

سنتز کامپوزیت WC-Al₂O₃ از طریق گرمایش مایکروویوی مخلوط فعال شده مکانیکی WO₃-Al-C

احمد رضا امینی، علیرضا ذاکری، محمد شیخ شتاب بافقی، محمد کریم زوار چهارطاق

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Ahmadreza_Amini@mihanmail.ir

چکیده: هزینه‌ی بالای سنتز تنگستن کاربید به روش واکنش دما بالای حالت جامد بین تنگستن عنصری و کربن تحت اتمسفر کنترل شده محققان را به فکر جایگزینی روش مرسوم با روش‌های سنتز کم هزینه‌تر و استفاده از مواد اولیه‌ی ارزان‌تری چون اکسید تنگستن انداخته است. در پژوهش‌های پیشین قابلیت روش‌های سنتز مکانوشیمیایی و سنتز مایکروویوی برای تهیه تنگستن کاربید از طریق احیاء-کربوریزاسیون اکسید تنگستن به اثبات رسیده است. یکی از محدودیت‌های این روش‌ها این است که همواره علاوه بر WC، فاز نامطلوب W₂C نیز تشکیل می‌شود. در این پژوهش، از یک فرایند ترکیبی شامل فرآوری مکانوشیمیایی مخلوط اکسید تنگستن-آلومینیوم-گرافیت و به دنبال آن گرمایش مایکروویوی مخلوط حاصل برای سنتز سریع شده‌ی کامپوزیت تنگستن کاربید-آلومینا استفاده شده و تأثیر زمان آسیاکاری و گرمایش مایکروویوی بر نسبت WC:W₂C در محصول مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور مخلوط پودری با ترکیب مولی WO₃-2Al-C به مدت ۲، ۳ و ۴ ساعت در آسیای سیاره‌ای مورد عمل قرار گرفته و محصول آسیا شده پس از پرس سرد تحت انرژی مایکروویو قرار داده شد. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها نشان داد که در مراحل ابتدایی فرایند آسیاکاری فاز نامطلوب W₂C تشکیل می‌شود، اما افزایش زمان آسیاکاری به شکل‌گیری بیشتر WC و افزایش نسبت WC:W₂C کمک می‌کند. همچنین گرمایش مایکروویوی مخلوط حاوی ۵۰٪ گرافیت اضافی (WO₃-2Al-1.5C) آسیاکاری شده به مدت ۴ ساعت تأثیر چشمگیری در پیشبرد واکنش تشکیل تنگستن کاربید دارد، به طوری که نسبت WC:W₂C از حدود ۴/۷ برای نمونه آسیاکاری شده به ۱۷/۸ برای محصول سنتز شده در مایکروویو افزایش یافت.

کلید واژه: تنگستن کاربید، فعال‌سازی مکانیکی، گرمایش مایکروویوی، واکنش آلومینوترمی.

۱- مقدمه

تنگستن کاربید (WC) خواص منحصر به فردی مانند نقطه ذوب بالا، سختی و چقرمگی شکست بالا، استحکام فشاری خیلی بالا، مقاومت به خوردگی بالا و پایداری حرارتی خوب دارد. چنین مجموعه‌ی مناسبی از خواص، تنگستن کاربید را ماده‌ی ایده‌آل برای ابزارهای برش و سوراخکاری و نیز قالب‌ها قرار می‌دهد. این ترکیب همچنین می‌تواند به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گیرد.

روش معمول تولید تنگستن کاربید، واکنش دما بالای حالت جامد بین تنگستن و کربن تحت اتمسفر کنترل شده است [۱ و ۲]. در این روش معمولاً از کربوریزاسیون مستقیم پودر تنگستن به مدت ۲-۱۲ ساعت در دمای ۱۶۰۰-۱۴۰۰°C استفاده می‌شود [۷] که در نتیجه‌ی آن محصول تنگستن کاربید گران قیمت با ذرات درشت حاصل خواهد شد [۱۱]. در فرایند سنتز تنگستن کاربید

معمولاً علاوه بر ترکیب اصلی WC مقادیر متفاوتی از W_2C^1 (دی تنگستن کاربید یا تنگستن کاربید ناکامل) نیز که به روش تولید و شرایط عمل بستگی دارد، تشکیل می‌شود [۶]. بعضی محققین [۱۳و۵] نشان داده‌اند W_2C یک فاز واسطه برای تشکیل WC بوده و با ایجاد شرایط مناسب، واکنش تبدیل W_2C به WC پیشرفت خواهد نمود. همچنین تحقیقات قبلی نشان داده است به دلیل پایداری ترمودینامیکی بیشتر W_2C نسبت به WC در دمای بالاتر [۱۱و۵] و یا کاهش گرافیت به مقدار کمتر از نسبت استوکیومتری [۹] فاز W_2C در محصول نهایی تشکیل و موجب افت خواص مکانیکی [۱۳] خواهد شد.

