تولیــد درجـای کامپوزیــت WC-11Co در سیــستم WO3-Co3O4-C بـــه روش احیــای کربوترمیــک: آنالیز فازی

افشین امیری مقدم، مهدی کلانتر، مسعود مشرفی فر

دانشگاه یزد

چکیده: هدف از این تحقیق بهدست آوردن پودر کامپوزیت OC-Co از اکسیدهای فلزی WO3 و Oo3O4 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 استو کیومتری) در یک آسیای گلولهای ماهوارهای، با گاز محافظ آرگون به مدت ۲۰ ساعت مورد مخلوط سازی قرار گرفتند. نتایج ATG و ATG بر روی نمونهی مخلوط پودری نشان می دهد کـه در دمای ۱۰۵۰ درجهی سانتیگراد اکسیدها به طور کامل احیا شده و کاربید تنگستن و کبالت شکل می گیرند. نمونههای فشرده شد مورد عملیات احیای کربوترمیک در دمای ۱۰۵۰ درجهی سانتیگراد و به مدت زمان مختلف ۲، ۲ و ۴ ساعت تحت لایهی پوشره محافظ از مخلوط پودر کربن و آلومینا با نسبت ۱ به ۱ قرار گرفتند. طبق نتایج مطالعات ATD. بهترین زمان نگهداری در کـوره ۴ ساعت است که در این شرایط نمونهها احیا می شوند ولی زینتر نمی شوند. بنابراین نمونهها تنها استحکام خام اولیهی خود را حف می کنند. برای زینتر نمونهها دما باید به نقطهی ذوب کبالت (۱۴۹۵ درجهی سانتیگراد) نزدیک شود. کند. برای زینتر نمونهها دما باید به نقطهی ذوب کبالت (۱۴۹۵ درجهی سانتیگراد) نزدیک شود. کند. برای زینتر نمونهها دما باید به نقطهی ذوب کبالت (۱۴۹۵ درجهی سانتیگراد) نزدیک شود. کند. برای زینتر نمونهها دما باید به نقطهی ذوب کبالت (۱۴۹۵ درجهی سانتیگراد) نزدیک شود. کلمات کلیدی: احیای کربوترمیک درجا، سرمت OC-ON. آنالیز فازی مرادی می می کند. که تر این در که م

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، ماشین کاری، 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 OC-OW میتوان به فرآیند مت الورژی پودر (استفاده از پودر کامپوزیتی OC-OW به طور 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 [۳–۴]. در فرآیند احیای کربوترمیک پارامترهای زیادی تأثیر گذار 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 مواد اولیه و مدت زمان آسیاکاری [۶]، زمان و دمای کلسینه کردن [۷]، دما و اتمسفر عملیات مواد اولیه و مدت زمان آسیاکاری [۶]، زمان و دمای کلسینه کردن [۷]، دما و اتمسفر عملیات مواد اولیه و مدت زمان آسیاکاری [۶]، زمان و دمای کلسینه کردن [۷]، دما و اتمسفر عملیات مرارتی [۸]، میزان تراکم مخلوط اولیه، نوع و میزان مادهی احیاکننده و نسبت آن با دیگر مواد 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 می گردد، پایداری ترمودینامیکی در دماهای بالاتر و مقرون به صرفه بودن روش است [17]، وجود تخلخل در این روش اجتناب ناپذیر است که مقدار بهینهی تخلخل مفید استحکام فصل مشترک می گردد، پایداری کاهش تخلخلهای بیش از حر ماره ی زیادی انجام



مقارات يژوهش

afshin_amiri70@yahoo.com

فصلنامه سراميك

ايران شماره ٤٥ بهار ٩٥

شده است. یکی از تدابیر انجام گرفته جهت بهبود خواص، انجام زینترینگ تحت فشار میباشد که از جمله میتوان به روش های HIP ^{، ۴}HFIHS ، ^۳UPRC ، ^۲SPS ، ^۱TRS اشاره نمود [۱۳].

مرور منابع نشان میدهد که در بیشتر روشها از کورهی خلاً 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 روش های تحقیق

در این تحقیق مواد اولیه، پودرهای اکسید تنگستن و کبالت با فرمولهای شیمیایی WO3 و Co3O4 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 شيميايى	خلوص (%)	اندازهی دانه (nm)	جرم مولی (gr/mol)	چگالی (gr/cm ³)	شركت توليد كننده
اکسید تنگستن	WO ₃	१९/१	۲۰۰-۳۰۰	۲۳۲	٧/٢	مرک آلمان
اكسيدكبالت	Co_3O_4	१९/१	۲۰۰-۳۰۰	241	۶/۱۱	مرک آلمان
كربن سياه	С	१९/१	۵۰-۱۰۰	١٢	•/۴	مرک آلمان
آلومينا	AI_2O_3	१९/१	۴۰۰-۵۰۰	١٠٢	٣/٩۵	مرک آلمان

برای بهینه کردن عوامل مؤثر در فرآیند احیای کربوترمیک 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 و ۱۳ گرم اکسید کبالت 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 تلف ات احتمالی ناشی از اکسیداسیون میباشد).

