

# علم و هندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۱، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۴۰۱

## سنتر پودر سرمت WC-8Co در سیستم WO<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C به روش احیای کربوترومیک جامد به صورت درجا و تحت اتمسفر هیدروژن: (آنالیز فازی، ریزساختاری و ترمودینامیکی)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

افشین امیری مقدم<sup>۱\*</sup>، سید رضا شجاع رضوی<sup>۲</sup>، حسن عباسزاده<sup>۳</sup>، حامد نادری<sup>۴</sup><sup>۱</sup> دکترا، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران<sup>۲</sup> استاد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران<sup>۳</sup> کارشناسی ارشد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران<sup>۴</sup> دکترا، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

\* afshin\_amiri70@yahoo.com

## چکیده:

سرمتهای WC-Co جزو مواد پیشرفتنه‌ی مهندسی با خواص ویژه هستند. هدف از این تحقیق تعیین مقادیر بهینه کربن در مواد اولیه و تولید صنعتی پودر سرمت WC-8Co از اکسیدهای فلزی WO<sub>3</sub> و کربن فعال به روش احیای کربوترومیک جامد به صورت درجا و تحت اتمسفر گاز هیدروژن است. چالش اصلی در این حالت، شکل‌گیری ناقص کاربید تنگستن و باقی ماندن تنگستن به صورت آزاد در مخلوط مواد است. مواد اولیه در نسبت مختلف با مقادیر متفاوت از کربن فعال به عنوان متغیر اصلی، در یک میکسر به مدت ۳ ساعت همگرسازی شدند. سپس نمونه‌های پودری مورد عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰°C، به مدت زمان نگهداری ۳ ساعت، سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  و تحت اتمسفر هیدروژن با فشار ۱ اتمسفر قرار گرفتند. طبق نتایج مطالعات فازی و آنالیز عنصری اشعه ایکس و بررسی‌های ریزساختاری میکروسکوپ الکترونی نمونه با ترکیب (۱۰/۹۰٪ WO<sub>3</sub> و ۵٪/۶٪ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ۱ گرم و ۰/۹۰٪ گرم ۵۷/۶٪ C بهترین شرایط را از نظر فازهای به دست آمده نشان می‌دهد. نتایج حاصل از تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی، شکل‌گیری کاربید تنگستن و کبالت در کنار یکدیگر را نشان می‌دهد و میانگین عدد اندازه‌ی ذرات کامپوزیتی در این حالت حدوداً ۱۰۰ میکرون می‌باشد.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ اردیبهشت ۱۴۰۱

پذیرش: ۱۵ شهریور ۱۴۰۱

صفحه ۴۱ تا صفحه ۵۴

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شایپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شایپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

## کلیدواژه:

سرمت WC-Co، احیای

در جای کربوترومیک، آنالیز فازی،

آنالیز ریزساختاری، آنالیز

ترمودینامیکی.

20.1001.1.23222352.1401.11.0.14.4

کد DOR

کاربید تنگستن دارای نقطه‌ی ذوب ۳۸۰°C و چگالی

۱ - مقدمه



فازهای زمینه و استحکامدهنده کامپوزیت شکل می‌گیرند. با مروری بر منابع می‌توان دریافت در این فرآیند پارامترهای زیادی تاثیرگذار هستند که می‌توان به نسبت مواد اولیه (اکسیدهای تنگستن و کبالت و ماده احیاکننده) [۱۲]، اندازه ذرات مواد اولیه و مدت زمان آسیاکاری [۱۳]، زمان فرآیند احیا [۱۴]، دما و اتمسفر عملیات حرارتی [۱۵]، میزان تراکم مخلوط اولیه، نوع و مقدار ماده احیا کننده [۱۶] اشاره نمود. از مزایای روش درجای احیای کربوترمیک جامد نسبت به سایر روش‌های سنتز می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۱۷-۱۹]: ۱- پودرهایی که با این روش تولید می‌شوند قابلیت تراکم‌پذیری زیادی دارند که این به دلیل خلل و فرج زیاد در پودر تولیدی است. ۲- برای تولید کامپوزیتها بیکه ذوب کردن جزء فلزی در مقیاس صنعتی مشکل است روش کارآمدی محسوب می‌شود. ۳- در این روش، کنترل عواملی مانند دما، اتمسفر محیط و ترکیب شیمیایی به آسانی صورت می‌گیرد. ۴- امکان تولید پودرهای کامپوزیتی در حد نانو هم در این حالت وجود دارد. ۵- کاهش آلوگیها و خطرات زیستمحیطی. ۶- توزیع بهتر و یکنواخت ذرات که منجر به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی می‌شود. ۷- تمیز بودن فصل مشترک بین فاز نرم و فاز سخت که سبب بهبود استحکام فصل مشترک می‌گردد. ۸- پایداری ترمودینامیکی در دماهای بالاتر [۹]-[۱۰] مقرن به صرفه بودن. عیب اصلی روش درجای احیای کربوترمیک زمان بر بودن انجام فرآیند به دلیل نفوذی بودن واکنش‌های احیا و نیاز به انرژی اکتیواسیون حرارتی بالا برای فعال شدن مواد اکسیدی اولیه می‌باشد. همواره مقدار کربن وارد شده در عمل با مقدار محاسبات

$15/\text{cm}^3$  است [۱]. کاربیدهای تنگستن در سه گروه  $\text{W}_5\text{C}_3$  و  $\text{W}_2\text{C}$  و  $\text{WC}$  می‌باشند، که  $\text{WC}$  پایدارتر از دو ترکیب دیگر بوده و اهمیت بیشتری دارد [۲]. از طرفی کبالت نقطه‌ی ذوب  $1495^\circ\text{C}$  و چگالی  $8/\text{cm}^3$  را دارد [۳]. کاربیدهای سمنتی شامل یک فاز سخت مثلاً  $\text{WC}$  و فاز چسب مانند  $\text{Co}$  هستند. بخش اصلی سازنده‌ی آن‌ها کاربید تنگستن است که سختی و مقاومت به سایش کامپوزیت و بخش دیگر یعنی کبالت، چقرمگی و کنار هم گذاشتن ذرات کاربید تنگستن را تامین می‌کند [۵-۶].

این کامپوزیت، سهم عمده‌ای در گروه آلیاژهای خیلی سخت<sup>۱</sup>، دیرگذار و مقاوم به سایش (سختی  $80-90$  راکول) دارد. از جمله کاربیدهای این کامپوزیت می‌توان به ابزارهای برش با قابلیت برش با سرعت زیاد، دریل کاری، ماشین کاری، حفاری، ابزار و قالب برای شکل‌دهی فلزات، حدیدهای کشش سیم و مفتول، قالب‌های ساخت قطعات سرامیکی و کامپوزیتی در فرآیند متالورژی پودر، صنایع هواضما، ساخت تیغه‌های توربین، تولید گلوله‌های آسیا، و نازل‌های سند بلاست اشاره نمود [۸-۶].