از جمله روش‌هایی که اخیراً [۸] مورد توجه محققان قرار گرفته است، سنتز WC به روش آلیاژسازی مکانیکی تنگستن و گرافیت عنصری با استفاده از آسیای پرانرژی است. نتایج آزمایش‌ها نشان داده است که عواملی مثل نسبت گلوله به پودر، سرعت چرخش محفظه آسیا، نسبت W:C اولیه و زمان آسیاکاری بر نسبت WC: W_2C به عنوان محصول فرایند تأثیر چشمگیری خواهد داشت. همچنین فرآوری مکانوشیمیایی اکسید تنگستن (WO_3) با آلومینیوم و گرافیت توسط آسیاکاری پرانرژی، از دیگر روش‌هایی است که برای سنتز تنگستن کاربید مورد استفاده قرار گرفته است [۹و۲]. گزارش شده است که مقدار آلومینیوم و گرافیت از پارامترهای موثر در این روش می‌باشد. در این فرایند از آلومینیوم فلزی برای احیای WO_3 استفاده می‌شود. تنگستن احیا شده در ادامه با کربن وارد واکنش می‌شود و تنگستن کاربید شکل می‌گیرد. واکنش سرجمع را می‌توان با معادله‌ی (۱) بیان کرد.



احیای آلومینوترمی WO_3 واکنشی گرمازا است و به نظر می‌رسد که گرمای آزاد شده، واکنش کاهش WO_3 به وسیله کربن را نیز که ذاتاً واکنشی گرماگیر است فعال کند. لذا، در نتیجه‌ی آسیاکاری مخلوط WO_3 -Al-C، اکسید تنگستن می‌تواند به وسیله آلومینیوم، و تا حدی کربن، احیاء شود. این دومی البته چندان مطلوب نیست چرا که از مقدار گرافیت لازم برای تشکیل کاربید می‌کاهد. در ضمن، در نمونه‌هایی با مقدار آلومینیوم پایین، گرمای تولید شده از واکنش احیای آلومینوترمی WO_3 به اندازه‌ی نیست که انرژی لازم برای واکنش گرماگیر کاهش WO_3 -C را فراهم کند و به همین دلیل، بخشی از WO_3 موجود در مخلوط به صورت واکنش نکرده باقی می‌ماند. زمان آسیاکاری بسته به نوع آسیای مورد استفاده، نسبت گلوله به پودر و دمای آسیاکاری متفاوت است. اما باید توجه کرد که در زمان‌های آسیاکاری طولانی، میزان آلودگی پودر افزایش یافته و برخی از ناخالصی‌ها ناخواسته وارد مخلوط پودری می‌شوند [۳]. حذف این ناخالصی‌ها از طریق روش‌های مرسوم لیچینگ امری ضروری است. برای مثال گزارش شده است که در صورت استفاده از ظرف و گلوله‌های فولادی زنگ‌نزن، محلول $3HCl.HNO_3$ برای حذف ناخالصی آهن مناسب بوده و در صورت استفاده از ظرف و گلوله‌های زیرکونیایی، حذف ناخالصی‌های ZrO_2 از روش‌های مرسوم انحلال امکان‌پذیر نخواهد بود [۱۰].

روش جایگزین دیگری که در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته، استفاده از انرژی مایکروویو (ریزموج) برای انجام واکنش‌های احیای اکسیدها و سنتز کاربیدها است. در گرمایش مایکروویوی به دلیل قدرت نفوذ مایکروویو و جذب آن توسط

¹ Di-tungsten carbide or tungsten semi-carbide

ماده، گرما از داخل تولید می‌شود و به انتقال حرارت از سطح بستگی ندارد. عمق نفوذ مایکروویو در مواد مختلف متفاوت است و به عوامل مختلفی از جمله خواص دی‌الکتریک و خواص مغناطیسی مواد، فرکانس و توان مایکروویو، دما، خواص هدایتی، اندازه و تراکم مواد بستگی دارد [۴]. نتایج مطالعات قبلی [۵] نشان می‌دهد سنتز WC از طریق گرمایش مایکروویوی مخلوط پودری شامل W و C عنصری در مایکروویوهای خانگی (۸۰۰ W) و تجاری (۳ kW) به مدت زمان کافی امکان‌پذیر است. اگرچه این روش به دلیل قیمت بالای مواد اولیه منجر به تولید محصول گران قیمتی می‌شود.

در این مقاله روش جدیدی برای سنتز تنگستن کاربید مشتمل بر ترکیب دو روش پیش گفته، یعنی فرآوری مکانوشیمیایی مخلوط WO₃-Al-C و گرمایش مایکروویوی مخلوط آسیاکاری شده مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفته و تأثیر مقدار گرافیت، زمان فرایند آسیاکاری و گرمایش مایکروویوی بر نسبت WC:W₂C در محصول مورد مطالعه قرار گرفته است. استفاده از این روش ترکیبی می‌تواند از طولانی شدن عملیات آسیاکاری جلوگیری و به کنترل بهتر واکنش‌های احیاء و سنتز کمک نماید.

