



تهیه و بررسی عوامل مختلف بر سنتز پودر کاربید بور به روش احیای منیز بوترمیک

صادق روائی^۱، زهره هم‌نبرد^{۲*}، محمدمسعود محبی^۱

۱. گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، ۳۴۱۴۸۹۶۸۱۸، قزوین-ایران
۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران-ایران

چکیده

کاربید بور با ترکیب شیمیایی B_4C با ساختار رموهدرال، به علت سختی بالا، چگالی پایین، پایداری شیمیایی، دمای ذوب بالا، سطح مقطع بالای جذب نوترون، و... به‌عنوان یک ماده استراتژیک در صنایع هسته‌ای، دفاعی و... کاربرد دارد. در این پژوهش کاربید بور با روش منیز بوترمیک و با استفاده از آسیاب انرژی بالا ماهواره‌ای سنتز و تهیه گردید. متغیرهای موثر بر سنتز از جمله زمان آسیاب، سرعت آسیاب آزمایش و نتایج بدست آمده با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس بررسی و تحلیل گردید. همچنین با کمک تست آنالیز گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC^1) رفتار حرارتی و دمای شروع واکنش‌های احیا تعیین گردید. در نهایت نمونه‌های با سرعت آسیاب ۳۵۰ دور در دقیقه و ۶۰ ساعت نمونه بهینه تعیین گردید. نمونه با زمان ۱۰ ساعت آسیاکاری تحت تست آنالیز گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC) امکان انجام واکنش در زیر ۷۰۰ درجه سلسیوس با حرارت دادن را نشان داد.

کلیدواژه‌ها: کاربید بور، فرایند منیز بوترمیک، آسیاکاری، گرماسنجی روبشی افتراقی

Preparation of boron carbide powder by magnesiothermal reduction Process

Sadegh Ravaei¹, Zohreh Hamnabard^{2*}, Mohamad.M. Mohebi¹

1. Department of Materials, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, 3414896818, Qazvin, Iran.
2. Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute (NSTRI) Department, 14395-836, Tehran, Iran

Abstract:

Boron carbide with B_4C chemical composition and rhombohedral is an extremely hard, low density, high melting point, chemical resistant and with high neutron adsorption cross section. It is used as a strategic material in the nuclear, defense and different industries. In this research, boron carbide powder was synthesized and prepared by magnesiothermic method using a high energy planetary ball mill. The different variables affecting the synthesis such as milling time, milling speed were investigated and the obtained results were analyzed using X-ray diffraction analysis. Also, with DSC thermal analysis, the thermal behavior and the starting temperature of the reduction reactions were determined. Finally, the samples with a mill speed of 350 rpm and 60 hours were determined as the optimal sample. The sample with 10 hours of milling time under differential calorimetric analysis (DSC) analysis showed the possibility of reaction below 700 ° C by heating.

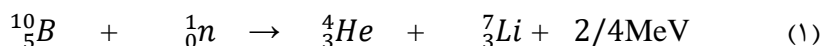
Keyword: Boron carbide, magnesiothermic method, HEBM, DSC

