تعیین دمای بهینه سینتر در حضور فاز مایع برای تولید ماده مرکب تنگستن – مس

مهدی ثقفی'*، بهروز قاسمی'، ایمان بابایینژاد

^ادانشگاه سمنان، دانشکاده مهندسی مواد و متالورژی، سمنان، ایران ^۲ دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران يادداشت فنى

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٩٢/١١/١٧، تاريخ دريافت نسخة اصلاحشده: ١٣٩٤/٠٥/٠٩، تاريخ پذيرش قطعى: ١٣٩٤/٠٥/٢٤

چکیده در این پژوهش، پودرهای تنگستن و مس خالص پس از مخلوط شدن به مدت یک ساعت در مخلوط کن، با فشار ۵۰۰ مگا پاسکال فشرده شدند. نمونههای فشرده شده، در کورهای با اتمسفر هیدروژن خالص در دماهای ۱۱۵۰–۱۲۰۰–۱۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت، سینتر در حضور فاز مایع شدند. ساختار و اندازه دانه پیش و پس از سینتر در حضور فاز مایع و چگالی، سختی و استحکام کششی نمونههای تولیدی پس از سینتر در حضور فاز مایع در دماهای مختلف بررسی شدند. نتایج نشان دهنده افزایش چگالی، سختی و استحکام کششی نمونههای تولیدی پس از سینتر در حضور فاز مایع سانتی گراد، به علت افزایش تعداد حفرههای بین ذرات تنگستن، خواص کاهش داشتند. مشاهده میکروسکوپی نمونهها نشان داد که ریزساختارها، حفرههای کشیده و عمیقی دارند.

کلمات کلیدی: تنگستن، مس، متالورژی پودر، سینتر در حضور فاز مایع، ماده مرکب.

Study and Specification of Optimal Liquid Phase Sintering Temperature for Production of Tungsten-Copper Composite

Mahdi Saghafi^{*1}, Behrouz Ghasemi¹, Iman Babaei Nejad²

¹ University of Semnan, Department of Material and Metallurgy Engineering, Semnan, Iran ² University of Malek Ashtar, Tehran, Iran

Abstract In this research, elemental powder mixture of pure tungsten and copper powders was prepared after 1 hr of mixing, and pressed under a load of 500 MPa. Samples from the pressed mixture were liquid phase sintered in a furnace under pure hydrogen atmosphere at different temperatures (1150-1200-1300-1400 °C) for 2 hrs. Structure, grain size, density, hardness and strength of produced samples after sintering were studied in different temperatures. Results showed that increasing in temperature up to 1300 °C results in increasing in density, hardness and strength. However, at 1400 °C due to extensive number of voids among tungsten particles, these properties were found to decrease. The microstructure was associated with wide and deep holes.

Keywords: Tungsten, Copper, Powder metallurgy, Liquid phase sintering, Composite.

نشانی: سمنان، رو به روی پارک سوکان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی تلفن: ۰۹۱۹۲۹۷۶۹۰۹، دورنگار: -، پیام نگار: saghafimahdi@chmail.ir

۱ – مقدمه

مواد مرکب به عنوان ترکیب کننده خواص مختلف شناخته می شوند و استفاده های فراوانی در طی دو دهه گذشته داشته اند [۱]. به دلیل ترکیب بی نظیر هدایت الکتریکی بالای مس و ضریب انبساط حرارتی، سختی بالا، نقطه ذوب بالا، فشار بخار کم و مقاومت در برابر سایش بالای تنگستن، مواد مرکب تنگستن – مس با داشتن خواصی شامل پایداری ابعادی، سختی بالا، چقرمگی و انعطاف پذیری بالا، سرعت عبور صوت مناسب، مقاومت به خوردگی و سایش، چگالی بالا و استحکام بالا،کاربردهای فراوانی یافته اند [۳–۱]. این مواد مرکب، به طور گسترده ای در صنایع الکترونیکی، صنایع نفت، صنایع هوا – فضا سامانه های ارتباطات ریزموج، کلیده ای قطع و اتصال جریان، اتصالات الکتریکی، جاذب های گرما در رایانه ها، الکتروده ای جوشکاری مقاومتی، شکل دهی انفجاری و ... اشاره کرد [۴].