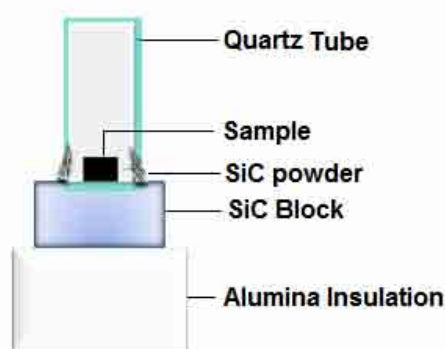
۲- روش تحقیق

عملیات مکانوشیمیایی در آسیای سیاره‌ای با محفظه فولادی به قطر ۵/۵cm و ارتفاع ۷cm، گلوله‌های فولادی، نسبت گلوله به پودر ۱:۲۵ و سرعت چرخش محفظه آسیای ۶۴۰ rpm بر روی ۷ گرم مخلوط اکسید تنگستن، آلومینیوم و گرافیت، با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ به انجام رسید. در مرحله‌ی بعد، پودر حاصل از آسیاکاری برای گرمایش مایکروویوی در قالبی به قطر داخلی ۱۰mm و با فشار ۱/۳۸ MPa (۲۰۰ psi) به شکل قرص‌هایی با چگالی خام ۳ g.cm⁻³ پرس سرد شد. برای گرمایش مایکروویوی نیز از یک دستگاه اجاق مایکروویو خانگی با فرکانس ۲/۴۵ GHz و توان خروجی ۸۵۰W استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه

کد محصول	شرکت سازنده	خلوص	ماده
۲۳۲۷۸۵	ALDRICH (Germany)	+ ٪۹۹	WO ₃
۰۷۰-۰۱۳۲۵	Wako (Japan)	+ ٪۹۹/۵	Al
۰۱۴-۰۱۷۸۵	Wako (Japan)	+ ٪۹۹	Graphite

همچنین به منظور بالا بردن کارایی گرمایش مایکروویوی از یک بلوک کاربید سیلیسیم به ابعاد ۳cm×۳cm×۱cm به عنوان ماده‌ی جاذب انرژی مایکروویو استفاده شد، به ترتیبی که بلوک کاربید سیلیسیم بر روی یک تکیه‌گاه آلومینایی و نمونه بر روی بلوک کاربید سیلیسیم قرار گرفت. برای جلوگیری از اکسید شدن مواد نیز یک لوله‌ی شیشه‌ای ته بسته از جنس کوارتز بر روی نمونه قرار داده شد و اطراف لوله با مقداری پودر کاربید سیلیسیم درزبندی شد. طرحواره این سیستم در شکل ۱ نشان داده شده است. در تمام آزمایش‌ها، حداکثر مقدار گرافیتی که در اثر ترکیب با اکسیژن داخل محفظه‌ی آسیا ممکن بود از دست برود محاسبه و به مخلوط مواد اضافه شد.



شکل ۱- طرحواره سیستم آزمایش

آزمایش‌ها در دو سری مختلف طراحی و اجرا شدند که شرایط آنها در جدول ۲ خلاصه شده است. نسبت مولی اجزای تشکیل دهنده در سری اول (FS)، بر مبنای استوکیومتری واکنش (۱) یعنی با گرافیت سربه‌سر و در سری دوم (SS) با ۵۰٪ گرافیت اضافی انتخاب شد.

جدول ۲- شرایط آزمایش

شماره آزمایش	نسبت مولی مواد $WO_3:Al:C$	زمان آسیاکاری (hr)	زمان گرمایش مایکروویوی (min)
FS1	۱:۲:۱	۲	-
FS2	۱:۲:۱	۳	-
FS3	۱:۲:۱	۴	-
FS4	۱:۲:۱	۲	۵
FS5	۱:۲:۱	۲	۱۰
SS1	۱:۲:۱/۵	۳	-
SS2	۱:۲:۱/۵	۴	-
SS3	۱:۲:۱/۵	۲	۱۰
SS4	۱:۲:۱/۵	۳	۱۰
SS5	۱:۲:۱/۵	۴	۱۰

شناسایی فازی محصول با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس بوسیله دستگاه XRD ساخت شرکت JEOL ژاپن با فرکانس ۳۰ kV، شدت جریان ۲۰ mA، لامپ $Cu\ \alpha$ و طول موج ۰/۱۵۴ nm انجام گرفت. با توجه به اینکه در آنالیز پراش پرتو ایکس، شدت پیک مربوط به یک فاز به مقدار آن فاز در مخلوط بستگی دارد، در این تحقیق نسبت شدت پیک‌های اصلی مربوط به دو فاز WC و W_2C به عنوان معیاری از مقدار نسبی این دو فاز و در نتیجه معیاری از میزان پیشرفت واکنش سنتز در نظر