از انواع روش‌های ساخت کامپوزیت  $\text{WC-Co}$  می‌توان به فرآیند متالورژی پودر (استفاده از مخلوط پودرهای  $\text{Co}$  و  $\text{WC}$  به طور مستقیم و جداگانه)، کربنیزه کردن تنگستن در حضور کبالت به روش درجا، احیای کربوترمیک بر روی مخلوط کربن و اکسیدهای تنگستن و کبالت، آلیاژسازی مکانیکی، استفاده از قوس پلاسمما، سنتز شیمیایی و روش‌های شیمی تراش اشاره نمود [۱۱-۹].

در فرآیند احیای کربوترمیک جامد به واسطه احیا با کربن،

<sup>2</sup>In-Situ

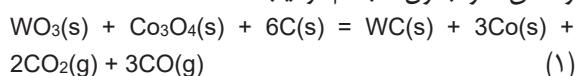
<sup>1</sup> Hard metal



هیدروژن استفاده شد به این امید که یکی مقرون به صرفه بودن (احیای کربوترمیک جامد) و دیگری کیفیت (کوره‌ی تحت اتمسفر هیدروژن) محصول پودری نهایی را به ارمنان آورند (بهبود شرایط واکنش‌های احیا و کنترل اتمسفر کوره به منظور جلوگیری از اکسیداسیون مجدد محصولات). مقدار دقیق کربن لازم در مواد اولیه برای سنتز WC-8Co برای اولین بار مورد بحث و آزمایش‌های تجربی قرار گرفت و در نهایت این مقدار بهینه کربن به دست آمد. با استفاده از نرم افزار HSC تحلیل و پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی انجام شد تا احتمال انجام واکنش‌ها برای اولین بار در سرمت WC-8Co به دقت بررسی شود و نمودارهای الینگهام رسم شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از پودرهای اکسید تنگستن ( $WO_3$ )، اکسید کبالت ( $Co_3O_4$ ) و کربن فعال (C) به عنوان مواد اولیه استفاده شد که برخی از خواص آن‌ها در جدول ۱ مشاهده می‌شود. مواد اولیه برای تولید پودر سرمت WC-8% Wt. Co مطابق واکنش ۱ و جدول ۲ باهم ترکیب شدند.



در همه‌ی ترکیب‌ها، مواد اولیه در داخل یک میکسر دو سر مخروطی (ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران) به مدت ۳ ساعت و سرعت چرخش ۶۰ دور در دقیقه با نسبت گلوله ۵ فولادی (با قطرهای ۵ mm تا ۵۰) به پودر ۵ به ۱ مورد مخلوط سازی و همگن شدن قرار گرفت و مخلوطهای پودری حاصل شده بعد از عبور از الک با مش ۸۰ در داخل کوره تحت اتمسفر گاز هیدروژن (ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران) تا دمای  $1200^{\circ}C$ ، به مدت ۳ ساعت نگهداری

استوکیومتری مغایر است و رسیدن به ترکیب بهینه برای مقدار کربن در ترکیب مواد اولیه به صورت تجربی و نیاز به انجام تست‌های متعدد و تغییر ترکیب مواد اولیه می‌باشد. روش اصلی که در ایران برای تولید پودر WC-Co در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود روش متالورژی پودر است و کمتر از روش‌های درجا استفاده شده است. در واقع در ایران پودر WC و Co بصورت جداگانه باهم ترکیب می‌شوند ولی در خارج از کشور که کمتر بحث هزینه برای آن‌ها مطرح است از کوره‌های تحت اتمسفر خلا (برای روش جامد و استفاده از مواد اولیه  $Co_3O_4$  و کربن) و یا کوره‌های تحت اتمسفر گازهای احیاکننده  $H_2$  و  $CH_4$  به عنوان منبع کربن، (روش گازی) برای تولید پودر کامپوزیتی WC-Co به روش درجا استفاده می‌شود. بنابر این چالش پیش رو، رسیدن به محصول با کیفیت و مقرون به صرفه بودن روش تولید می‌باشد و از همه مهم‌تر رسیدن به مقدار کربن بهینه در ترکیب مواد اولیه برای شکل‌گیری کامل فاز کاربید تنگستن و نداشتن فاز تنگستن اضافی در پودر سرمت WC-8Co می‌باشد.

لذا در این تحقیق نوآوری‌های کار عبارتند از استفاده از مواد اولیه اکسیدی ارزان قیمت و تجهیزات ساده برای صنعتی کردن روش، به طوری که برای اولین بار پودر سرمت WC-8Co به روش درجا و احیای کربوترمیک جامد تحت اتمسفر گاز هیدروژن در دانشگاه مالک اشتر تهران به تولید صنعتی رسید. برای کاهش زمان آماده‌سازی مواد اولیه که نقش مهمی در صنعتی کردن روش داشت، از یک میکسر صنعتی ساخت دانشگاه مالک اشتر استفاده شد که در هزینه‌ها و زمان، بسیار صرفه‌جویی شد. از ترکیب روش درجای احیای کربوترمیک جامد و استفاده از کوره‌ی تحت اتمسفر



چگونگی توزیع فازها و مطالعات ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۲</sup> و آنالیز عنصری اشعه ای اسکس (EDX)<sup>۳</sup> با مدل VEGA3 TESCAN استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

در رابطه با مقایسه‌ی روش تحقیق در این پژوهش با کارهای آزمایشگاهی قبلى باید گفت که در این روش از ترکیب روش درجای احیای کربوترمیک جامد و روش احیای گازی تحت اتمسفر هیدروژن استفاده شد (هیدروژن به عنوان عامل کمکی برای انجام فرآیند احیا در کنار کربن فعال نقش ایفا می‌کند و علاوه بر این به عنوان لایه‌ی محافظ نیز عمل می‌کند که این موضوع می‌تواند یک انتخاب موثر برای نوع اتمسفر باشد و این موضوع مهم‌ترین نوآوری این تحقیق می‌باشد.) که با اعمال این روش امکان صنعتی شدن کل فرآیند اتفاق افتاد و برای نخستین بار این پودر به صورت موقفیت‌آمیز در دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، به تولید صنعتی رسید.

در آن دما مورد عملیات حرارتی قرار گرفت. لازم به ذکر است که فشار گاز هیدروژن در داخل کوره ۱ اتمسفر و سرعت حرارتدهی برابر  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  در نظر گرفته شد. همچنین از دستگاه مدل GNR-Explorer با خصوصیت (آن دسی، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی آمپر، زمان شمارش ۱ ثانیه، اندازه‌ی گام  $0.04^{\circ}$ ،  $2\theta$  در محدوده‌ی  $0^{\circ}$  تا  $100^{\circ}$  درجه) برای آنالیز فازی از طریق پراش پرتوی ایکس (XRD)<sup>۱</sup> استفاده شد. از نرم‌افزار Xpert high score plus برای آنالیز الگوهای پراش اشعه ایکس و تطابق آن با شماره کارت‌های استاندارد مواد مورد نظر، استفاده شد. در شناسایی فازها در طیف‌های XRD از کارت‌های استاندارد با شماره‌های W (۶۴۸۷-۹۰۰-۹۶) - Co (۱۶۲۵-۹۰۱-۹۶) - WC (۲۲۶۰-۲۱۰-۹۶) - C ( $0.415-0.08-0.0$ )  $\eta \{\text{Co}_3\text{W}_3\text{C} - \text{Co}_6\text{W}_6\text{C}\} (0.596-0.22-0.0)$  استفاده شد.

