۶۰ WO<sub>3</sub> - ۲۳ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - ۱۷C) بالاترین چگالی، ریزساختار بهینه با توزیع یکنواخت سوزن های کاربید تنگستن در زمینه کبالت و در نتیجه بالاترین استحکام حاصل می شود.

۴- بالاترین سختی برای کامپوزیت ساخته شده از ترکیب A (۷۰ WO<sub>3</sub> - ۱۳ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - ۱۷C) حاصل شده در حال که بالاترین چقرمگی برای نمونه کامپوزیتی ساخته شده از ترکیب C (۵۰ WO<sub>3</sub> - ۳۳ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - ۱۷C) حاصل می شود.

۵- مجموعه نتایج بدست آمده (چگالی، ترکیب فازی، ریزساختار و خواص مکانیکی) نشان دهنده این است که نمونه کامپوزیتی B با چگالی نسبی ۸۱/۵٪، سختی ویکرز ۱۵/۳۲، چقرمگی ۹/۳۵ MPa.m<sup>1/2</sup> و استحکام خمشی ۱۹۱۰ MPa شرایط بهینه را فراهم می نماید.

## پی نوشت ها

- 3- Spark Plasma Sintering
- 4- Ultrahigh Pressure Rapid hot Consolidation
- 5- High Frequency Induction Heated Sintering

- 6- Hot Isostatic Pressure
- 7-Niihara
- 8-Elongated grains
- 9-Pull-out

## منابع و مراجع

- [۱] مهدی کلانتر، سرامیک های سازه ای دما بالا، انتشارات دانشگاه یزد، ۴۵۰ صفحه، (۱۳۸۷).
- [۲] مهدی کلانتر، مواد مرکب بر پایه سرامیک ها (فرآیندهای ساخت، خواص و کاربرد)، انتشارات دانشگاه یزد، ۱۱۰۰ صفحه، (۱۳۹۴).
- [۳] - ناصریان - مجتبی، حائریان اردکانی - علی، کلیات متالورژی پودر، (۱۳۸۵).
- [۴] هادی نیامنش، جلیل وحدتی خاکی، محمد شیخ شاب بافقی، "ایجاد پوشش کاربید تنگستن روی سطوح آلومینیومی به روش مکانو شیمیایی"، دومین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران، (۱۳۹۰).
- [۵] محمدرضا ابوطالبی، حسن همتی نوبن و مهدی فرصت، "احیای کربوترمیک پوسته های اکسیدی نورد با استفاده از مواد کربنی"، مجموعه مقالات سومین کنگره ی سالیانه ی انجمن مهندسی متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۷۸).
- [6] Ban ZG, Shaw LL. Synthesis and processing of nanostructured WC-Co materials. J Mater Sci, Vol 37, pp 3397-403, (2002).
- [7]- X. Duan, P. Sun, X. Shi, Z. Xiong, J. Guo, "Preparation of WC-Co powder by direct reduction and carbonization", China Particuology, Vol 3, pp 286-288, (2005).
- [8]- H. Wang, X. Song, X. Liu, Y. Gao, C. Wei, Y. Wang, "Effect of carbon content of WC-Co composite powder on properties of cermet coating", Guangsheng Guo, Vol 246, pp 492-498, (2013).
- [9]- M.I. Dvornik, "Nanostructured WC-Co particles produced by carbonization of spark eroded powder", Synthesis and characterization, International Journal of



- hardmetals", international Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol 45, pp 80-85, (2014).
- [19]- H. Kim, I. Shon, I. Jeong, I. Ko, Yoon JK, Doh JM. "Rapid sintering of ultrafine WC and WC-Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties", Metal Mater Int, Vol 13(1):pp39-45,(2007).
- [20]- C. Wei, X. Song , S. Zhao, L. Zhang, W. Liu, "In-situ synthesis of WC-Co composite powder and densification by sinter-HIP", Materials Chemistry and Physics, Materials Chemistry and Physics, Vol119, pp 428-431, (2010).
- [21]- W. Schubert, H. Neumeister, G. Kinger, B. Lux "Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals", Int J Refract Met Hard Mater ,Vol 16, pp133-42,(1988).
- [22]- H.J. Hwang, M. Yasuoka, M. Sando, M. Toriyama and K. Niihara, Fabrication, Sinterability, and Mechanical Properties of Lead Zirconate Titanate/Silver Composites, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82 (9), pp 2417-2422, (1999).
- [23]- A.Bock, S.Myllymaki, W.Schubert, K. Kontturi, "WC/Co- composite powders via hydrothermal reduction of  $Co_3O_4$ -suspensions", Refractory Metals and Hard Materials, Vol 26, pp569-574, (2008).
- [24]- G.Lee, S.Kang,"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).
- [25]- Z. Xiong, G.Shao, X.Shi, X.Duan, L.Yan , "Ultrafine hardmetals prepared by WC-10% wt. Co composite powder", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol 26, pp 242-250, (2008).
- [26]-McCandlish, L.E., Kear, B.H. and Kim, B.K, "Chemical Processing of Nanophase WC-Co Composite Powders", Materials Science and Technology, Vol 6, pp 953-957,(1990).
- Refractory Metals and Hard Materials, Vol 28, pp 523-528, (2010).
- [10]- D. Jianxin, Z. Hui, W. Ze, L. Yansong and Z. Jun, "Friction and wear behaviors of WC/Co cemented carbide tool materials with different WC grain sizes at temperatures up to 6000C", Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol 31, pp 196-204, (2012).
- [11]- Z. Ban, L. Shaw "On the reaction sequence of WC-Co formation using an integrated mechanical and thermal activation process". ActaMater, Vol 49, pp2933-9,(2001).
- [12] Koc R, Kodambake SK. Tungsten carbide (WC) synthesis from novel precursors. J Eur Ceram Soc 2000; (2011):1859-69.
- [13]- W. Liu, X. Song, J. Zhang , G. Zhang , X. Liu, "Thermodynamic analysis for in situ synthesis of WC-Co composite powder from metal oxides", Powder Technology, Vol 246, pp 677-681, (2007).
- [14]- J.Zhang, G.Zhang, X.Liu, "Preparation of ultrafine WC-Co composite powder by in situ reduction", Refractory Metals and Hard Materials, Vol 27, pp 115-120, (2009).
- [15]- Kear, B.H. and McCandlish, L.E, "Chemical Processing and Properties of Nanostructured WC-Co Materials", Nanostructured Materials, Vol 3, pp19-30, (1993).
- [16]- Guillemany, J.M., Dosta, S., Nin, J. and Miguel, J.R, "Study of the Properties of WC-Co Nanostructured Coatings Sprayed by High-Velocity Oxyfuel", Journal of Thermal Spray Technology, Vol 14, pp 405-413, (2005).
- [17]- Koopman M, Chanla KK, Coffin C, Patterson BR, Deng X, Patel BV, et al. Determination of elastic constants in WC/Co metal matrix composites by resonant ultrasound spectroscopy (RUS) and impulse excitation. Adv Eng Mater 2002; 4(1-2):37-42.
- [18]- W.Su, Y.Sun, H. Wang, X.Zhang, J.Ruan, "Preparation and sintering of WC-Co composite powders for coarse grained WC-8Co