تولید درجای کامپوزیت WC-11Co در سیستم WO_3-Co_3O_4-C به روش احیای کربوترمیک: آنالیز فازی

افشین امیری مقدم، مهدی کلانتر، مسعود مشرفی فر

دانشگاه یزد

afshin_amiri70@yahoo.com

چکیده: هدف از این تحقیق به‌دست آوردن پودر کامپوزیت WC-Co از اکسیدهای فلزی WO_3 و Co_3O_4 به روش درجا 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 مخلوط سازی قرار گرفتند. نتایج DTA و TGA بر روی نمونه‌ی مخلوط پودری نشان می‌دهد که در دمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتیگراد اکسیدها به‌طور کامل احیا شده و کاربید تنگستن و کبالت شکل می‌گیرند. نمونه‌های فشرده شده مورد عملیات احیای کربوترمیک در دمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتیگراد و به مدت زمان مختلف ۱، ۲ و ۴ ساعت تحت لایه‌ی پوششی محافظ از مخلوط پودر کربن و آلومینا با نسبت ۱ به ۱ قرار گرفتند. طبق نتایج مطالعات XRD، بهترین زمان نگهداری در کوره ۴ ساعت است که در این شرایط نمونه‌ها احیا می‌شوند ولی زینتر نمی‌شوند. بنابراین نمونه‌ها تنها استحکام خام اولیه‌ی خود را حفظ می‌کنند. برای زینتر نمونه‌ها دما باید به نقطه‌ی ذوب کبالت (۱۴۹۵ درجه‌ی سانتیگراد) نزدیک شود.

کلمات کلیدی: احیای کربوترمیک درجا، سرمت WC-Co، آنالیز فازی XRD، DTA، TGA

۱- مقدمه

امروزه کامپوزیت WC-Co به دلیل مقاومت به سایش و استحکام بالا، رسانایی حرارتی و مقاومت به خوردگی مطلوب کاربردهای ویژه‌ای درصنایع مختلف پیدا کرده است. ازجمله کاربردهای این کامپوزیت می‌توان به ابزارهای برش، دریل کاری، 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 [۱-۲].

از انواع روش‌های ساخت کامپوزیت WC-Co می‌توان به فرآیند متالورژی پودر (استفاده از پودر کامپوزیتی WC-Co به طور مستقیم)، کربنیزه کردن تنگستن در حضور کبالت، احیای‌کربوترمیک بر روی مخلوط کربن و اکسیدهای تنگستن و کبالت، آلیاژسازی مکانیکی و رسوب‌دهی شیمیایی اشاره نمود [۳-۴]. در فرآیند احیای‌کربوترمیک پارامترهای زیادی تأثیرگذار هستند که از جمله می‌توان به نسبت مواد اولیه (اکسیدهای تنگستن و کبالت و ماده‌ی احیا کننده) [۵]، اندازه‌ی ذرات مواد اولیه و مدت زمان آسیاکاری [۶]، زمان و دمای کلسینه کردن [۷]، دما و اتمسفر عملیات حرارتی [۸]، میزان تراکم مخلوط اولیه، نوع و میزان ماده‌ی احیاکننده و نسبت آن با دیگر مواد [۹-۱۱] و غیره اشاره نمود. کامپوزیت‌های درجای تولید شده به روش احیای‌کربوترمیک دارای مزایایی است که شامل توزیع بهتر و یکنواخت ذرات تقویت کننده 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 است [۱۲]. وجود تخلخل در این روش اجتناب ناپذیر است که مقدار بهینه‌ی تخلخل مفید است و باعث افزایش چقرمگی می‌شود. برای کاهش تخلخل‌های بیش از حد کارهای زیادی انجام

[Downloaded from jicers.ir on 2026-01-30]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.1.2]

شده است. یکی از تدابیر انجام گرفته جهت بهبود خواص، انجام زینترینگ تحت فشار می‌باشد که از جمله می‌توان به روش‌های TRS[1]، SPS[2]، UPRC[3]، HFIHS[4]، HIP[5] اشاره نمود [۱۳].