Email: zhamnabard@aeoi.org.ir

¹ Differential Scanning Calorimetry

۱. مقدمه

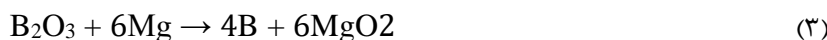
کاربیدبور (B_4C) متعلق به گروه مواد سرامیک غیرفلزی می‌باشد. پودر کاربیدبور خاکستری مایل به سیاه است که دارای ساختار کریستالوگرافی رمبوهدرال است [۱ و ۲]. کاربید بور در بین کاربیدهای دیرگداز، پس از کاربید تنگستن، کاربید تیتانیوم و کاربید سیلیسیم، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و به علت سختی بالا، چگالی پایین، سطح مقطع بالای جذب نوترون، پایداری شیمیایی و به عنوان یک ماده استراتژیک در صنایع هسته‌ای، دفاعی و ... بکاربرده می‌شود [۳ و ۴]. این ماده همچنین پس از الماس و نیتريدبور مکعبی سخت‌ترین ماده است [۵ و ۶]. دارای نقطه ذوب $2447^\circ C$ بوده و دمای جوش مذاب حاصله در بالاتر از $3500^\circ C$ است. دانسیته این ماده 2.52 gr/cm^3 است [۳]. ترکیب ویژگی‌های فوق، کاربیدبور را به عنوان کاندیدای مناسبی برای ساخت قطعات جاذب الکتریکی، قطعات صنعتی با مقاومت سایشی بالا و ابزار برش نیز مطرح کرده است. علاوه بر این، ذرات کاربیدبور به عنوان عامل تقویت کننده کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی و زمینه فلزی به منظور ارتقای خاصیت مقاومت به سایش این مواد مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷]. همچنین میله‌های کنترل در رآکتورهای هسته‌ای کاربیدبور (B_4C) و یا یک آلیاژ سه تایی ($Ag-In-Cd$) می‌باشد. دلیل خنثایی شیمیایی خوب و دیرگدازی بالا و قابلیت جذب نوترون زیاد بور (که جزء اصلی B_4C است)، از کاربیدبور به عنوان جاذب نوترون نیز استفاده می‌شود. جذب نوترون B_4C ناشی از ایزوتوپ ^{10}B عنصر بور است که مطابق واکنش زیر در فرآیند جذب نوترون شرکت می‌کند [۱]:



پودر کاربیدبور می‌تواند از طریق روش‌های مختلفی تهیه می‌گردد. یکی از روش‌های تهیه پودر کاربید بور تولید این ماده از سنتز مستقیم کربن و بور عنصری است که بدلیل قیمت بالای مواد اولیه به ویژه عنصر بور از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. همچنین احیای کربوترمال اکسیدبور نیز، به طور وسیعی جهت تولید کاربیدبور مورد استفاده قرار گرفته است. این روش ماده اولیه ارزانی دارد ولی از نقطه نظر اقتصادی بدلیل گرماگیر بودن واکنش، چندان مقرون بصره نیست. روش دیگر که اخیراً بعنوان روش تولید کاربیدبور مطرح شده است، روش احیای منیزوترمیک اکسیدبور است. [۷]. واکنش کلی انجام شده برای تولید کاربیدبور با احیاء منیزوترمیک اکسیدبور در حضور کربن به شرح زیر است



این واکنش در دو مرحله صورت می‌گیرد:

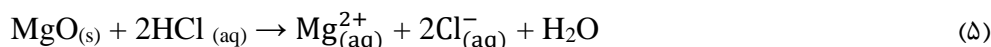


این واکنش به شدت گرمازا است و دارای آنتالپی $\Delta H = -1812 \text{ KJ mol}^{-1}$ می‌باشد. اکسیدمنیزیمی که از این واکنش به عنوان محصول جانبی تولید می‌شود، از طریق عملیات اسیدشویی انتخابی به راحتی می‌تواند از محصول نهایی حذف گردد [۷]. آلیاژسازی مکانیکی [۸]، سنتز احتراقی [۹]، سنتز خود پیش‌رونده دما بالا [۱۰] و ... از جمله روش‌های احیاء منیزوترمیک است. در پژوهش حاضر پودر کاربید بور به روش منیزوترمال با فرایند آلیاژسازی مکانیکی بوسیله‌ی آسیاب ماهواره‌ای انرژی بالا سنتز شد. اثر سرعت و زمان آسیاکاری بررسی شد. همچنین به منظور بررسی احیاء منیزوترمیک پودر آسیاکاری شده از آنالیز حرارتی DSC استفاده شد.