با توجه به شکل (۱)، به دلیل تفاوت زیاد بین نقطه ذوب مس (۲۰۸۳°C) و تنگستن (۲°۳۴۱۰)؛ نمی توان مواد مرکب تنگستن – مس را به روش ریخته گری تولید نمود و این مواد به صورت معمول از طریق متالورژی پودر تولید می شوند [۱ و ۳]. برطبق قوانین هیوم- روتری، به علت این که بین اندازه شعاع اتمی این دو فلز بیش از ۲۰٪ اختلاف وجود دارد و مس ساختار مکعبی با سطوح مرکزپر و تنگستن ساختار مکعبی مرکزپر دارد و همچنین به علت تفاوت زیاد بین الکترونگاتیوتیه مس (۱/۹) و تنگستن (۲/۳۶)، این دو فلز در یکدیگر حل نمی گردند. برطبق تحقیقات، این دو فلز برای حل شدن در هم به ۳۵kJ/mol انرژی نیاز دارند [۳ و ۵]. از اینرو، این مواد مرکب، عمدتا از طریق سینتر در حضور فاز مایع و یا فلزخوراني توليد مي شوند كه با توجه به محدوديت حلاليت این دو ماده در یکدیگر، در سینتر در حضور فاز مایع و فلزخورانی برای دستیابی به چگالی بالا از پودرهای ریز، زمان و دمای بالا و یا استفاده از عناصر فعالساز مانند نیکل و آهن و... استفاده می شود [۶].

طی سالیان اخیر تحقیقات زیادی پیرامون سینتر در حضور فاز مایع و متغیرهای مربوط به سینتر در حضور فاز مایع انجام شده است. هدف این پژوهش بررسی و تعیین دمای بهینه سینتر در حضور فاز مایع و تاثیر تغییر دما بر چگالی و خواص مواد مرکب تنگستن– مس، در فشار و زمان بهینه است.



شکل ۱. نمودار فازی دوتایی تنگستن - مس [۳].

۲- روش تحقیق ۲-۱- مشخصات مواد مصرفی

برای انجام آزمایش ها از پودرهای مس (تولید مرک آلمان) با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد و اندازه متوسط ذرات حدود ۶ میکرومتر و تنگستن (تولید مرک آلمان) با اندازه متوسط ذرات کمتر از ۵ میکرومتر، با خلوص ۹۹ درصد (جدول ۱، میانگین تجزیه شیمیایی گرفته شده توسط پلاسمای جفت شده القایی (ICP – مدل ساخت شرکت Varian بطنت شرکت القایی (ICP – مدل ساخت شرکت ۹۹ استرالیا) و پرتو ایکس فلورسانس (XRF – مدل ۰۸۰ ساخت شرکت فیلیپس هلند)) استفاده شد. شکل و مورفولوژی ساخت شرکت فیلیپس هلند)) استفاده شد. شکل و مورفولوژی (مدل LMU ساخت شرکت TESCAN چک) گرفته شده، در شکل (۲) آمده است.

جدول۱. میانگین تجزیه عنصری پودر تنگستن استفاده شده (برحسب درصد وزنی).

W	С	Mn	As	Р	Si	Fe	Ca	S	Ti	عنصر
باقىماندە	•/•٣	•/•19٨	•/•	•/4040	•/•94	•/••٩٨	•/7791	کمتر از ۰/۰۱	•/•1	درصد میانگین



شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، نشاندهنده مورفولوژی و اندازه دانه الف)تنگستن، ب) مس.

۲-۲- مراحل انجام آزمایشها

در مرحله اول پودرهای تنگستن و مس با نسبت وزنی ۷۰ به ۳۰، در دستگاه مخلوطکن دو کفهای به مدت زمان ۱ ساعت، با سرعت ۱۲۰rpm مخلوط شدند. برای بررسی یکنواخت بودن مخلوط از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل XL ۳۰ ESEM ساخت هلند) مجهز به طیفسنج تفکیک انرژی پر توایکس استفاده شد.

برای فشردن پودر از دستگاه پرس ایزواستاتیک سرد استفاده شد. مقدار ۱۲۵ گرم از پودرهای مخلوط شده به درون قالبی استوانهای شکل ریخته و با فشار ۵۰۰MPa فشرده شدند. پس از فشردن، چگالی آن با روش ارشمیدس اندازهگیری گردید.

برای بررسی تأثیر دماهای متفاوت سینتر در حضور فاز مایع بر روی خواص، نمونههای فشرده شده در کوره با اتمسفر هیدروژن خالص و سرعت ورود هیدروژن Ilit/min قرار داده شدند. دمای کوره با سرعت گرمایش ۲۰۰۱ ماهای ۱۹۵۰ - ۱۹۰۰ - ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد رسانده و نمونهها به مدت ۲ ساعت در این دماها در حضور فاز مایع سینتر شدند.