مرور منابع نشان می‌دهد که در بیشتر روش‌ها از کوره‌ی خلأ یا کوره‌ی تحت حفاظت گاز هیدروژن برای احیا در این شرایط استفاده شده است ولی در این تحقیق به جای استفاده از روش‌های گران قیمت مذکور از لایه‌ی محافظ کربن و آلومینا استفاده شده است و تأثیر سیکل عملیات حرارتی بر فرآیند احیای کربوترمیک اکسیدهای تنگستن و کبالت در ترکیب ثابت از مخلوط مواد اولیه مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌های تحقیق

در این تحقیق مواد اولیه، پودرهای اکسید تنگستن و کبالت با فرمول‌های شیمیایی WO_3 و Co_3O_4 و کربن فعال به عنوان احیاکننده و پودر آلومینا به عنوان جزئی از لایه‌ی محافظ در نظر گرفته شد. خصوصیات مهم این مواد در جدول۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- خصوصیات مواد استفاده شده

مواد	فرمول شیمیایی	خلوص (%)	اندازه‌ی دانه (nm)	جرم مولی (gr/mol)	چگالی (gr/cm^3)	شرکت تولید کننده
اکسید تنگستن	WO_3	۹۹/۹	۲۰۰-۳۰۰	۲۳۲	۷/۲	مرک آلمان
اکسیدکبالت	Co_3O_4	۹۹/۹	۲۰۰-۳۰۰	۲۴۱	۶/۱۱	مرک آلمان
کربن سیاه	C	۹۹/۹	۵۰-۱۰۰	۱۲	۰/۴	مرک آلمان
آلومینا	Al_2O_3	۹۹/۹	۴۰۰-۵۰۰	۱۰۲	۳/۹۵	مرک آلمان

برای بهینه کردن عوامل مؤثر در فرآیند احیای‌کربوترمیک مطابق محاسبات انجام شده میزان کربن با در نظر گرفتن ۳۰ درصد بالاتر از مقدار استوکیومتری در مخلوط پودری اولیه ۱۷ درصد وزنی کربن سیاه می‌باشد (۱۰۰ گرم مخلوط پودر اولیه شامل ۷۰ گرم اکسید تنگستن و۱۳ گرم اکسیدکبالت خواهد بود. بنابراین مطابق واکنش‌های الف و ب میزان کربن لازم برای احیای اکسید تنگستن ۱۰/۸۶ گرم و برای احیای اکسید کبالت ۱/۹ گرم می‌باشد که به این ترتیب درصد کربن لازم مطابق واکنش‌ها ۱۲/۸ درصد می‌باشد که به نسبت ۱۷ به ۱۲/۸ یا ۳۲ درصد بالاتر از مقدار استوکیومتری می‌باشد. کربن اضافی جهت تلفات احتمالی ناشی از اکسیداسیون می‌باشد).

ترکیب مخلوط پودری اولیه $۷۰WO_3$– $۱۳\ Co_3O_4$ – $۱۷\ C$ مطابق محاسبات انجام شده در نظر گرفته شد. واکنش احیای اکسید تنگستن و اکسید کبالت با کربن را می‌توان به شکل زیر در نظر گرفت. (از شکل‌گیری فازهای ثانویه صرف نظر شده است.)

الف) $$WO_3+3C=WC_{(g)}+CO_{(g)}+CO_{2(g)}$$

ب) $$Co_3O_4+3C=3Co_{(g)}+Co_{(g)}+CO_{2(g)}+2CO_{(g)}$$

مخلوط پودری اکسیدی به همراه کربن سیاه با نسبت وزنی $۷۰WO_3$– $۱۳\ Co_3O_4$ – $۱۷\ C$ به مدت ۲۰ ساعت در آسیای ماهواره‌ای (مدل نانوشات PBM-210) تحت گاز محافظ آرگون با نسبت گلوله‌ی آلومینا به پودر ۳ به ۱ و سرعت۳۰۰ دور بر دقیقه مورد همگن‌سازی قرار گرفتند. در مرحله‌ی بعدی مخلوط پودری همگن مورد تراکم سرد تحت فشار۳۵۰ مگاپاسکال قرار گرفته تا نمونه‌هایی به قطر ۱/۲ سانتی‌متر و ضخامت ۳ میلی‌متر حاصل شود. نمونه‌های استوانه‌ای در داخل بوته‌ی گرافیتی قرار گرفته و با لایه‌ی محافظ پودر آلومینا و کربن با نسبت ۱ به ۱ پوشانده شدند. عملیات حرارتی احیای کربوترمیک در دمای ۱۰۵۰