۲. روش کار

در این تحقیق از پودر اکسید بور (B_2O_3) به عنوان منبع تامین کننده‌ی بور، پودر منیزیم (Mg)، پودر گرافیت منبع تامین کننده‌ی کربن (C) استفاده شد. مواد اولیه با ترکیب مطابق استوکیومتری $B_2O_3:Mg:C:2:6:1$ در گلاوباکس با اتمسفر آرگون توزین شد. نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و جهت بالا بردن بازده آسیاکاری گلوله‌های با قطر متفاوت استفاده شد. در ادامه پودرهای توزین شده به

همراه گلوله‌های انتخاب شده به ظرف آسیا منتقل شد. آسیاکاری با آسیاب ماهواره ای پر انرژی انجام شد. ظرف آسیاکاری در دستگاه آسیا قرار گرفت. به منظور ممانعت از اکسیداسیون منیزیم حین آسیاکاری از گاز آرگون استفاده شد. بدین ترتیب عمل احیا اکسید بور مطابق واکنش منیزیوترمال انجام می‌شود. جهت بدست آوردن سرعت بهینه، سرعت‌های ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ دور بر دقیقه و زمان ۶۰ ساعت بررسی شد. نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس، انجام واکنش در سرعت آسیاکاری ۳۵۰ دور بر دقیقه و ۶۰ ساعت آسیاکاری را نشان داد. در مرحله بعد، آسیاکاری با سرعت چرخش ۳۵۰ دور بر دقیقه و در زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ساعت انجام شد. ظرف آسیا پس از اتمام عملیات آسیاکاری مجدداً در دستگاه گلوباکس تحت اتمسفر آرگون و با فاشک‌های پلاستیکی تخلیه شد. نمونه‌برداری از پودرهای آسیاب شده جهت آنالیزهای تشخیص فازی XRD و آنالیز حرارتی DSC انجام شد. عملیات اسید شویی بعد از آسیاکاری مطابق واکنش (۱-۲) بوسیله‌ی محلول دو مولار اسید کلریدریک جهت حذف اکسید منیزیم مطابق واکنش زیر انجام شد.



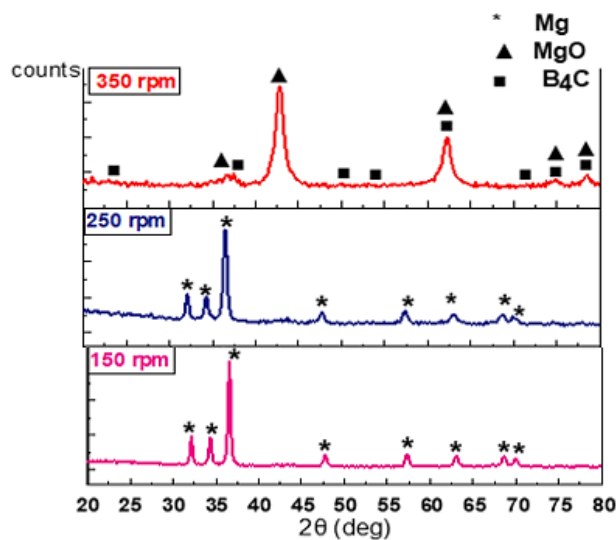
اسید شویی با تهیه محلول اسید کلریدریک ۱۰٪ و استفاده از همزن مغناطیسی-حرارتی و مگنت به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، سانتریفیوژ کردن جهت جداسازی محلول اسیدی از پودر و چندین بار شست و شو توسط آب مقطر و در نهایت خشک کردن در خشک‌کن به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس انجام شد. از پودر حاصل شده، آنالیز تشخیص فازی XRD به عمل آمد.

نمونه‌های حاصل از آسیاکاری قبل و بعد از اسیدشویی توسط آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس (Stoe Germany) با طول موج ۱.۵۴ آنگستروم بررسی شد. همچنین از نمونه ۱۰ ساعت فعالسازی مکانیکی آنالیز گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC) با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، جهت بررسی دمای شروع واکنش احیاء اکسید بور بوسیله منیزیم مورد استفاده قرار گرفت.