لازم به ذکر است که از نرم افزار HSC برای محاسبات و پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی استفاده شد [۲۰] و در نهایت برای

جدول ۱- خصوصیات مهم مواد اولیه

شرکت تولید کننده	رنگ	چگالی (gr.cm <sup>-3</sup> )	جرم مولی (gr.mol <sup>-1</sup> )	اندازه‌ی دانه (μm)	خلوص (%)	نقطه‌ی تبخیر (°C)	نقطه‌ی ذوب (°C)	فرمول شیمیایی	مواد
ایران	زرد	۷/۱۶	۲۳۱/۸۴	۴۰۰-۳۰۰	۹۹/۹	۱۷۰۰	۱۴۷۳	$\text{WO}_3$	اکسید تنگستن
ایران	سیاه	۶/۱۱	۲۴۰/۸۰	۴۰۰-۳۰۰	۹۹/۹	۹۰۰	۸۹۵	$\text{Co}_3\text{O}_4$	اکسید کبالت
ایران	سیاه	۰/۴	۱۲	۱۰۰-۲۰۰	۹۹/۹	-۳۶۵۲ ۳۶۹۷	-	C	کربن فعال
ایران	-	-	-	-	۹۹/۹	-	-	$\text{H}_2$	کپسول هیدروژن

<sup>۳</sup> Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

<sup>۱</sup> X Ray Diffraction

<sup>۲</sup> Scanning Electron Microscope



کاملی با شماره کارت استاندارد تنگستن (۹۶-۹۰۰-۶۴۸۷) دارد و در این حالت سیستم با کمبود کربن برای واکنش با تنگستن و تولید کاربید تنگستن روبرو می‌شود. همچنین کبالت با شماره کارت استاندارد (۹۶-۹۰۱-۱۶۲۵) در این حالت وجود دارد. لازم به ذکر است که در این حالت پیک‌های بسیار ریز فاز ۷ یعنی ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}-\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) با شماره کارت استاندارد (۹۶-۰۲۲-۰۵۹۶) نیز وجود دارند که قابل صرف نظر کردن است و مقادیر آن بسیار جزئی است. برای حذف تنگستن آزاد در این شرایط و واکنش کامل آن با کربن، مقدار کربن مطابق واکنش استوکیومتری ۱، ۲۰ درصد کربن اضافی نسبت به مقدار استوکیومتری در نظر گرفته شد (نمونه‌ی ۲) و کلیه فرآیندهای ترکیب کردن و عملیات حرارتی عیناً تکرار شد (تنها متغیر مقدار کربن است).

نتایج آنالیز اشعه‌ی ایکس در این حالت در شکل ۱ ب آورده شده است که با وجود بهبود شرایط تولید کاربید تنگستن هنوز حضور مقدار کمی تنگستن در محصول بدست آمده در این حالت را نشان می‌دهد.

نتایج بررسی مروری بر منابع نشان داد که آسیاکاری مواد اولیه حتی در زمان‌های طولانی‌تر از ۲۰ ساعت و شدت آسیاکاری بالاتر، ترکیب مواد اولیه را به صورت دست نخوردہ باقی می‌گذارد و تنها باعث فعال‌سازی مکانیکی و کاهش انرژی اکتیواسیون برای انجام واکنش‌های احیا می‌شود [۶]. با توجه به نتایج قبلی در یکی از کارهای پژوهشی نویسنده‌ی اول این مقاله [۶]، سیکل عملیات حرارتی (۳ ساعت نگهداری در دمای ۱۲۰۰°C) در کلیه‌ی مراحل تولید ثابت در نظر گرفته شد و تنها متغیر در این تحقیق یعنی مقدار کربن در ترکیب مواد اولیه، مورد بحث و بررسی آنالیزهای فازی و زیرساختاری قرار گرفت تا ترکیب بهینه حاصل شد. شکل ۱ الف نتایج XRD برای تولید Co ۸ % Wt. WC-8 طبق شرایط استوکیومتری واکنش ۱ و نمونه‌ی ۱ در جدول ۲ را نشان می‌دهد.

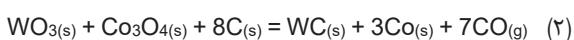
نتایج بررسی‌های فازی نشان داد، در شرایطی که مقدار کربن برای تولید کاربید تنگستن مطابق محاسبات استوکیومتری واکنش ۱ باشد و هیچ مقدار کربن اضافی در سیستم وجود نداشته باشد، فاز اصلی تنگستن شکل می‌گیرد که تطابق

جدول ۲- ترکیب مواد اولیه برای تولید ۱۰۰ گرم پودر سرمت WC-8 % Wt. Co

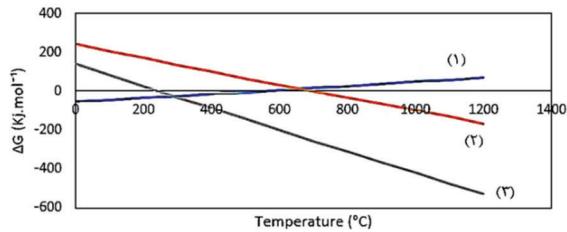
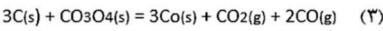
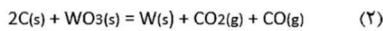
شماره‌ی نمونه	Mقدار $\text{WO}_3$ استوکیومتری مطابق واکنش ۱ (گرم)	Mقدار $\text{CO}_3\text{O}_4$ استوکیومتری مطابق واکنش ۱ (گرم)	Mقدار کربن استوکیومتری مطابق واکنش ۱ (گرم)	Mقدار کربن مطابق واکنش ۱ (گرم)	Mقدار کربن اضافی مطابق واکنش ۱ (گرم)	شماره کربن مطابق واکنش ۱
۱	۱۰.۸/۹۰	۱۰/۹۰	۳۳/۸۲	۳۳/۸۲	۰	۳۳/۸۲
۲	۱۰.۸/۹۰	۱۰/۹۰	۳۳/۸۲	۳۳/۸۲	۶/۷۶	۴۰/۵۸
۳	۱۰.۸/۹۰	۱۰/۹۰	۴۵/۰۹	۴۵/۰۹	۹/۰۲	۵۴/۱۱
۴	۱۰.۸/۹۰	۱۰/۹۰	۴۵/۰۹	۴۵/۰۹	۱۳/۵۳	۵۸/۶۲
۵	۱۰.۸/۹۰	۱۰/۹۰	۴۵/۰۹	۴۵/۰۹	۱۸/۰۴	۶۳/۱۳



هیدروژن شکل بگیرد مقدار کربن بیشتری باید در مواد اولیه وارد شود و این تغییر را می‌توان در واکنش استوکیومتری ۲ مشاهده کرد. بنابر این در ادامه افزایش مقدار کربن در مواد اولیه برای نسبت ۳ (جدول ۲) مطابق واکنش استوکیومتری ۲، محاسبه شد و مقدار کربن اضافی مطابق واکنش استوکیومتری ۲ معادل ۲۰ درصد وزنی در نظر گرفته شد و مخلوطسازی و عملیات حرارتی مشابه حالت قبل تکرار شد.