پس از سینتر در حضور فاز مایع، چگالی نمونهها با استفاده از روش ارشمیدس اندازهگیری شد. برای مشاهده ریزساختار نمونهها با استفاده از ورقهای سنباده ۸۰ تا ۳۰۰۰ سنباده زنی شدند و پس از پولیش برای مشاهده ریزساختار از محلول موراکامی (ASTM ۹۸ C) استفاده گردید. برای سختی سنجی نمونهها از دستگاه سختی سنج یونیورسال و به روش برینل استفاده شد. در نهایت نمونهها برای آزمون کشش با توجه به استاندارد ASTM EA ماشینکاری و با سرعت با توجه به استاندارد ۱۹۵ ماشینکاری و با سرعت کشیده شدند.

۳– نتایج و بحث

نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی عنصری، مورفولوژی و ریزساختار پودر مخلوط شده که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده، در شکلهای (۳) تا (۵) مشاهده می شود. همان طور که از شکل (۳) (تجزیه شیمیایی) استنباط می گردد، در اثر مخلوط کردن در مخلوط کن از جنس تنگستن کاربید، عناصراصلی و عمده تشکیل دهنده پودر، تنگستن و مس مستند. با توجه به شکلهای (۴) و (۵) در نمونهای که یک ساعت مخلوط شده، به نظر می رسد توزیع و یکنواختی پودرها مناسب بوده و تقریباً مس و تنگستن به خوبی مخلوط شده اند و اندازه متوسط پودر مخلوط به مقدار ۶/۶۶ میکرومتر رسیده است. از ریزساختار نمونه می توان دریافت که اندازه دانه و مورفولوژی پودر نسبت به پودرهای مخلوط نشده، تغییر محسوسی نداشته و همچنان دو گونه پودر با دو شکل متفاوت دیده می شوند.



به مدت یک ساعت.



۳۰ – شکل ۴. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودرهای تنگستن – ۳۰ درصد مس مخلوط شده به مدت یک ساعت.



شکل۵. نقشههای پرتوایکس عنصری پودر مخلوط شده به مدت یک ساعت، رنگ قرمز: پراکندگی مس و رنگ سبز: پراکندگی تنگستن.

چگالی پودر مخلوط، پیش از فشردن برابر ۵/۱g/cm³ به دست آمد. برای به دست آوردن چگالی نسبی، نیاز به چگالی نظری است که برای ۲۵ ۲۵ پودر مخلوط تنگستن – ۳۰ درصد مس، چگالی نسبی پودر مخلوط پیش از فشردن برابر ۳۵/۷۱ درصد به دست میآید. چگالی نمونه پس از پرس ایزواستاتیک سرد، مقدار ۱۱/۴۳ g/cm³ به دست آمد که چگالی نسبی آن معادل ۸۰/۰۴ درصد است.

نتایج بررسی چگالی نمونههای سینتر شده در حضور فاز مایع در دماهای ۱۴۰۰–۱۳۰۰–۱۱۵۰ درجه سانتیگراد در جدول (۲) آورده شدهاند. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما تا ۲°۱۳۰۰ چگالی نمونهها، افزایش

یافته که دلیل این امر می تواند کاهش گرانروی (ویسکوزیته) مایع با افزایش دما باشد [۷]. در دمای C ۱۱۵۰ به دلیل سیالیت کم مذاب، مذاب نمی تواند با کمک نیروی موئینگی خود را به حفرههای خالی برساند و در نتیجه چگالی تنها ۴/۱ درصد افزایش یافته است (درصد انقباض نمونه) و چگالی به دست آمده کمتر از دیگر دماها می باشد.

در دمای ۲[°] ۱۴۰۰، با وجود این که سیالیت مس بیشتر می شود اما چگالی آن نسبت به دو دمای دیگر کاهش یافته است. بر طبق سازوکار سینتر در حضور فاز مایع، دلیل احتمالی کاهش چگالی با افزایش دما را می توان به این صورت توضیح داد که قبل از خروج مس از حفرههای به هم پیوسته به علت جریان گرانرو و نیروی موئینگی، وقتی دمای سینتر به مقدار معینی می رسد، سینتر فاز جامد ذرات تنگستن رخ می دهد و در این زمان مقدار مشخصی از حفرههای بسته شده تشکیل می شوند. این حفرههای بسته با نفوذ حجمی و نفوذ سطحی در طی سینتر فاز جامد بعدی حذف نمی شوند، در نتیجه مقدار چگالش کاهش پیدا می کند [۸]. علاوه بر این، می توان علت کاهش چگالی را به علت هدررفت مس از نمونه بیان نمود که موجب کاهش وزن (همراه با کاهش ابعاد نمونه) می گردد [۹] و این حالت در نمونه نیز مشاهده شد (کاهش وزن نمونه

جدول۲. نتایج چگالی حاصل از بررسی تأثیر دماهای مختلف سینتر در حضور فاز مایع ماده مرکب تنگستن – ۳۰ درصد مس.