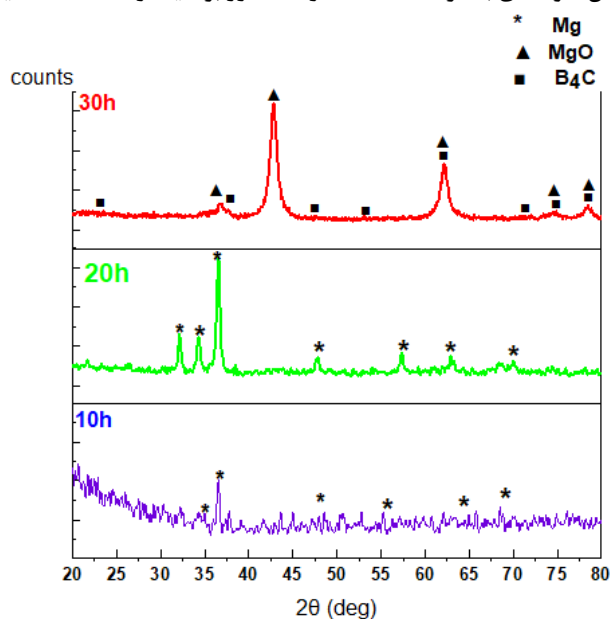
۳. نتایج

شکل ۱ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های با سرعت ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ دور بر دقیقه و ۶۰ ساعت آسیاکاری مطابق استوکیومتری را نشان می‌دهد. مطابق این نتایج سرعت بهینه تشکیل محصول ۳۵۰ دور بر دقیقه و زمان ۶۰ ساعت بدست آمد. در شکل ۲ آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های با ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ساعت آسیاکاری با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه نشان داده شده است. کمترین زمان تشکیل محصول واکنش، ۳۰ ساعت است. در زمان‌های ۱۰ و ۲۰ ساعت پیک حاصل از عملیات آسیاکاری پیک منیزیم است. به نظر می‌رسد پیک اکسید بور و گرافیت بدلیل آمورف شدن این پودرها حین آسیاکاری درالگوی پراش اشعه‌ی ایکس قابل شناسایی نیست [۱۱].

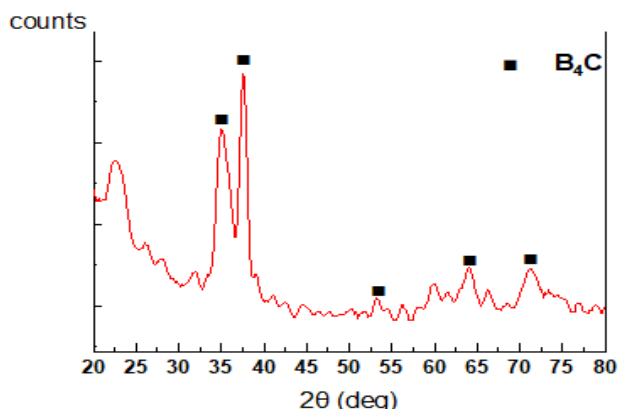
شکل ۳ نمونه ۳۰ ساعت آسیاکاری شده بعد از اسیدشویی با محلول ۲ مولار اسید کلریدریک را نشان می‌دهد. حذف پیک‌های اکسید منیزیم و نمایان شدن پیک کاربید بور، تهیه پودر کاربید بور را بعد از عملیات اسیدشویی تایید می‌نماید.



شکل ۱. آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های با سرعت ۳۵۰ و ۲۵۰، ۱۵۰ دور بر دقیقه و ۶۰ ساعت آسیاکاری مطابق استوکیومتری

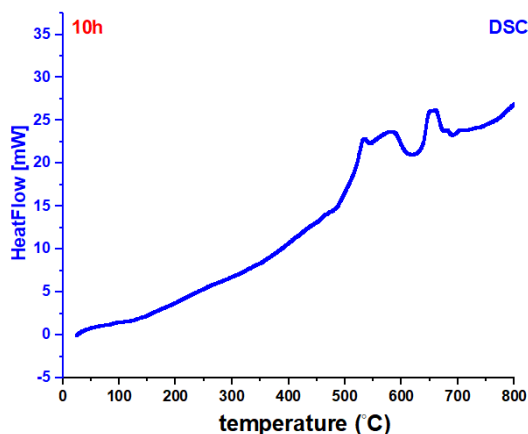


شکل ۲. آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های با ۳۰ و ۲۰، ۱۰ ساعت آسیاکاری با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه



شکل ۳. آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه ۳۰ ساعت آسیاکاری با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه پس از اسیدشویی