گرفته شد. این روش گرچه اطلاعات دقیقی در اختیار نمی‌گذارد، اما برای بررسی‌های مقایسه‌ای کیفیت می‌کند [۱۴ و ۱۵]. تحلیل آنالیزهای پراش پرتو ایکس، با استفاده از نرم‌افزار X'Pert Highscore انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سری اول (بدون گرافیت اضافی)

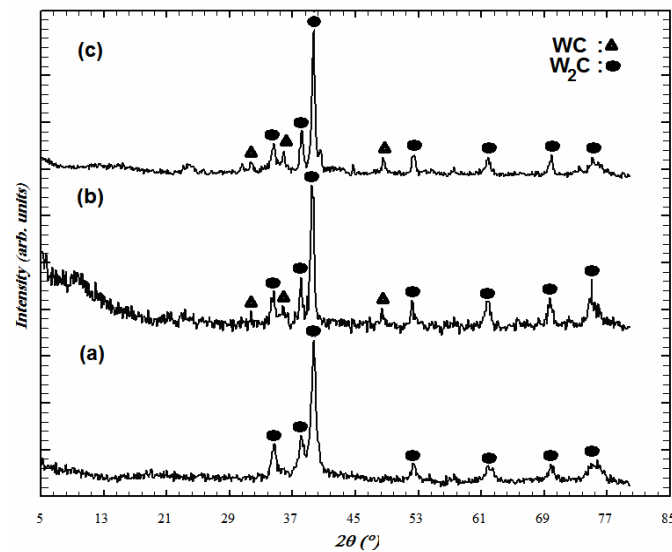
۳-۱-۱- تأثیر زمان آسیاکاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های با مقدار گرافیت سربه‌سر پس از ۲، ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پس از ۲ ساعت آسیاکاری عملاً اثری از پیک‌های اکسید تنگستن و آلومینیوم مشاهده نمی‌گردد و فقط فاز دی‌تنگستن کاربید (W_2C دارای کارت شماره JCPDS 00-035-0776) قابل تشخیص است که نشانه انجام واکنش آلومینوترمی میان اکسید تنگستن و آلومینیوم می‌باشد. عدم وجود پیک‌های مربوط به Al_2O_3 در الگوی XRD را می‌توان به جذب تشعشعات Al_2O_3 توسط W_2C نسبت داد [۱۰]. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۳ ساعت، علاوه بر ترکیب W_2C ، مقدار کمی تنگستن کاربید (WC دارای کارت شماره JCPDS 00-025-1047) نیز ایجاد شده است. با افزایش بیشتر زمان آسیاکاری تا ۴ ساعت، انرژی لازم برای تبدیل W_2C به WC به مقدار بیشتری فراهم شده و مقدار WC افزایش نشان می‌دهد. برای درک بهتر روند تغییرات کمی فازهای کاربیدی، برآوردی از نسبت WC: W_2C به ترتیبی که در بخش قبل توضیح داده شد، در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، نسبت WC: W_2C پس از ۴ ساعت آسیاکاری تقریباً ۲ برابر این نسبت پس از ۳ ساعت آسیاکاری است.

جدول ۳- نتایج مربوط به شکل‌گیری کاربیدهای تنگستن در آزمایش‌های سری اول

Sample No.	Milling time (hr)	MW heating time (min)	WC: W_2C
FS1	۲	-	۰
FS2	۳	-	۰/۰۸
FS3	۴	-	۰/۱۵
FS4	۲	۵	۰/۰۴
FS5	۲	۱۰	۰/۷۳

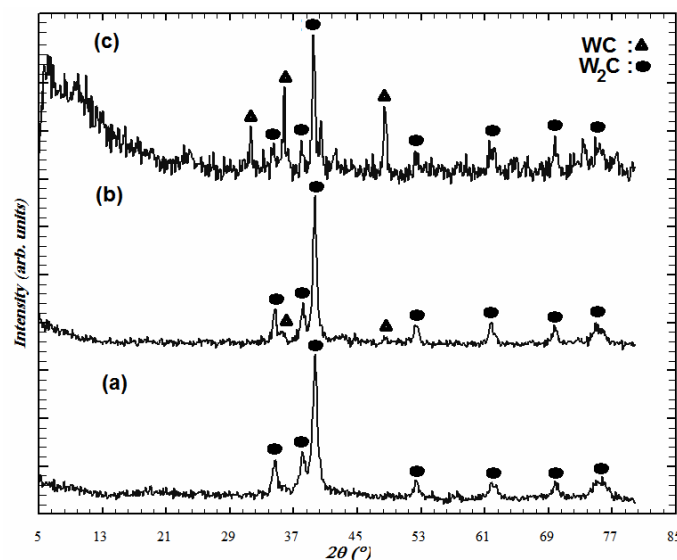
ترکیب WC نه به صورت یک محلول جامد میانی، بلکه به شکل یک ترکیب با نسبت استوکیومتری مساوی از تنگستن و گرافیت است. بنابراین در فرایند کربوره کردن تنگستن، ابتدا فاز W_2C که با مقادیر پائین‌تر گرافیت می‌تواند شکل بگیرد ایجاد خواهد شد و در مرحله‌ی بعد، با ادامه‌ی نفوذ گرافیت، تبدیل W_2C به WC صورت خواهد پذیرفت. در نتیجه با افزایش زمان آسیاکاری، انرژی لازم برای واکنش گرافیت باقیمانده با W_2C فراهم شده و با افزایش WC از مقدار W_2C کاسته می‌شود.