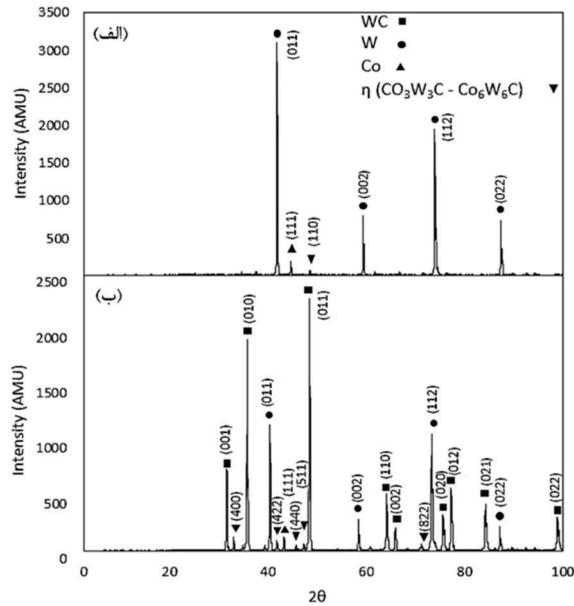


در مورد فرضیه اول که در قسمت بالا در این حالت مطرح شد که آیا احتمال دارد مقداری از کربن فعال قبل از اینکه با اکسید تنگستن ( $\text{WO}_3$ ) و اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) وارد واکنش شود و تنگستن و کبالت را احیا کند، با هیدروژن واکنش داده و به صورت ترکیبات گازی مانند:  $\text{CH}_4$  از سیستم خارج شود؟ برای جواب به این سوال از داده‌ها و بررسی‌های ترمودینامیکی حاصل از نرم افزار HSC کمک گرفته شد که نتایج آن‌ها در نمودارهای الینگهام رسم شد (شکل ۲).



شکل ۲- نمودار الینگهام واکنش‌های کربن با هیدروژن، اکسید تنگستن و اکسید کبالت.

نتایج ترمودینامیکی شکل ۲ نشان می‌دهد که از دمای محیط تا حدود دمای  $300^\circ\text{C}$  به دلیل کمتر بودن انرژی آزاد واکنش کربن با هیدروژن نسبت به واکنش کربن با اکسیدهای



شکل ۱- نتایج XRD برای تولید WC-8 % Wt. Co (الف) طبق شرایط استوکیومتری واکنش ۱ (نمونه ۱)، (ب) طبق شرایط استوکیومتری واکنش ۱ با ۲۰ درصد وزنی کربن اضافی (نمونه ۲).

با بررسی‌های انجام شده در محاسبات استوکیومتری واکنش‌ها و مطالعات ترمودینامیکی در واکنش ۱ مشخص شد که دلیل این کمبود کربن می‌تواند مربوط به دو علت باشد. ۱- مقداری از کربن با گاز هیدروژن موجود در اتمسفر کوره واکنش داده و ترکیباتی از گروه آلkan‌ها و آلکین‌ها مانند:  $\text{C}_2\text{H}_4$ ،  $\text{CH}_4$  و .... را شکل می‌دهد. ۲- چون در محصول واکنش استوکیومتری ۱ گازهای  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  وجود دارند، این احتمال مطرح می‌شود که با توجه به حضور اتمسفر هیدروژن در محیط کوره، مقدار گاز  $\text{CO}$  بیشتر باشد و کربن به صورت ناقص بسوزد. در این شرایط با بیشتر شدن مقدار گاز  $\text{CO}$  در محصولات، مقدار کربن بیشتری در مواد اولیه لازم است. به طوری که اگر در واکنش استوکیومتری ۱ فرض شود که در محصولات، در کنار کاربید تنگستن فقط گاز  $\text{CO}$  در اتمسفر



تولید پودرها و قطعات خاص استفاده می‌شوند که بحث هزینه برای آن‌ها در اولویت دوم و کیفیت اولویت اول است. (استفاده از هیدروژن هزینه‌ی بیشتری از گاز آرگون و موارد مشابه دارد). شاید این فرضیه به ذهن برسد که ممکن است هیدروژن به تنها‌ی عمل احیا را انجام دهد و پس از تشکیل تنگستن فلزی، کربن با تنگستن واکنش دهد و کاربید تنگستن تشکیل شود. بنابر این برای اینکه به این فرضیه پاسخ داده شود واکنش احیای اکسید تنگستن و اکسید کبالت در شرایط واکنش با گاز هیدروژن و واکنش با کربن بصورت جداگانه بررسی شد و نمودارهای الینگهام آن‌ها در شکل‌های ۳ و ۴ به دست آمد. با توجه به شکل ۳ در دماهای بالاتر از ۷۰۰°C واکنش احیای اکسید تنگستن شروع می‌شود و قدرت احیاکنندگی کربن به مرتب بیشتر از هیدروژن است. این موضوع از  $\Delta G$ ‌های منفی‌تر و شیب بیشتر نمودار الینگهام واکنش کربن با اکسید تنگستن در مقایسه با واکنش هیدروژن با اکسید تنگستن دریافت می‌شود. به طور مشابه برای اکسید کبالت نیز همین موضوع وجود دارد (شکل ۴) و قدرت احیاکنندگی کربن در دماهای بالاتر از ۲۵۰°C بیشتر از هیدروژن بوده و کربن به عنوان عامل اصلی احیا است و گاز هیدروژن تا زمانی که کربن در سیستم وجود دارد به عنوان عامل کمکی برای احیا عمل می‌کند. بنابر این فرضیه فوق رد می‌شود.

در این میان سوالی که مطرح می‌شود این است که آیا اتمسفر هیدروژن می‌تواند شرایط انجام احیای کربوترمیک را در کل واکنش بهبود دهد؟

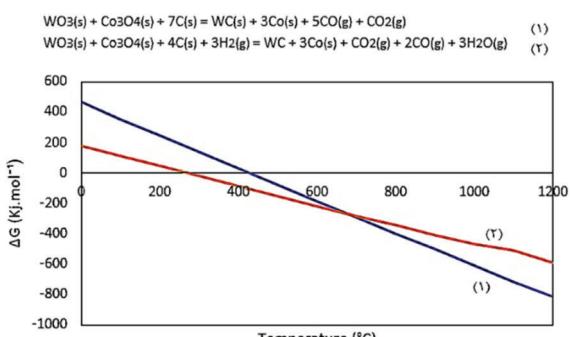
برای جواب دادن به این سوال هم از داده‌های نرم‌افزار ترمودینامیکی HSC استفاده شد تا بتوان نمودارهای الینگهام

تنگستن و کبالت این احتمال وجود دارد که کربن به جای واکنش با اکسید تنگستن و اکسید کبالت با هیدروژن وارد واکنش شود و گاز متان و یا هر هیدروکربن مشابهی را شکل دهد که همین موضوع باعث می‌شود که انجام واکنش‌های احیا و تشکیل کاربید تنگستن با کمبود کربن روبرو شود. بنابر این در این حالت باید مقدار کربن اضافی در مواد اولیه به صورت تجربی انتخاب شود. همچنین می‌توان از شکل ۲ متوجه شد که در حدود دمای ۲۵۰°C احیای کبالت توسط واکشن کربن با اکسید کبالت و در حدود دمای ۷۰۰°C احیای تنگستن توسط واکنش کربن با اکسید تنگستن صورت می‌گیرد. این نتایج تطابق خوبی با مرجع شماره‌ی [۹] دارد و محاسبات ترمودینامیکی در اتمسفر خلا نشان می‌دهد که ابتدا احیای تنگستن و کبالت از  $WO_3$  و  $Co_3O_4$  در محدوده‌ی دمایی ۴۵۰–۸۰۰°C صورت می‌گیرد و سپس شکل‌گیری کاربیدهای تنگستن به ترتیب بصورت فازهای  $W_2C$  و  $WC$  در محدوده‌ی دمایی ۸۰۰–۱۰۵۰°C در محدوده‌ی ۱۰۵۰–۱۴۰۰°C اتفاق می‌افتد.