14	18	17	1100	دمای سینتر در حضور فاز مایع (C)
17/77	17/99	17/87	11/9.	چگالی (g/cm [°])

ریزساختار این نمونهها در شکل (۶) (با دو بزرگنمایی ۲۰۰ و ۱۰۰۰ برابر با میکروسکوپ نوری) آورده شدهاند.



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپی نوری نمونههای سینتر شده در حضور فاز مایع در دماهای الف، ب) ۱۱۵۰ ج، د) ۱۲۰۰، ه، و)۱۳۰۰، ز،ح)۱۴۰۰ درجه سانتی گراد با بزرگنمایی الف،ج،د،ز)بزرگنمایی ۲۰۰ برابر، ب، د، و، ح) بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر (تحت ثابت ماندن دیگر عوامل).

جدول ۳. نتایج سختی حاصل از بررسی تأثیر دماهای مختلف بر سینتر در حضور فاز مایع ماده مرکب تنگستن – ۳۰ درصد مس.

14	18	17	110.	دمای سینتر در حضور فاز مایع (C)
۱.۷/۴	174/9	11.	1.0	سختي (برينل)

نتایج مربوط به آزمون کشش این نمونهها در جدول (۴) و نمودارهای مربوط به کشش آنها در شکل (۷) (به جز نمونه سینتر شده در Σ^{010} آورده شدهاند. نمونه سینتر شده فوق به علت چگالی بسیار پایین خود در کمتر از حد الاستیک و در قسمت بالای طول اصلی نمونه شکسته است. همان طور که از جدول (۴) و شکل (۷) استنباط می شود، استحکام نهایی، استحکام تسلیم و کرنش با افزایش دما تا Σ^{010} افزایش یافته و پس از آن کاهش دارد که می توان به حفرهها و در نتیجه چگالی نمونهها مربوط دانست [۱۲]. مدول الاستیک نیز تقریباً ثابت است.

جدول۴. نتایج تنش نهایی و کرنش حاصل از بررسی تأثیر دماهای مختلف بر سینتر در حضور فاز مایع ماده مرکب تنگستن – ۳۰ درصد مس.

14	17	17	110.	دمای سینتر در حضور فاز مایع (C)
747	777	741	١٩	استحکام نهایی(MPa)
١٨٨	188	10.	-	استحكام تسليم(MPa)
•/•9•	٠/٠۵	•/•۵V	•/•1	كرنش
٣/١٣	٣/٣٢	۲/۶۳	-	مدول الاستيک(GPa)

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از پودرهای در حد میکرومتر از تنگستن و مس و روش مخلوط کردن- فشردن- سینتر در حضور فاز مایع با دماهای متفاوت ماده مرکب تنگستن- مس با ۳۰ درصد وزنی مس تولید شد. مشاهده شد که دمای بهینه برای سینتر در حضور فاز مایع ترکیب مذکور، ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد است که در آن دما خواص رفتار بهتری نسبت به دیگر دماها از خود نشان می دهد. همچنین مشخص شد که در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد به علت سیالیت پایین و در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد به علت بسته شدن حفرههای بین ذرات تنگستن، مس توانایی رساندن خود به حفرهها را ندارد که در نتیجه محصول تولیدی، چگالی پایینی را ایجاد می کند. همانطور که در شکل ۶- الف، ب دیده می شود در نمونه C°۱۱۵۰ مقدار حفرههای موجود، بیشتر از سایر نمونهها است. همچنین این حفرهها بزرگتر نیز هستند که علت آن می تواند به علت سیالیت پایین مذاب مس در این دما باشد. علاوه براین، توزیع یکنواخت مس (شبکه پیوسته مس در مرزدانههای تنگستن) در این نمونه دیده نمی شود. در نمونه سینتر شده در [°] ۲۰۰۰ (شکل ۶–ج، د) نسبت به نمونه قبل حفرههای کمتری دیده می شود و به نظر می رسد که این حفرهها کوچکتر نیز شدهاند. در نمونه مشاهده می شود که شبکهای از مس در اطراف دانههای تنگستن تشکیل شده و حفرهها بین شبکه مسی و دانههای تنگستن (شکل ۶-د) قرارگرفتهاند. همچنین دانههای تنگستن نیز شکل یکنواختی دارند. در نمونه سینتر شده در ۲°۱۳۰۰ (شکل ۶–ه،و) نیز می توان نتایج بالا را گرفت، گرچه در این نمونه شبکه مسی بهصورت مناسبتری وجود دارد. در نمونه سینتر شده در ۲۴۰۰°C (شکل ۶–ز،ح) با توجه به اینکه ساختار نسبتاً یکنواختی از مس و تنگستن وجود دارد و حفرهها در مرزدانههای مس و تنگستن قرارگرفتهاند، اما به نظر میرسد حفرهها بزرگتر شدهاند.