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی گرافیت استوکیومتری پس از آسیاکاری به مدت (a) ۲ ساعت، (b) ۳ ساعت، و (c) ۴ ساعت.

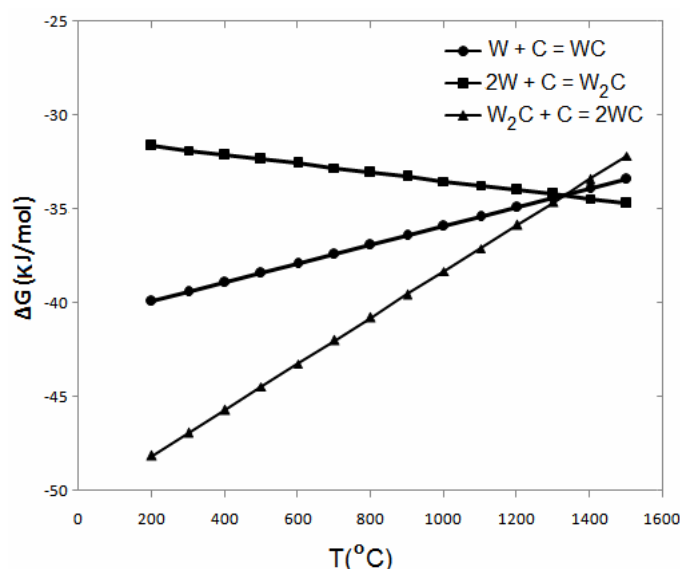
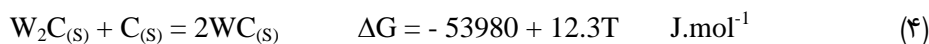
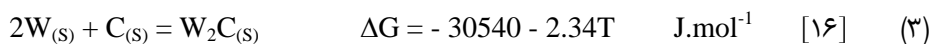
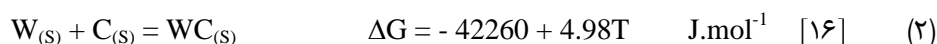
۳-۱-۲- تأثیر گرمایش میکروویوی

الگوهای XRD نمونه‌های حاصل از آزمایش سری اول با ۲ ساعت آسیاکاری و زمان‌های مختلف گرمایش میکروویوی در شکل ۳ نشان داده شده است. محصول فرایند آسیاکاری، همانطور که پیشتر گفته شد، W_2C است. اما با اعمال انرژی میکروویو به مدت ۵ دقیقه بر روی نمونه‌ی آسیا شده، مقدار بسیار کمی WC نیز تشکیل می‌شود. با افزایش زمان میکروویو تا ۱۰ دقیقه، از مقدار W_2C کاسته و به مقدار WC افزوده می‌شود به طوری که مطابق جدول ۳، نسبت WC: W_2C پس از ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی به حدود ۱۸ برابر این نسبت پس از ۵ دقیقه گرمایش میکروویوی بالغ شده است.



شکل ۳- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی گرافیت استوکیومتری پس از آسیاکاری به مدت ۲ ساعت و (a) بدون گرمایش میکروویوی، (b) ۵ دقیقه گرمایش میکروویوی، و (c) ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی.

مطابق گزارش‌های قبلی [۹، ۸، ۱۱] از نظر ترمودینامیکی تمایل برای تشکیل W_2C در دمای بالاتر بیشتر از WC بوده و در صورت تأمین انرژی لازم برای واکنش W_2C با گرافیت، مطابق واکنش (۴)، WC از طریق مکانیسم دو مرحله‌ای تشکیل خواهد شد. شکل ۴ پایداری نسبی فازهای WC و W_2C را با تغییر دما نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که لحاظ ترمودینامیکی، در دماهای پایین‌تر و در صورت تأمین انرژی لازم، تشکیل WC از طریق مکانیسم مستقیم، مطابق واکنش (۲)، انجام شده و فاز میانی W_2C تشکیل نخواهد شد. ولی نتایج تجربی محققین نشان می‌دهد، معمولاً فاز میانی W_2C نیز تشکیل می‌شود که این امر می‌تواند نشان‌دهنده برتری سینتیکی واکنش‌های (۳) و (۴) بر واکنش (۲) باشد. گرمایش مایکروویوی، انرژی لازم برای انجام واکنش (۴) را فراهم کرده و W_2C می‌تواند در واکنش با گرافیت باقیمانده به WC تبدیل شود.