[1] Transverse Rupture Strength
[2] Spark Plasma Sintering
[3] Ultrahigh Pressure Rapid hot Consolidation
[4] High Frequency Induction Heated Sintering
[5] Hot Isostatic Pressure

[Downloaded from jicers.ir on 2026-01-30]

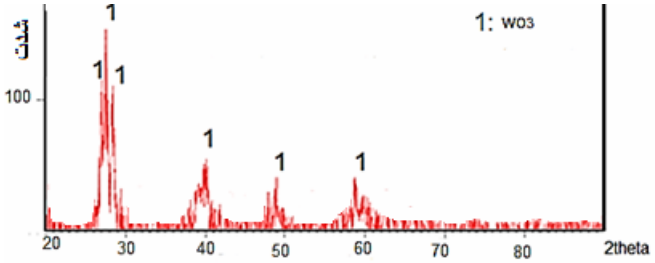
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.1.2]

درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت ۱، ۲ و ۴ ساعت در اتمسفر معمولی با سرعت گرمایش ۱۰°C/min 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 (کوره‌ی مدل Carbolite- CWF1300).

برای تعیین دمای مناسب برای فرآیند احیای کربوترمیک آنالیز حرارتی TGA و DTA (STA, 50h, Ar, 10°C/min) بر روی نمونه‌ی مخلوط پودری (WO_3، Co_3O4، C) انجام گرفت و با توجه به منابع مطالعه شده دمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتیگراد انتخاب شد. در تمام مراحل بعد از آسیاکاری و احیای کربوترمیک، آنالیز XRD (آند مسی، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی آمپر، زمان شمارش ۰/۵ ثانیه، اندازه‌ی گام ۰/۰۲، 2θ در محدوده‌ی ۱۰ تا ۱۰۰ درجه) به منظور مطالعه‌ی تحولات فازی انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ آنالیز XRD برای نمونه‌ی مخلوط پودری 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 درضمن آسیاکاری باشد.