ترکیب مخلوط پودری اولیه ۷۰۳۵۵– ۷۰ Co₃O4 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 شکل گیری فازهای ثانویه صرف نظر شده است.)

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

الف)

ب)

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

مخلوط پودری اکسیدی به همراه کربن سیاه با نسبت وزنی ۲۰۳۵۵– ۲۰۵۵م۲ – ۱۷ 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 فشار ۳۵۰ 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

- ³ Ultrahigh Pressure Rapid hot Consolidation ⁴ High Frequency Induction Heated Sintering
- ⁵ Hot Isostatic Pressure

فصلنامه

ير امير ا

ابران شماره ٤٥ بهار

2

¹ Transverse Rupture Strength

² Spark Plasma Sintering

درجهی سانتی گراد و به مدت ۱، ۲ و ۴ ساعت در اتمسفر معمولی با سرعت گرمایش ۱۰۰°C/min انجام شد. یک سیکل حرارتی اولیه در دمای ۴۰۰ درجهی سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه موجب حذف رطوبت در نمونه ها شده و از تـرک خـوردن نمونـه ها در دماهای بالاتر جلوگیری می نماید (کورهی مدل Carbolite- CWF1300).

برای تعیین دمای مناسب بـرای فرآینـد احیـای کربوترمیـک آنـالیز حرارتـی TGA و TGA (STA, 50h, Ar, 10°C/min) و STG و STA, 50h, Ar, 10°C/min) و منابع مطالعه شده دمای ۲۵۰ درجهی سـانتیگراد انتخـاب نمونهی مخلوط پودری (WO₃، WO₃) (Co₃O4، Co₃O4) انجام گرفت و با توجه به منابع مطالعه شده دمای ۲۵۰ درجهی سـانتیگراد انتخـاب شد. در تمام مراحل بعد از آسیاکاری و احیای کربوترمیک، آنالیز XRD (آند مسی، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی آمپر، زمان شمارش ۸/ ثانیه، اندازهی گام ۲۰/۰۲، 20 در محدودهی ۱۰ تا ۱۰۰ درجه) به منظور مطالعهی تحولات فازی انجام گرفت.

۳- نتايج 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 ساختار کریستالی cod دمای احیای آن نسبت به اکسید کبالت که دارای ساختار متراکم nod است، کمتر است که این میتواند به خاطر انجام راحت تر واکنشهای نفوذی در ساختار cod 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 می سد و در فاصلهی بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۱۰ درجه ی سانتیگراد یک پیک گرماگیر مشاهده می شود که میتواند ناشی از تولید گازهای کربن مونواکسید وکربن دی اکسید ناشی از احیای اکسید کبالت باشد. پیک گرمازای درمحدودهی ۱۴۰۰ – ۱۲۰۰ درجهی سانتیگراد میتواند مربوط به ترکیبات کبالتی مانند فاز ۱ با ساختارهای Co₀W₆C و Mac 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 ع می اندا 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 TCA و ممال و لکاری شده است، به خوبی مشهود است که در بازه دمایی ۵۰۰ برای انجام فرآیند احیا مطابق نتایج آزمون TCA و ADT و مالعه شده ۱۲۰۰–۱۰۰۰ درجهی سانتیگراد است که در این تا ۱۱۰۰ درجهی سانتیگراد بیشترین کاهش وزنی در طی واکنشهای احیا اتفاق افتاده است. به این ترتیب بهترین بازه ی دمای برای انجام فرآیند احیا مطابق نتایج آزمون TCA و ADT و مالعه شده ۱۲۰۰–۱۰۰۰ درجهی سانتیگراد است که در این تا ۱۱۰۰ درجهی سانتیگراد بیشترین کاهش وزنی در طی واکنشهای احیا اتفاق افتاده است. به این ترتیب بهترین بازه ی دمایی که در این تا ۱۱۰۰ درجهی سانتیگراد در نظرگرفته شد. لازم به ذکر است شرایط آزمون TCA و دوح تا شرایط کورهی استفاده شده طی عملیات حرارتی متفاوت است و تنها پیش بینی خوبی در اختیار میگذارد و نتایج کامل و دقیق تر بصورت آنالیز CAD