لازم به ذکر است که استفاده از اتمسفرهای معمولی کوره برای انجام فرآیند احیا مرسوم نیست زیرا اکسیژن موجود در اتمسفر محیط کار احیا را مخدوش می‌کند (البته که با اعمال لایه‌ی محافظ کربن در گذشته انجام می‌شده است). به همین دلیل اتمسفر خلا یا گاز آرگون که عاری از اکسیژن هستند مشکل حضور اکسیژن را ندارند. اما عموماً برای انجام بهتر فرآیند احیا از اتمسفر احیایی استفاده می‌شود یعنی اتمسفری که تمایل داشته باشد با اکسیژن ترکیبات اکسیدی در مواد اولیه واکنش دهد. نتایج نشان داده است که اگر گاز هیدروژن استفاده شده ناخالصی نداشته باشد منجر به تولیدی با بهترین محصول با بهترین کیفیت می‌شود. البته که این روش برای

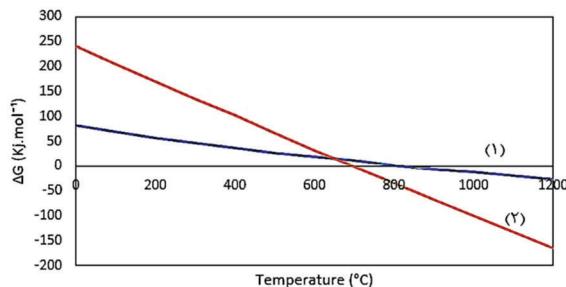
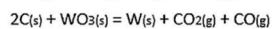
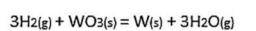


تر منفی است که نشان از بهتر انجام شدن واکنش‌های احیا اکسیدهای کبالت و اکسید تنگستن می‌باشد و در دماهای بالاتر از ۷۰۰°C کربن فعال نقش احیاکنندگی قوی‌تری نسبت به گاز هیدروژن دارد و در دماهای بالاتر واکنش می‌تواند توسط گاز هیدروژن حفاظت شود. همچنین در حضور هیدروژن در طی فرآیند احیا کربوترمیک واکنش‌های احیا زودتر و در دماهای کم‌تری انجام می‌شوند (۲۵۰°C در مقایسه با ۴۵۰°C) که این موضوع نشان می‌دهد که هیدروژن به عنوان یک عامل کاتالیست سرعت انجام واکنش‌های احیا را افزایش می‌دهد و این موضوع می‌تواند به دلیل انجام واکنش‌های کربن و هیدروژن و تولید اتمسفری احیایی از هیدروکربن‌ها باشد. تمام نتایج به دست آمده در فوق تطابق خوبی با مرجع شماره‌ی [۲۱] دارد و نشان می‌دهد که هیدروژن در انجام فرآیند احیا و ستز پودر WC-8Co به عنوان عامل کاتالیست، کمک‌کننده به شرایط احیا و همچنین به عنوان لایه‌ی محافظ از اکسیداسیون مجدد محصولات پودری به خوبی نقش خود را ایفا می‌کند و این یکی از مهم‌ترین نتایج این تحقیق است.

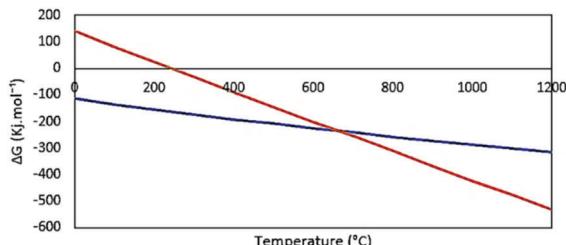
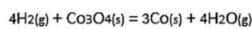


شکل ۳- نمودار اینگهایم واکنش‌های کربن و هیدروژن با اکسید تنگستن.

واکنش‌های مربوطه رسم شود تا با مقایسه‌ی انرژی آزاد در دماهای مختلف تعیین شود انجام کدام واکنش محتمل‌تر است. نکته‌ای که باید در نظر گرفته شود این است که علم ترمودینامیک فقط احتمال انجام واکنش‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهد اما در مورد سرعت انجام واکنش‌ها علم سینتیک تعیین کننده است و مشخص می‌کند کدام واکنش با سرعت بیش‌تری انجام می‌شود.



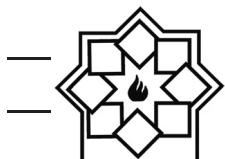
شکل ۴- نمودار اینگهایم واکنش‌های کربن و هیدروژن با اکسید کبالت.



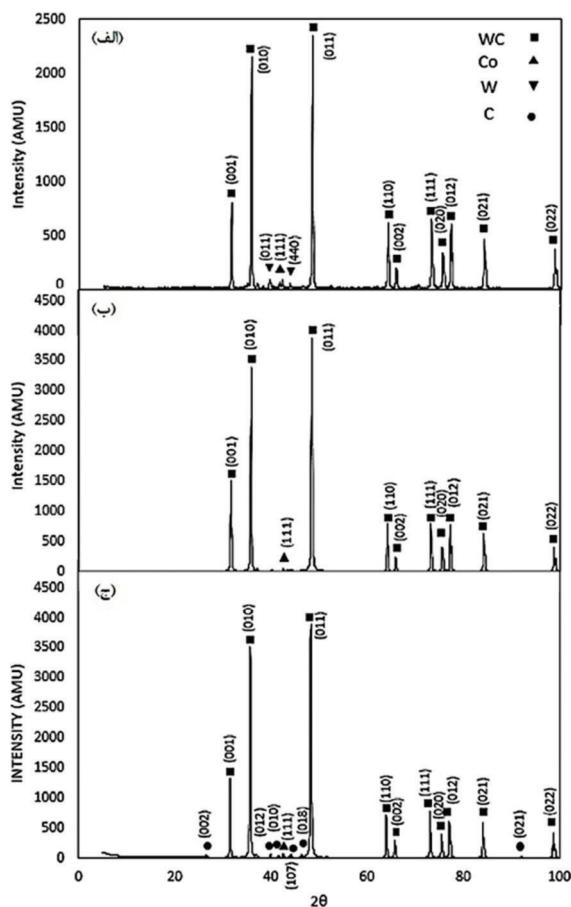
شکل ۵- نمودار اینگهایم برای تعیین نقش اتمسفر هیدروژن در فرآیند احیایی کربوترمیک.