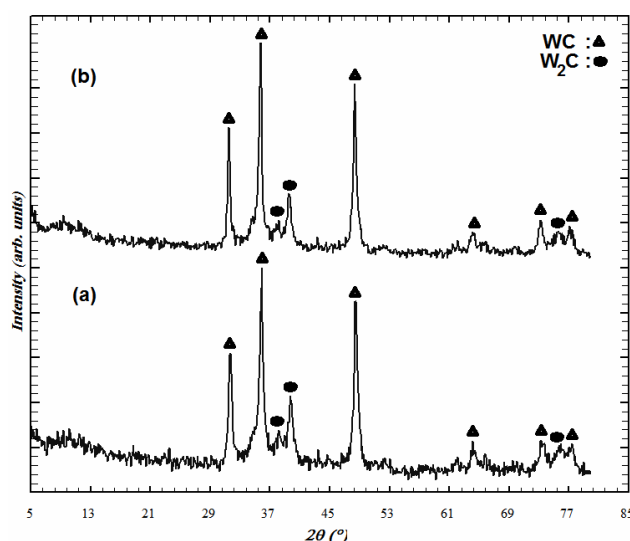


شکل ۴- تغییر انرژی آزاد گیبس تشکیل WC و W_2C با تغییر دما

۳-۲- سری دوم (با گرافیت اضافی)

۳-۲-۱- تأثیر زمان آسیاکاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی ۵۰٪ گرافیت اضافی پس از ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری در شکل ۵ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که پس از ۳ ساعت آسیاکاری، فاز WC به مقدار زیاد و فاز W_2C به مقدار کم شکل گرفته است و مطابق جدول ۴، افزایش زمان آسیاکاری تا ۴ ساعت نسبت $WC:W_2C$ را حدود ۳۰٪ افزایش می‌دهد.



شکل ۵- آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی ۵۰٪ گرافیت اضافی پس از آسیاکاری به مدت (a) ۳ ساعت، و (b) ۴ ساعت.

جدول ۴- نتایج مربوط به شکل‌گیری کاربیدهای تنگستن در آزمایش‌های سری دوم

Sample No.	Milling time(hr)	MW heating time (min)	WC:W ₂ C
SS1	۳	-	۳/۵
SS2	۴	-	۴/۷
SS3	۲	۱۰	۲/۶
SS4	۳	۱۰	۴/۴
SS5	۴	۱۰	۱۷/۸

همانطور که در مقدمه اشاره شد، در کنار احیای آلومینوترمی، گرافیت نیز در واکنش احیای WO_3 مشارکت می‌نماید. با انجام احیای کربوترمی، گرافیت کافی برای واکنش با W و تشکیل WC وجود نخواهد داشت. در نتیجه محصول واکنش به مقدار گرافیت مخلوط اولیه نیز بستگی خواهد داشت.

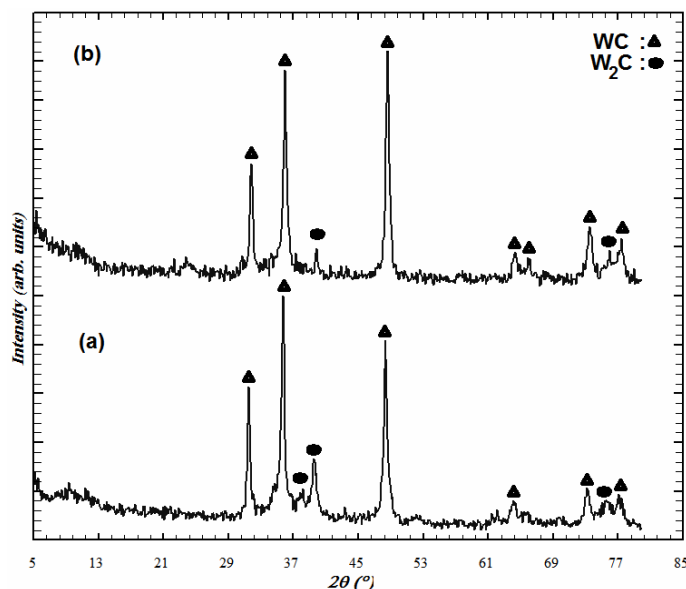
با افزایش مقدار گرافیت در مخلوط اولیه، بخشی از گرمای آزاد شده از واکنش آلومینوترمی، توسط گرافیت جذب شده و دمای کل سیستم کاهش می‌یابد. در نتیجه با توجه به پایداری ترمودینامیکی بیشتر WC نسبت به W_2C در دمای پایین‌تر [۱۲]، تمایل به تشکیل WC بیشتر شده و مقدار WC افزایش می‌یابد. این موضوع در تأیید نتایج تحقیق سکاکی و همکاران [۱۱] در مورد فرآوری مکانوشیمیایی مخلوط حاوی تنگستن تری‌اکسید، آلومینیوم و گرافیت است که افزایش مقدار گرافیت در مخلوط اولیه، گرافیت کافی برای واکنش با W را در اختیار می‌گذارد و موجب افزایش مقدار WC می‌شود.