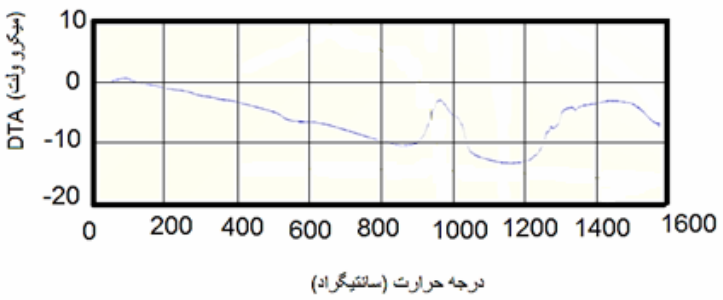


شکل ۱- XRD پودر آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت

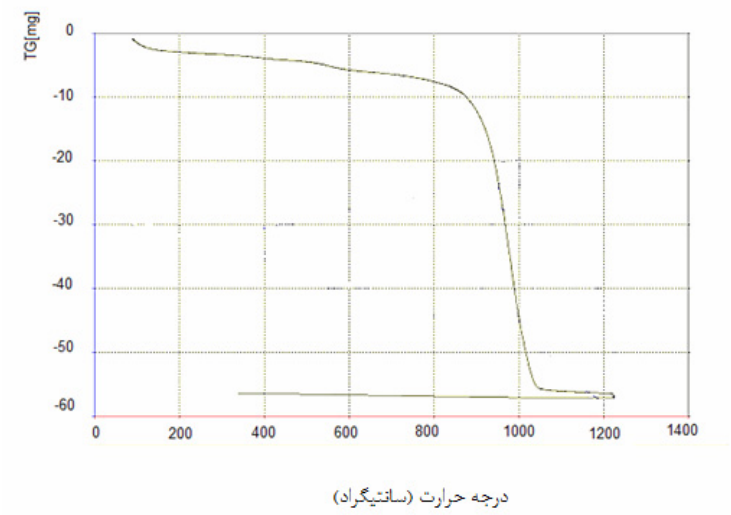
اکسید تنگستن به دلیل ساختارکریستالی bcc دمای احیای آن نسبت به اکسید کبالت که دارای ساختار متراکم hcp است، کمتر است که این می‌تواند به خاطر انجام راحت‌تر واکنش‌های نفوذی در ساختار bcc باشد. به همین دلیل در منحنی DTA (شکل ۲) تا دمای ۸۵۰ درجه‌ی سانتیگراد یک شیب منفی که مربوط به خروج گازهای حبس شده بوده و سپس پیک گرمازای تشکیل WC شروع شده و در نزدیکی ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به اوج خود می‌رسد و در فاصله‌ی بین ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد یک پیک گرماگیر مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از تولید گازهای کربن مونواکسید وکربن دی‌اکسید ناشی از احیای اکسید کبالت باشد. پیک گرمازای درمحدوده‌ی ۱۴۰۰-۱۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد می‌تواند مربوط به ترکیبات کبالتی مانند فاز η با ساختارهای Co_6W_6C و Co_3W_3C باشد که در صورت بهینه بودن مقدار آن برای کامپوزیت مفید بوده و به عنوان فاز چسب عمل می‌کند و ذرات کاربید تنگستن را در کنار هم نگه می‌دارد ولی در مقادیر بیش از حد آن باعث افت خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شود. با توجه به شکل ۳ که مربوط به منحنی TGA پودر آسیاکاری شده است، به خوبی مشهود است که در بازه‌ی دمایی ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد بیشترین کاهش وزنی در طی واکنش‌های احیا اتفاق افتاده است. به این ترتیب بهترین بازه‌ی دمایی برای انجام فرآیند احیا مطابق نتایج آزمون DTA و TGA و منابع مطالعه شده ۱۲۰۰-۹۰۰ درجه‌ی سانتیگراد است که در این پژوهش دمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتیگراد در نظرگرفته شد. لازم به ذکر است شرایط آزمون DTA و TGA با شرایط کوره‌ی استفاده شده طی عملیات حرارتی متفاوت است و تنها پیش بینی خوبی در اختیار می‌گذارد و نتایج کامل و دقیق‌تر بصورت آنالیز XRD ارائه شده است.

شکل ۴ مربوط به آنالیز DTA انجام شده در دمای ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد با زمان توقف به مدت ۱ ساعت را نشان می‌دهد. واضح است که با توقف یک ساعت در ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد واکنش‌های احیا کامل‌تر شده و پیک گرمازای قوی‌تری در ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتیگراد ظاهر می‌شود. این موضوع به زمان‌بر بودن واکنش‌های نفوذی بر می‌گردد. البته زمان نگهداری یک مقدار بهینه‌ای دارد که در بالاتر از آن باعث درشت دانگی می‌شود به علاوه اینکه می‌تواند شرایط را برای اکسیداسیون مجدد و شکل‌گیری فازهای اضافی ناخواسته فراهم کند.

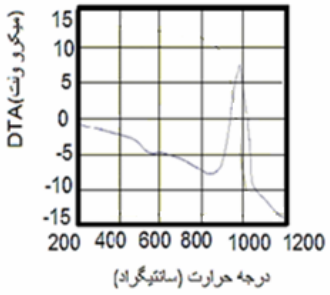
[Downloaded from jicers.ir on 2026-01-30]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.1.2]



شکل ۲- DTA برای نمونه‌ی مخلوط پودری آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت



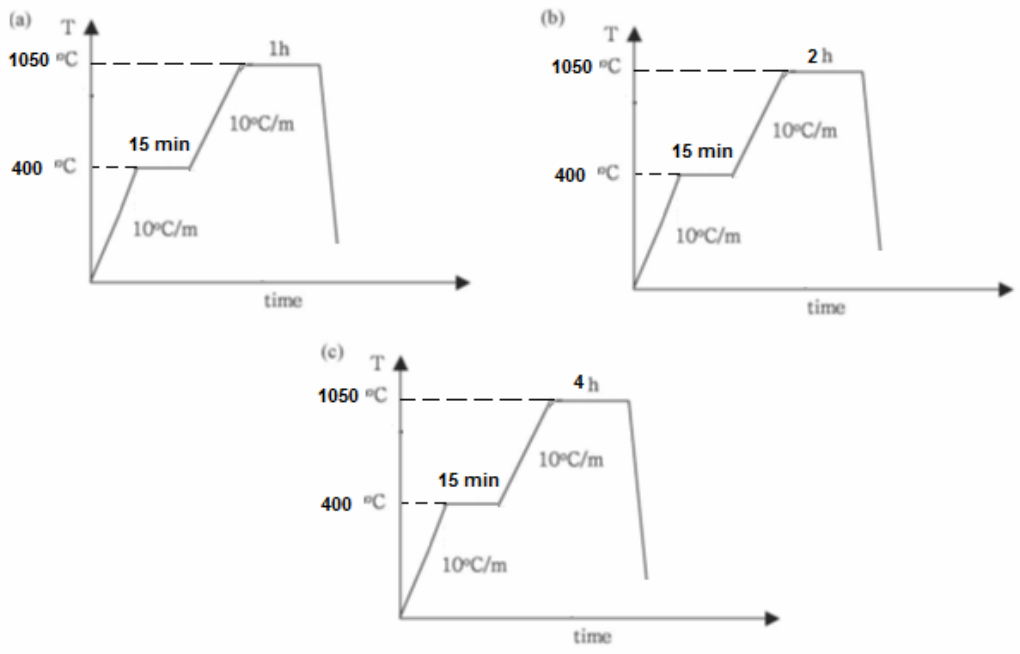
شکل ۳- TGA نمونه‌ی آسیاکاری شده از ترکیب مواد اولیه



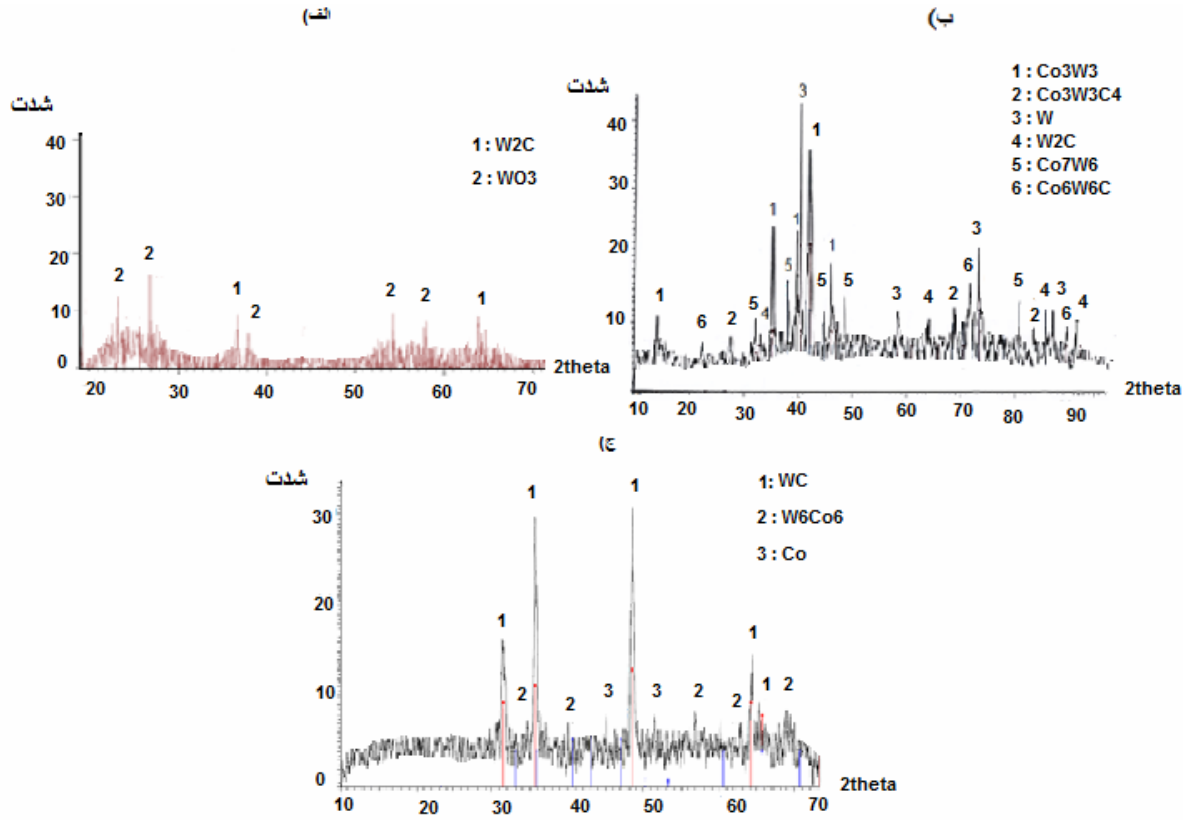
شکل ۴- DTA نمونه‌ی آسیاکاری شده تا دمای ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد با توقف ۱ ساعت