با توجه به نتایج XRD در شکل ۶ و تطابق آن با شماره کارت

همانطور که نتایج ترمودینامیکی در دیاگرام اینگهایم شکل ۵ نشان می‌دهد، واکنش احیا در شرایطی که در کنار کربن فعال به عنوان عامل احیاکننده، هیدروژن نیز اعمال شود از نظر انرژی آزاد گیس، در محدوده‌ی دمایی ۲۵۰°C تا ۷۰۰°C بیش



۲۵، ۴۰، ۴۱، ۴۴، ۴۶ و ۹۳) که به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۰۱۲)، (۰۱۸)، (۰۲۱)، (۰۱۰) می‌باشد و با شماره کارت استاندارد (۰۰۸-۰۰۴۱۵) مربوط به عنصر کربن تطابق دارد.



شکل ۶- نتایج XRD برای تولید WC-8 % Wt. Co (الف) طبق شرایط استوکیومتری واکنش ۲ با ۲۰ درصد وزنی کربن اضافی (نمونه‌ی ۳)، (ب) طبق شرایط استوکیومتری واکنش ۲ با ۳۰ درصد وزنی کربن اضافی (نمونه‌ی ۴) و (ج) طبق شرایط استوکیومتری واکنش ۲ با ۴۰ درصد وزنی کربن اضافی (نمونه‌ی ۵).

نتایج تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۷، آنالیز EDS در شکل ۸ و جدول ۳ نشان می‌دهد که کامپوزیت WC-

های استاندارد، مشاهده می‌شود که در کامپوزیت WC-8Co با افزایش درصد کربن اضافی به ۲۰ درصد وزنی مطابق واکنش ۲، نتایج بسیار مطلوبی به دست آمد (شکل ۶ (الف)) که در مقایسه با حالت‌های قبل، تقریباً فاز تنگستن حذف شده است فقط به صورت خیلی جزئی در زاویه‌ی ۲θ برابر ۴۰ وجود دارد و فاز اکثریت کاربید تنگستن می‌باشد که در کنار مقادیر جزئی کبالت (۸ درصد وزنی) قرار گرفته است. در این شرایط برای حذف مقادیر جزئی تنگستن لازم است کربن فعال را در ترکیب مواد اولیه کمی بیش‌تر در نظر گرفت (۳۰ درصد اضافه‌تر از مقدار استوکیومتری مطابق واکنش استوکیومتری ۲).

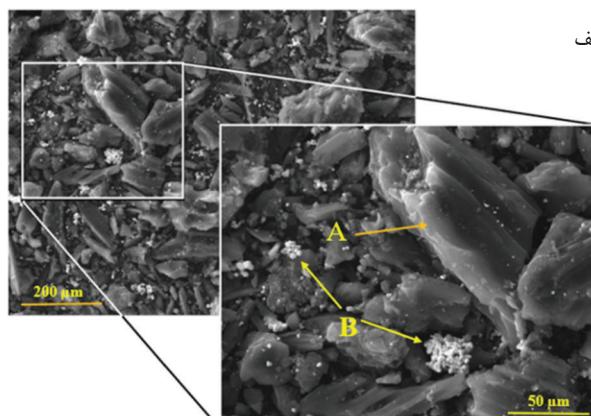
شکل ۶ ب نتایج حاصل از آنالیز فازی اشعه‌ی ایکس برای بهترین نمونه در این حالت را نشان می‌دهد که مطابق آن پودر سرمت WC-8Co به صورت موفقیت‌آمیز به روش درجای احیای کربوترمیک به صورت جامد و تحت اتمسفر گاز هیدروژن شکل گرفته است. در این شرایط فاز اضافی تنگستن به صورت کامل حذف شده و تبدیل به کاربید تنگستن با پایدارترین حالت خود یعنی WC با شماره کارت استاندارد (۰۹۶-۲۱۰-۲۲۶۰) شده است. در نتیجه ترکیب نمونه‌ی ۴ در جدول ۲ بهترین نتیجه را در این شرایط به دست می‌دهد.

برای اثبات این موضوع و اینکه کربن اضافی در حد بهینه وارد شده است، در نمونه‌ی شماره‌ی ۵ با افزایش ۱۰ درصد وزنی کربن اولیه نسبت به نمونه‌ی ۴، کلیه‌ی فرآیندهای آماده سازی و عملیات حرارتی تکرار شد. مطابق نتایج آنالیز XRD شکل ۶ ج، شکل‌گیری کامل WC و Co و اضافه بودن کربن را به صورت پیک‌های بسیار ریز نشان می‌دهد، پیک‌هایی که در الگوی XRD شکل ۶ ب مشاهده نشد (۲θ‌هایی با زاویه‌ی

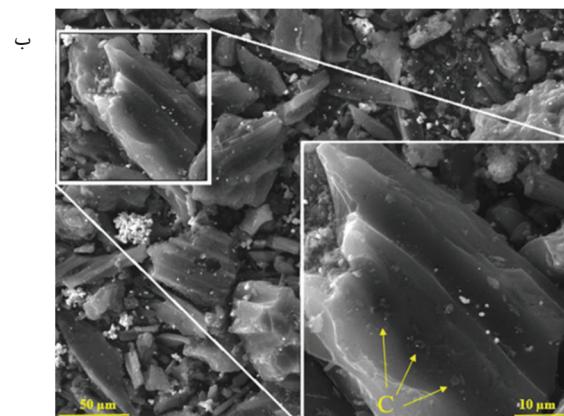


کنار فاز فلزی کبالت به گونه‌ای است که میانگین عدد اندازه‌ی ذرات کامپوزیتی حدوداً برابر ۱۰۰ میکرون است (شکل ۹). در مورد فاز ۷ که خود را بیشتر همراه فاز کبالت نشان می‌دهد و شناسایی و تفکیک کامل آن‌ها از یکدیگر دشوار است باید گفت که در مقادیر کم (کمتر از ۵ درصد وزنی) می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی شود ولی اگر مقدار آن در کامپوزیت زیاد شود برای خواص مکانیکی خطرناک بوده و کاهش شدید چکش‌خواری و چقرمگی را به دنبال دارد [۱۹].

در مورد فاز ۷ که خود را بیشتر همراه فاز کبالت نشان می‌دهد و شناسایی و تفکیک کامل آن‌ها از یکدیگر دشوار است باید گفت که در مقادیر کم (کمتر از ۵ درصد وزنی) می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی شود ولی اگر مقدار آن در کامپوزیت زیاد شود برای خواص مکانیکی خطرناک بوده و کاهش شدید چکش‌خواری و چقرمگی را به دنبال دارد [۱۹].