از طرفی مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های آسیاکاری شده در شکل‌های ۲ و ۵ نشان می‌دهد با افزایش مقدار گرافیت احتمال برخورد ذرات گرافیت با تنگستن و نفوذ متقابل این دو در یکدیگر در ضمن آسیاکاری افزایش می‌یابد و واکنش تشکیل W_2C و

سپس تبدیل آن به WC با شدت بیشتری انجام می‌شود، به نحوی که پس از آسیاکاری مقدار WC از W_2C فزونی می‌گیرد. همچنین با افزایش زمان آسیاکاری اولاً واکنش تشکیل W_2C و ثانیاً واکنش بین W_2C و گرافیت باقیمانده و تشکیل WC به مقدار بیشتری پیشرفت می‌نماید.

۳-۲-۲- تأثیر گرمایش میکروویوی

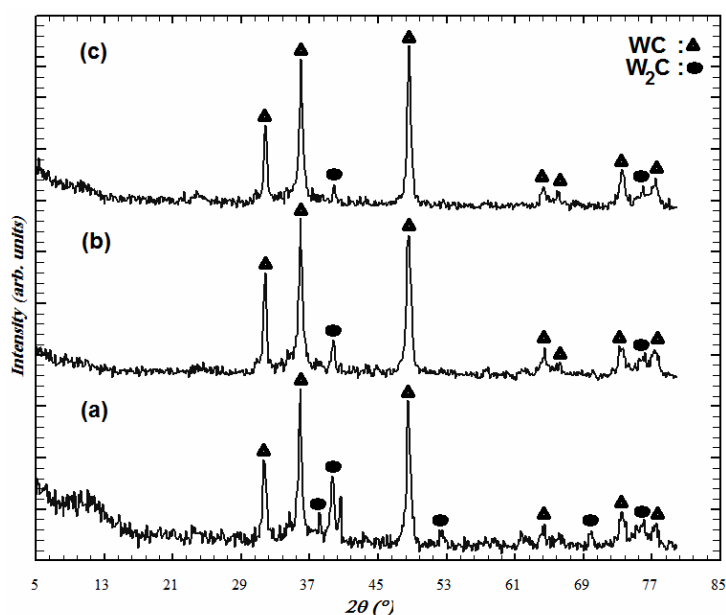
شکل ۶ الگوهای XRD نمونه‌های ۴ ساعت آسیاکاری شده قبل از گرمایش میکروویوی و پس از ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود با گرمایش میکروویوی به مدت ۱۰ دقیقه، از شدت پیک‌های W_2C کاسته و بر شدت پیک‌های WC افزوده شده است به طوری که نسبت $WC:W_2C$ به حدود ۴ برابر افزایش یافته و به ۱۷/۸ می‌رسد. به دلیل قابلیت بسیار خوب گرافیت در جذب انرژی میکروویو، افزایش گرافیت به مقادیر بیشتر از نسبت استوکیومتری آهنک گرمایش مخلوط را افزایش می‌دهد. در نتیجه، اگرچه به لحاظ ترمودینامیکی W_2C در دمای بالاتر پایدارتر از WC است ولی شرایط سینتیکی برای تشکیل محصول میانی، یعنی W_2C کمتر فراهم شده و احتمال شکل‌گیری WC در همان زمان‌های اولیه‌ی گرمایش افزایش می‌یابد.



شکل ۶- آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های با ۵۰٪ گرافیت اضافی آسیاکاری شده به مدت ۴ ساعت و (a) بدون گرمایش میکروویوی، و (b) ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی.

از طرفی با اعمال انرژی میکروویو به مدت ۱۰ دقیقه، انرژی لازم برای انجام واکنش W_2C با گرافیت باقیمانده و شکل‌گیری WC فراهم شده و این واکنش ادامه پیدا می‌کند. به گفته والانس [۵] در فرایند سنتز میکروویوی گرافیت اضافی به صورت آمورف در ترکیب باقی خواهد ماند و یا اکسید (CO/CO_2) خواهد شد.

مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های با ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی پس از ۲، ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری در شکل ۷ نشان داده شده است. در اینجا نیز با افزایش زمان آسیاکاری از مقدار W_2C کاسته و بر مقدار WC افزوده شده است به نحوی که نسبت $WC:W_2C$ برای ۲، ۳ و ۴ ساعت آسیاکاری به ترتیب حدود ۲/۶، ۴/۴ و ۱۷/۸ است.



شکل ۷- آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی ۵۰٪ گرافیت اضافی پس از ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی و آسیاکاری به مدت (a) ۲ ساعت، (b) ۳ ساعت، و (c) ۴ ساعت.