همانگونه که قبلاً اشاره شد، کاهش چگالی با افزایش دما پس از C°۱۳۰۰ میتواند به علت حفرههای تهی از مس (شکل ۶-ح، ز) باشد. با افزایش دما، سیالیت مس افزایش مییابد و افزایش سیالیت، موجب میشود که جریان حرارتی موضعی در حجم ماده مرکب یکنواخت نباشد، در نتیجه ناهمگنی نیروهای هیدرواستاتیکی در ماده ایجاد شود. در حین حرکت مذابی که ذرات تنگستن را احاطه کرده است، ناهمگنی موجب چرخش و حرکت این ذرات میشود و در اثر آن گوشههای تیز ذرات تنگستن بهوسیله سایش از بین رفته و به این ترتیب حفرههای کوچک بیشتری بین ذرات تنگستن ایجاد میشوند [۱۰].

نتایج سختی سنجی این نمونه ها (بر حسب برینل و میانگین سه نقطه) در جدول (۳) آورده شده اند. همان طور که دیده می شود با افزایش دما، سختی همانند چگالی افزایش یافته که علت آن می تواند چگال تر شدن ریز ساختار در دمای بالاتر (نسبت به دیگر دماها) باشد و کاهش سختی با افزایش دما نیز به حفره های تهی از مس مر تبط می شوند [۱۰ و ۱۱].



شکل۷. نمودار تنش- کرنش نمونههای سینتر شده در حضور فاز مایع در دماهای ۱۲۰۰–۱۳۰۰-۱۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در اتمسفر هیدروژن.

- Zhigang Li, Chengchang Jia, Yuntao He, Liliang Chen, "Kinetic characteristics of liquid phase sintering of mechanically activated W-15%Cu powder", *Journal of university of science and technology Beijing*, 2006,13, 4, 338-45.
- Xiaoliang, SHI., Shuwei, Vyang., Zhang Qiaoxin, Xingyong., Yufu, Wang., "Effects of Activated Sintering Process on Properties and Microstructure of W-15Cu Alloy", *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, 2010, 25, 909-913.
- 10. Ardestani, M., Rezaie, H. R., Arabi, H., Razavizadeh, H., "The effect of sintering temperature on densification of nanoscale dispersed W-20-40%wt Cu composite powders", *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, 27, 862-867.
- 11. Ghaderi Hamidi, A., Arabi, H., Rastegari, S., "A feasibility study of W-Cu composites production by high pressure compression of tungsten powder ", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29, 123–127.
- Ibrahim, A., Abdallah, M., Mostafa, S. F., Abousree Hegazy, A., "An expreimental investigation on the W-Cu composites", *Materials and design*, 2009, 30, 1398-1403.

مراجع

- 1. Abu-Oqail, A., Ghanim, M., El-Sheikh, M., El-Nikhaily, A, "Effects of processing parameters of tungsten–copper composites", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 35, 207–212.
- Roosta, Mostafa, Baharvandi, Hamidreza, Abdizade, Hossein, "An experimental investigation on the fabrication W-Cu composite through hot-press", *International Journal of Industrial Chemistry*, 2012,112.

۳. التفات احمدی، مهدیه ملک زاده، سید خطیب الاسلام صدرنژاد، فصلنامه علمی یژوهشی مهندسی مواد مجلسی، ۱۳۹۰، جلد ۵، ۲۷–۳۴.

- Maneshian, M. H., Simchi, A., Razavi Hesabi, Z., "structural changes during synthesing of nanostructred W-20%Cu composite powder by mechanical alloying", *Material science and engineering A*, 2007, 86-93.
- Kumar Sahoo, Prasanta, Kalyan Kamal, Sarika Srinivas, Premkumar, M., Bojja Sreedhar, M., Srivastava, Suneel Kumar, Durai, Loganathan "Synthesis, characterization and densification of W\Cu nanocomposite powders", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29, 547–554.
- 6. Kang, L., Joong, Suk, "Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure", *Elsevier*, Burlington, 2005.
- Taghavi Pourian Azar, G., Rezaie, H. R., Razavizadeh, H., "Synthesis and consolidation of W–Cu composite powders with silver addition", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 31, 157–163.