شکل ۴ مربوط به آنالیز DTA انجام شده در دمای ۱۲۰۰ درجهی سانتیگراد با زمان توقف به مدت ۱ ساعت را نشان می دهد. واضح است که با توقف یک ساعت در ۱۲۰۰ درجهی سانتیگراد واکنش های احیا کاملتر شده و پیک گرمازای قوی تری در ۱۰۰۰ درجهی سانتیگراد ظاهر می شود. این موضوع به زمان بر بودن واکنش های نفوذی بر می گردد. البته زمان نگهداری یک مقدار بهینه ای دارد که در بالاتر از آن باعث درشت دانگی می شود به علاوه اینکه می تواند شرایط را برای اکسیداسیون مجدد و شکل گیری فازهای اضافی ناخواسته فراهم کند.

مقالات پژوهشم

فصلنامه

3

Ţ

ايران

شماره

03 iel

0







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 می باشد و شکل ۶ آنالیز XRD نمونههای پخت شده در زمانهای مختلف ۱، ۲ و ۴ ساعت در دمای ۱۰۵۰ درجهی سانتیگراد را نشان می دهد. 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). می توان نتیجه گرفت که زمان لازم برای انجام واکنشهای احیا کافی نبوده است. برای ۲ ساعت توقف دردمای ۱۰۵۰ درجه ی سانتیگراد، فازهایی مانند: ۲۵۵۵، ۵۰۵۵، ۵۰۵۲۵، ۵۵۹۵۹ در ساختار دیده می شود (شکل ۶ قسمت با). دو فاز اول از سمت راست تحت عنوان فاز ٦ شناخته می شوند و مقدار بهینهی آنها برای کامپوزیت ضروری می باشد ولی دو فاز دیگر مطلوب نیستند و باید حذف شوند. از طرفی کاربید تنگستن شکل گرفته هنوز به شکل ناپایدار 20 می می باشد. با افزایش زمان توقف به ۴ ساعت دو فاز اضافی حذف شوند. از طرفی کاربید تنگستن شکل گرفته هنوز به شکل ناپایدار 20 می باشد. با افزایش زمان توقف به ۴ ساعت دو فاز اضافی حذف شده و به فاز ٦ تبدیل می شوند و از طرفی ۷ و 2000 نیز به 2000 می باشد. می شوند (شکل ۶ قسمت ب). به این ترتیب در زمان نگهداری ۴ ساعت به ترین شکل گرفته هنوز به شکل ناپایدار 20 می می باشد. با افزایش زمان توقف به ۴ ساعت دو فاز اضافی حذف شده و به فاز ٦ تبدیل می شوند و از طرفی ۷ و 20 نیز به عم تبدیل می شوند (شکل ۶ قسمت ج). به این ترتیب در زمان نگهداری ۴ ساعت بهترین شرایط احیا حاصل می شود به طوری که فقط فازهای مطلوب ۲۵۰ م و ۲۵ در ساختار دیده می شوند و می توان انتظار داشت که بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت را به همراه داشته باشد. فصلنامه سرامیک ایران شماره ۲۵ بهار ۹۵

مقارالت يژوهشر



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 می کنند و بعد از سرد شدن در کوره منسجم می شوند. شکل ۷ تصویر میکروسکوپی در این حالت را نشان میدهد که از سطح مقطع نمونهی زینتر شده بعد از متالوگرافی تهیه شده است.

23

مقالات پژوهشی



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری با بزرگنماییهای متفاوت

۴– نتیجه گیری

مقالالت يژوهشر

- به واسطه آسیاکاری هیچ گونه واکنشی رخ نداده و فقط فعال سازی پودر انجام می گیرد.
- با افزایش زمان توقف در کوره واکنشهای احیای کامل تر میشوند که این موضوع به نفوذی بودن واکنشها برمی گردد.
- 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 اضافه ی کربن به نسبت ۵۰ –۵۰ به خوبی به عنوان لایه ی محافظ عمل نموده و اتمسفر احیایی لازم
 را ایجاد می نماید. استفاده از این لایه ی محافظ مقرون به صرفه بوده و می تواند جایگزین مناسبی برای کوره ی تحت خلأ یا
 کوره ی تحت گاز هیدروژن و یا روش های پرهزینه ی دیگر برای تولید کامپوزیت CO-We به شکل درجا باشد.

مراجع

- 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 Co₃O₄-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).

74