۴- نتیجه‌گیری

- در این پژوهش با به‌کارگیری یک روش ترکیبی ساده و مؤثر، شامل احیای مکانوشیمیایی پودر اکسید تنگستن با آلومینیوم و گرافیت و متعاقب آن گرمایش میکروویوی محصول آسیا شده، کامپوزیت کاربید تنگستن-آلومینا با نسبت‌های مختلفی از WC و W₂C تولید شد.
- با افزایش زمان آسیاکاری، انرژی لازم برای واکنش گرافیت باقیمانده با W₂C فراهم شده و با افزایش WC از مقدار W₂C کاسته می‌شود.
 - گرمایش میکروویوی، انرژی لازم برای تشکیل WC را فراهم کرده و W₂C می‌تواند در واکنش با گرافیت باقیمانده به WC تبدیل شود.
 - استفاده از ۵۰٪ گرافیت بیشتر از استوکیومتری از طریق دو مکانیزم موجب پیشرفت واکنش تشکیل WC می‌شود.
 - افزایش مقدار گرافیت موجب افزایش آهنگ گرمایش مخلوط شده و با به تاخیر انداختن تشکیل W₂C به لحاظ سینتیکی، شرایط برای تشکیل WC بهبود می‌یابد.
 - افزایش مقدار گرافیت در مرحله آسیاکاری، با جبران مقدار گرافیتی که به صورت CO/CO₂ از مخلوط خارج شده احتمال تشکیل WC را افزایش می‌دهد.
 - به منظور دستیابی به حداکثر نسبت WC:W₂C با شرایط این تحقیق، می‌توان از ۴ ساعت آسیاکاری و ۱۰ دقیقه گرمایش میکروویوی مخلوط اکسید تنگستن (WO₃)، آلومینیوم و گرافیت استفاده کرد.

- [1] H. O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publications, Westwood, 1996.
- [2] M. Sakaki, M. Sh. Bafghi, J. Vahdati Khaki, Q. Zhang, J. Kano and F. Saito, "Effect of the Aluminum Content on the Behavior of Mechanochemical Reactions in the WO_3 -C-Al System", Journal of Alloys and Compounds, 480, 2009, 824-829.
- [3] N. A. Hassine, J. G. P. Binner and T. E. Cross, "Synthesis of Refractory Metal Carbide Powders via Microwave Carbothermal Reduction", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 13, 1995, 353-358.
- [4] M. Gupta, W. W. Leong, Eugene, Microwaves and Metals, John Wiley & Sons, Singapore, 2007.
- [5] S. Vallance, Microwave synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides, Ph.D. Thesis, University of Nottingham, 2009.
- [6] A. M. Lykov and A. L. Suris, "Obtaining of Plasma Powders of Titanium and Tungsten Carbides and Their Composites", in Advances in Condensed Matter and Materials Research, Vol. 3, edited by Francois Gerard, Nova Science Publishers, 2002, 215-220.
- [7] S. R. Vallance, S. Kingman, D. H. Gregory, "Ultrarapid Materials Processing: Synthesis of Tungsten Carbide on Subminute Timescales," Advanced Materials, 19, 2007, 138-142.
- [8] S. Bolokang, C. Banganayi, M. Phasha, "Effect of C and milling parameters on the synthesis of WC powders by mechanical alloying," International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 28, 2010, 211-216.
- [9] M. Sakaki, M. Sh. Bafghi, J. Vahdati Khaki, Q. Zhang, F. Saito, "Control of carbon loss during synthesis of WC powder through ball milling of WO_3 -C-2Al mixture," Journal of Alloys and Compounds, 486, 2009, 486-491.
- [10] M. Zakeri, M. R. Rahimipour, "Effect of cup and ball types on alumina-tungsten carbide nanocomposite powder synthesized by mechanical alloying," Advanced Powder Technology, 23, 2012, 31-34.
- [11] M. Sakaki, M. Sh. Bafghi, J. Vahdati Khaki, Q. Zhang, F. Saito, "Conversion of W_2C to WC Phase During Mechano-Chemical Synthesis of Nano-Size WC- Al_2O_3 Powder using WO_3 -2Al-(1+X)C Mixtures," Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 36, 2013, 116-121.
- [12] M. Razavi, M. R. Rahimipour, R. Yazdani-Rad, "A Novel Technique for Production of Nano-Crystalline Mono Tungsten Carbide Single Phase via Mechanical Alloying," Journal of Alloys and Compounds, 509, 2011, 6683-6688.
- [13] B. Q. Han, J. L. Xu, N. Li, "Formation of Al_2O_3 -WC Powders from Al- WO_3 -C Mixtures," Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C), 115, 2006, NO. 4, 189-194.
- [۱۴] گلستانی فرد، ف، بهرهور، م. ع، صلاحی، ا، "روش‌های شناسایی و آنالیز مواد"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۸۳
- [15] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956.
- [16] X. Li, L. Jian, "Study on the Effect of Value of the Current on Synthesis of W-C-Co Composites under an Electric Field," Computer Science and Information Technology (ICCSIT), 2010 3rd IEEE International Conference on Vol. 6, 616-619.