شکل ۴ مربوط به آنالیز حرارتی DSC در زمان ۱۰ ساعت آسیاکاری تا دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس است. پیک گرماگیر در محدوده ۶۲۰°C مربوط به نقطه ذوب منیزیم می‌باشد. وجود پیک گرمازا مربوط به تشکیل اکسید منیزیم است. اکسید منیزیم و بور فعال محصول واکنش ترمیت مخلوط منیزیم با اکسید بور است [۱۲]. واکنش منیزیم با اکسید بور یک واکنش گرمازا است و پیک گرمازا در نمودار DSC نشان از احیاء اکسید بور بوسیله‌ی منیزیم دارد. پیک گرمازا در نمونه ۱۰ ساعت آسیاکاری در کمتر از ۷۰۰ درجه سلسیوس نشان از اثر آسیاکاری بر کاهش دمای انجام واکنش دارد. به نظر می‌رسد اثر آسیاکاری و به تبع آن افزایش سطح ویژه مخلوط مواد اولیه انجام واکنش در دمای کمتر از ۷۰۰ درجه سلسیوس امکان پذیر است.



شکل ۴. آنالیز حرارتی DSC در زمان ۱۰ ساعت آسیاکاری تا دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس

۵. نتیجه‌گیری

تشکیل کاربید بور به روش مکانوشیمیایی در حضور احیاء کننده منیزیم در سرعت‌ها و زمان‌های مختلف بررسی شد و بهینه سرعت و زمان تشکیل کاربید بور سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه و زمان ۳۰ و ۶۰ ساعت است. نتایج حاصل از آنالیز حرارتی DSC نشان داد که با انجام فعالسازی مکانیکی در ۱۰ ساعت و انجام عملیات حرارتی بعد از آن امکان تشکیل محصول واکنش در دمای کمتر از ۷۰۰ درجه سلسیوس امکان پذیر است.

۶. مراجع

- 1 Thevenot, F. R. A. N. C. O. I. S. "Boron carbide-a comprehensive review" *J Eur Ceram Soc.* **2**, 205 (1989).
- 2 L. Shi et al, "A low temperature synthesis of crystalline B_4C ultrafine powders", *Solid State Commun.* **1,5** (2003).
- 3 J. E. Zorzi et al, "Hardness and wear resistance of B_4C ceramics prepared with several Additives" *J. Mater. Lett.* **23**, 2932, (2005).
- 4 DeCarlos E Taylor, James W McCauley and T W Wright, "The effects of stoichiometry on the mechanical properties of icosahedral boron carbide under loading" *24.50, J. Phys. Condens. Matter.* **11**(2012).
- 5 Karl A. Schwetz. ESK GmbH. A Company of Wacker Chemie. Kempten. Germany, "Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1 (2005).
- 6 G. DE WITH, "Note on the temperature dependence of the hardness of boron carbide", *J Less Common Met.* **95**, 133 (1983).
- 7 A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber and T. S. R. Ch. Murthy, "Synthesis and consolidation of boron carbide", *J Int. Mater. Rev.* **55**, 4(2010).
- 8 B. Chang, B. L. Gersten, S. T. Szewczyk and J. W. Adams: "Towards the preparation of boron carbide Nano rods by carbothermal reaction method", *J in NSTI Nanotech*, 369 (2006).
- 9 L. L Wang, Z. A. Munir and J. B. Holt: 'The feasibility of synthesis of B_4C fiber -MgO composites by combustion', *Scr. Metall. Mater.* **31**, 93 (1994).
- 10 Murat Alkan, M. Seref Sonmez, Bora Derin, Onuralp Yücel, "Effect of initial composition on boron carbide production by SHS process followed by acid leaching", *Solid State Sci.* **14**, 1688 (2012).
- 11 D. Chaira, B.K. Mishr, S. Sangal, "Synthesis and characterization of silicon carbide by reaction milling in a dual-drive planetary mill", *Mater. Sci. Eng. C.* **460**, 111(2007).
- 12 Pivkina, A. N., et al. "Prospects of Using Boron Powders as Fuel. II. Influence of Aluminum and Magnesium Additives and Their Compounds on the Thermal Behavior of Boron Oxide." *Combust Explos Shock Waves.* **56**, 148(2020).