شکل ۵ مربوط به سیکل‌های مختلف عملیات حرارتی برای احیا می‌باشد و شکل ۶ آنالیز XRD نمونه‌های پخت شده در زمان‌های مختلف ۱، ۲ و ۴ ساعت در دمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتیگراد را نشان می‌دهد. در ۱ ساعت توقف هنوز فاز اکسید تنگستن در نمونه‌ی کامپوزیت وجود دارد و هنوز کاربید تنگستن به شکل پایدار WC درنیامده است (شکل ۶ قسمت الف). می‌توان نتیجه گرفت که زمان لازم برای انجام واکنش‌های احیا کافی نبوده است. برای ۲ ساعت توقف دردمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتیگراد، فازهایی مانند: Co_3W_3C، Co_6W_6C، Co_7W_6، $Co_3W_9C_4$ در ساختار دیده می‌شود (شکل ۶ قسمت ب). دو فاز اول از سمت راست تحت عنوان فاز η شناخته می‌شوند و مقدار بهینه‌ی آنها برای کامپوزیت ضروری می‌باشد ولی دو فاز دیگر مطلوب نیستند و باید حذف شوند. از طرفی کاربید تنگستن شکل‌گرفته هنوز به شکل ناپایدار W_2C می‌باشد. با افزایش زمان توقف به ۴ ساعت دو فاز اضافی حذف شده و به فاز η تبدیل می‌شوند و از طرفی W و W_2C نیز به WC تبدیل می‌شوند (شکل ۶ قسمت ج). به این ترتیب در زمان نگهداری ۴ ساعت بهترین شرایط احیا حاصل می‌شود به‌طوری که فقط فازهای مطلوب WC، η و Co در ساختار دیده می‌شوند و می‌توان انتظار داشت که بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت را به همراه داشته باشد.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-01-30]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.1.2]



شکل ۵- انواع سیکل عملیات حرارتی برای احیای نمونه‌های فشرده شده

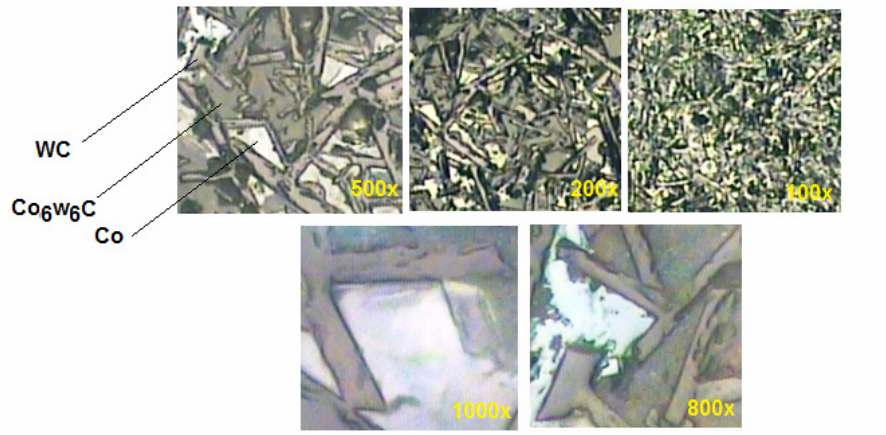


شکل ۶- طیف XRD برای نمونه‌ی سنتز شده در دمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت الف) ۱ ساعت، ب) ۲ ساعت و ج) ۴ ساعت