الف



ب

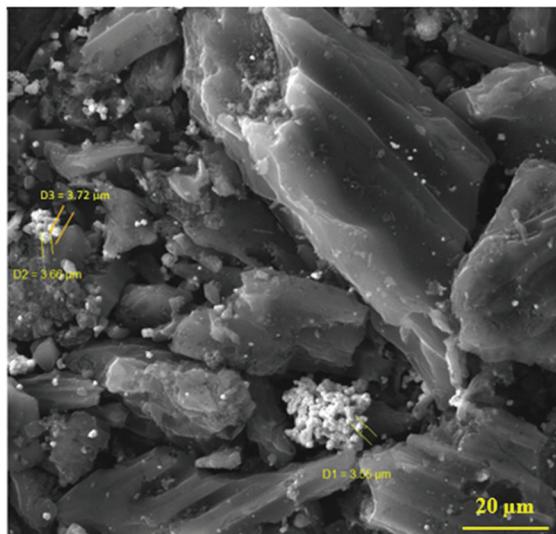
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نقاط (الف) A و (ب) B از نمونه‌ی ۴ با بزرگ نمایی‌های مختلف.

جدول ۳- آنالیز عنصری نقاط A، B و C از نمونه‌ی ۴.

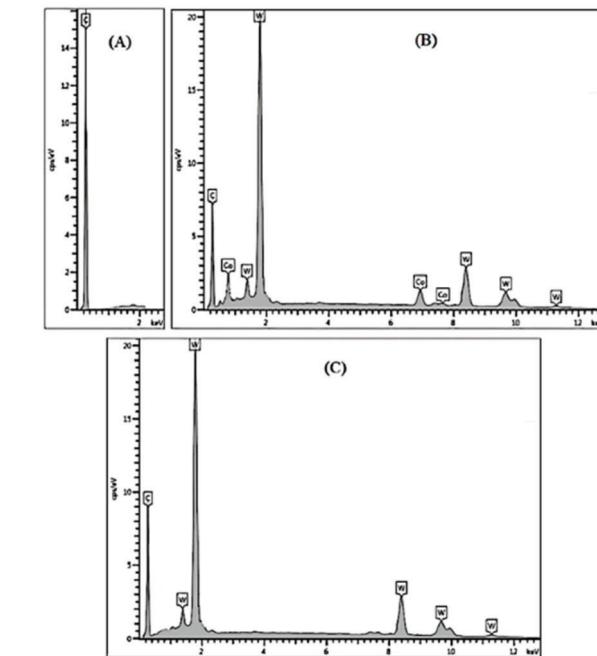
فازهای مرتب	آنالیز (درصد وزنی)	نقاط مورد آنالیز
کربن	۱۰۰ کربن	A
کبالت به شکل فاز ۷	۷۴ تنگستن، ۲۴ کبالت و ۱/۶ کربن	B
تنگستن	۹۴ تنگستن و ۶ کربن	C



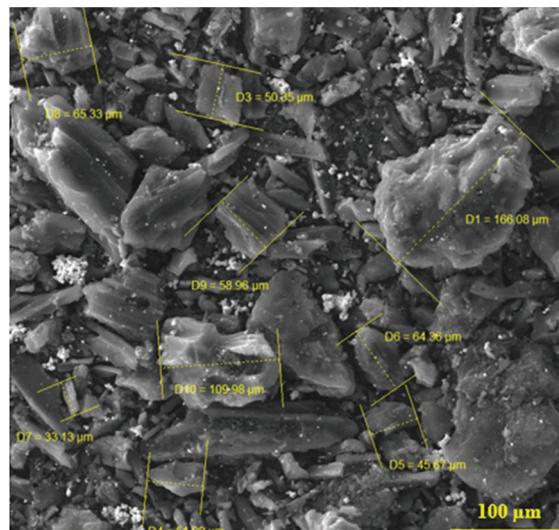
کوچکتر سفید رنگ با اندازه‌ی شعاع میانگین کمتر از ۴ میکرون است که در نهایت آلگوره‌هایی با ابعاد تقریبی ۲۰ میکرون را تشکیل می‌دهد (شکل ۱۰) (مقدار آن‌ها خیلی کم است و در XRD شکل‌های ۶ الف، ب و ج خود را نشان نمی‌دهد. زیرا این فاز در شرایطی که شکل‌گیری کاربید تنگستن کامل نشده است مانند شکل‌های ۱ الف و ب خود را نشان می‌دهد و به عنوان یک فاز میانی و ناپایدار محسوب می‌گردد.).



شکل ۱۰ - دانه‌بندی آلگوره‌های فاز ۶ در کامپوزیت WC-8Co.



شکل ۸ - نتایج EDS از آنالیز نقطه‌ای نمونه‌ی ۳.



شکل ۹ - نحوه توزیع و دانه‌بندی کامپوزیت WC-8Co تولید شده با ترکیب مواد اولیه نمونه‌ی ۴.

روش درجای احیای کربوترمیک جامد به همراه استفاده از کوره‌ی اتمسفر هیدروژن به خوبی شرایط را برای تولید صنعتی پودر سرمت WC-8Co فراهم کرد. انتخاب اتمسفر هیدروژن برای کوره، از دو جهت اثر گذار است. الف) به عنوان عامل کمکی و تسهیل‌کننده در کنار کربن برای احیا عمل می‌کند. ب) به عنوان لایه‌ی محافظت برای جلوگیری از

با دقت در شکل ۱۰ که بزرگنمایی بالاتری از شکل ۹ را نشان می‌دهد به خوبی مشهود است که فاز ۶ از نظر شکل ظاهری در اثر آلگوره شدن و چسبیدن به هم، ذرات کروی

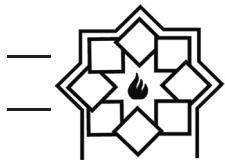


- [4]. D. Jianxin, Z. Hui, W. Ze, L. Yansongand Z. Jun, "Friction and wear behaviors of WC/Co cemented carbide tool materials with different WC grain sizes at temperatures up to 6000C", Journal of refractory metals and hard materials, Vol. 31, pp. 196-204, 2012.
- [5]. C. Park, J. Kim, and Sh. Kang, "Effect of cobalt on the synthesis and sintering of WC-Co composite powders", Journal of alloys and compounds, Vol. 766, pp. 564-571, 2018.
- [٦]. ابوطالبی، م، همتی نوبن، ح، فرست، م، "اچای کربنیک پوسته‌های اکسیدی نورد با استفاده از مواد کربنی"، مجموعه مقالات سومین کنگره‌ی سالیانه‌ی انجمن مهندسی متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۸
- [٧]. نیامنش، ه، وحدتی خاکی، ج، شیخ شاب بافقی، م، "ایجاد پوشش کاربید تنگستن روی سطوح آلومنیومی به روش مکانو شیمیایی"، دومین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی ایران و جامعه ریخته‌گران ایران، ۱۳۹۰
- [٨]. ناصریان، م، حائریان اردکانی، ع، "کلیات متالورژی پودر"، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۹۹
- [9]. W. Liu, X. Song, J. Zhang, G. Zhang, X. Liu, "Thermodynamic analysis for in situ synthesis of WC-Co composite powder from metal oxides", Materials chemistry and physics, Vol. 109, pp. 235–240, 2008.
- [10]. Ch. Wei, X. Song, Sh. Zhao, Li Zhang, W. Liu, "In-situ synthesis of WC-Co composite powder and densification by sinter-HIP", Int. Journal of refractory, metals and hard materials, Vol. 28, pp. 567–571, 2010.
- [11]. Sh. Zhao, X. Song, M. Wang, X. Liu, G. Zhang, J. Zhang, "Preparation of ultrafine WC-Co cermets by pretreatment with spark plasma sintering", Rare metals, Vol. 28, pp. 391–395, 2009.
- [12]. T. Lin, Q. Li, Y. Han, K. Song, X. Wang, H. Shao, J. Dong, H. Wang, X. Deng, "Effects of Nb and NbC additives on microstructure and properties of WC-Co-Ni cemented carbides", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 103, Page 105782, 2022.
- [13]. A. Mégret, V. Vitry, F. Delaunois, "High-energy ball milling of WC-10Co: Effect of the milling medium and speed on the mechanical properties", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 104, Page 105774, 2022.
- [١٤]. امیری مقدم، ا، کلانتر، م، "تولید درجای کامپوزیت

اکسیداسیون مجدد کاربید تنگستن عمل می‌کند. دلیل کمبود کربن در طی انجام فرآیند می‌تواند مربوط به واکنش کربن با گاز هیدروژن در اتمسفر کوره باشد (به ویژه در دماهای کمتر از ۳۰۰°C) که باعث کمبود کربن برای تولید کاربید تنگستن می‌شود و همین موضوع باعث می‌شود که تنگستن آزاد در نسبت‌هایی از مواد اولیه باشد که مقدار کربن در مواد اولیه کم تر از مقدار لازم برای شکل گیری کاربید تنگستن است. به دلیل اینکه در داخل کوره تحت اتمسفر هیدروژن، کربن به صورت ناقص می‌سوزد حضور گاز CO به جای CO<sub>2</sub> در محاسبات استوکیومتری منطقی‌تر و متحمل‌تر است به طوریکه با جایگزین کردن معادله استوکیومتری و اعمال این موضوع در مقدار کربن اولیه مشکل کمبود کربن حل شد و مواد اولیه مطابق نمونه با ترکیب (10.8/9.0  $\text{WO}_3$  و 10.9/9.0  $\text{Co}_3\text{O}_4$  و 58/62 C) و مطابق واکنش استوکیومتری جدید به خوبی شرایط را برای تولید پودر WC-8Co فراهم کرد. نتایج SEM در این حالت نشان داد که میانگین عدد اندازه‌ی ذرات حدوداً ۱۰۰ میکرون می‌باشد.

## مراجع

- [1]. A. V. Pervikov, M. G. Krinitcyn, E. A. Glazkova, N. G. Rodkevich, M. I. Lerner, "Synthesis of tungsten carbide from bimodal tungsten powder produced by electrical explosion of wire", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 103, Page 105733, 2022.
- [2]. Brook, R. J, "Concise encyclopedia of advanced ceramic materials", Max-Plank institut-fur metallforschung stuttgart, Germany, 1991.
- [3]. T. Schwanekamp, G. Marginean, M. Reuber, A. Ostendorf, "Impact of cobalt content and grain growth inhibitors in laser-based powder bed fusion of WC-Co", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 105, page 105814, 2022.



WC-Co احیای کربوترمیک در سیستم  $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-C}$  به روش صنعتی اصفهان، صفحات ۱۲۱ تا ۱۳۰، ۱۳۹۴. [۱۵] امیری مقدم، ا، کلانتر، م، مشرقی، ع-ر، فاسیمی، س-ص، "تولید درجای کامپوزیت ( $\text{WC-x\%Co}$ ) در سیستم  $(\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-C})$  به روش فعال‌سازی مکانیکی و احیای کربوترمیک: مقایسه خواص مکانیکی و مکانیکی"، مهندسی متالورژی، دانشگاه تهران، جلد ۱۸، شماره ۳۰، صفحات ۳۸ تا ۴۰، ۱۳۹۴.

- [16]. A. Amiri-Moghaddam, M. Kalantar, "In-situ synthesis of WC-X%Co composite in the  $\text{WO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-C}$  system by carbothermal reduction method", Journal of the Australian ceramic society, Vol. 53, Issue 2, pp. 839–845, 2017.
- [17]. Q. Yang, J. Yang, Y. wen, Q. Zhang, L. Chen, H. Chen, "A novel route for the synthesis of ultrafine WC-15 wt %Co cemented carbides", Journal of alloys and compounds, Vol. 748, pp. 577-582, 2018.
- [18]. K. M. Andersson, "Aqueous processing of WC-Co powders", Doctoral thesis, Kollegiesalen, KTH, Valhallavägen 79, Stockholm, 2004.
- [19]. کلانتر، م، "مواد مركب بر پايه سراميكها (فرآيندهای ساخت، خواص و كاربرد)"، انتشارات دانشگاه يزد، ۱۳۹۴.
- [20]. Outokumpu HSC chemistry® for windows, version HSC 4.1. Finland, Outokumpu Research Oy, 1999.
- [21]. B. LopezEzquerro, R. GonzalezOjeda, I. Iparraguirre, N. Rodriguez J. M. Sanchez- Moreno, "Presintering of TiCN-TiC-WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni cermets under N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> atmospheres", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 62, Part A, pp. 21-28, 2017.

# Synthesis of WC-8Co Cermet Powder in WO<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C System by in Situ Carbothermic Solid Reduction Method under Hydrogen Atmosphere: (Phase, Microstructural and Thermodynamic Analysis)

Afshin Amiri Moghaddam<sup>1\*</sup>, Seyed Reza Shoja razavi<sup>2</sup>, Hasan Abaszade<sup>3</sup>, Hamed Naderi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Ph.D of materials engineering, University Complex of Construction Materials and Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran

<sup>2</sup> Associate professor, University Complex of Construction Materials and Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran

<sup>3</sup> Master of Science, University Complex of Construction Materials and Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran

<sup>4</sup> Ph.D of materials engineering, University Complex of Construction Materials and Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran

\* afshin\_amiri70@yahoo.com

**Abstract:** WC-Co cermets are among the advanced engineering materials that are special properties. This study aimed to determine the optimal amount of carbon in raw materials and industrial production of WC-8Co cermet powder from metal oxides WO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and activated carbon by solid carbothermic reduction method in situ and under a hydrogen gas atmosphere. The main challenge, in this case, is the incomplete formation of tungsten carbide and the fact that tungsten remains free in the mixture of materials. The raw materials were homogenized in 5 different ratios with different amounts of activated carbon as the main variable in a mixer for 3 hours. The powder samples were then subjected to carbothermic reduction at 1200°C for 3 h at a heating rate of 10 °C·min<sup>-1</sup> and subjected to a hydrogen atmosphere at a pressure of 1 atmosphere. According to the results a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS), and X-ray diffraction pattern (XRD) sample with the combination (10.108gr WO<sub>3</sub>, 10.90gr Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and 58.62gr C) show the best conditions in terms of the obtained phases. Results of scanning electron microscope image also confirm this and the average number of composite particles, in this case, is about 100 microns.

**Keywords:** WC-Co cermet, Carbothermic in situ reduction, Phase analysis, Microstructural analysis, Thermodynamic analysis.