بعد از اینکه سیکل مناسب برای احیا مشخص شد اگر نمونه‌های احیا شده تا دمای ۱۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد بالا برده شود نمونه‌ها شروع به زینتر شدن می‌کنند و بعد از سرد شدن درکوره منسجم می‌شوند. شکل ۷ تصویر میکروسکوپی در این حالت را نشان می‌دهد که از سطح مقطع نمونه‌ی زینتر شده بعد از متالوگرافی تهیه شده است.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-01-30]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.1.2]



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی‌های متفاوت

۴- نتیجه‌گیری

- به واسطه‌ی آسیاکاری هیچ گونه واکنشی رخ نداده و فقط فعال سازی پودر انجام می‌گیرد.
- با افزایش زمان توقف در کوره واکنش‌های احیای کامل‌تر می‌شوند که این موضوع به نفوذی بودن واکنش‌ها برمی‌گردد.
- بهترین دما و زمان فرآیند احیا در دامنه‌ی دمایی ۱۲۰۰-۹۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و دامنه‌ی زمانی ۳ الی ۴ ساعت می‌باشد.
- مخلوط پودر آلومینا به اضافه‌ی کربن به نسبت ۵۰ -۵۰ به خوبی به عنوان لایه‌ی محافظ عمل نموده و اتمسفر احیایی لازم را ایجاد می‌نماید. استفاده از این لایه‌ی محافظ مقرون به صرفه بوده و می‌تواند جایگزین مناسبی برای کوره‌ی تحت خلأ یا کوره‌ی تحت گاز هیدروژن و یا روش‌های پرهزینه‌ی دیگر برای تولید کامپوزیت WC-Co به شکل درجا باشد.

مراجع

[1] W. Su, Y. Sun, H. Wang, X. Zhang, J. Ruan, Preparation and sintering of WC–Co composite powders for coarse grained WC–8Co hardmetals, international Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 45, 80-85, (2014).
[2] 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, 26, 569-574, (2008).
[3] X. Duan, P. Sun, X. Shi, Z. Xiong, J. Guo, Preparation of WC-Co powder by direct reduction and carbonization, China Particuology, 3, 286-288, (2005).
[4] J. Zhang, G. Zhang, X. Liu, Preparation of ultrafine WC–Co composite powder by *in situ* reduction, Refractory Metals and Hard Materials, 27, 115-120, (2009).
[5] G. Lee, S. Kang, Sintering of nano-sized WC–Co powders produced by a gas reduction–carburization process, Journal of alloys and compounds, 419, 281-289, (2006).
[6] 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, 246, 492-498, (2013).
[7] 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, 26, 242-250, (2008).
[8] Kim HC, Shon IJ, Jeong IK, Ko IY, 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 2007;13(1):39–45.
[9] M. I. Dvornik, Nanostructured WC–Co particles produced by carbonization of spark eroded powder: Synthesis and characterization, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 28, 523-528, (2010).
[10] Wenbin Liu, Xiaoyan Song, Jiuxing Zhang , Guozhen Zhang , Xuemei Liu, Thermodynamic analysis for in situ synthesis of WC–Co composite powder from metal oxides, Powder Technology, Volume 246, Pages 677-681, accepted 13 November2007.
[11] Ban ZG, Shaw LL. On the reaction sequence of WC–Co formation using an integrated mechanical and thermal activation process. Acta Mater 2001;49:2933–9.
[12] Schubert WD, Neumeister H, Kinger G, Lux B. Hardness to toughness relationship of fine-grained WC–Co hardmetals. Int J Refract Met Hard Mater 1988;16:133–42.
[13] 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, 119, 428-431, (2010).

[Downloaded from jicers.ir on 2026-01-30]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1395.1.45.1.2]