



## سنتز کربن - گرمایی کاربرد بور حاوی کربن آزاد ناچیز با کاربرد کاتالیزور منیزیم کلرید

بخشی، مسعود\* (۱) - سوری، علی (۲)

سازمان انرژی اتمی، شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای، صندوق پستی: ۱۹۵۷-۸۱۴۶۵

### چکیده:

در این کار تجربی سنتز کاربرد بور کریستالی از بوریک اسید و کربن بلک در حضور مقادیر کم منیزیم کلرید و در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد به روش کربن - گرمایی انجام شده است. بر اساس نتیجه به دست آمده وجود منیزیم کلرید در مخلوط واکنش اثر تعیین کننده‌ای بر بازده واکنش دارد و سبب کاهش مقدار کربن آزاد در محصول نهایی می‌شود. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نشان دهنده این است که ساختار محصول رمبوهدرال می‌باشد. همچنین زمانیکه نسبت مولی اجزای بوریک اسید: کربن بلک: منیزیم کلرید به صورت ۱/۰: ۱/۴۵: ۰/۰۱ باشد هیچ پیکی مربوط به کربن آزاد در طیف XRD محصول مشاهده نشد. بررسی کاربرد بور سنتز شده با دستگاه SEM نشان می‌دهد که محصول نامبرده کاملاً کریستالی و شامل میکروکریستالهای هم شکل رمبوهدرال است.

**کلمات کلیدی:** کاربرد بور ( $B_4C$ )، کربن - گرمایی (carbothermal) کربن آزاد (Free Carbon)

### مقدمه:

کاربرد بور ( $B_4C$ ) ماده سرامیکی بسیار دیرگداز با ترکیبی از خواص عالی از جمله دمای ذوب بالا ( $2540^\circ C$ )، دانسیته پایین ( $2/51 \text{ g cm}^{-3}$ )، سختی بسیار بالا (حدود ۴۰ GPa و بهتر از الماس و نیتريد بور)، ضریب انبساط حرارتی پایین و مقاومت شیمیایی بالا در برابر اسیدها، قلیاها و اکسندها است. این ویژگی‌های منحصر به فرد، کاربرد بور را به عنوان یک ماده صنعتی با محدوده وسیعی از کاربردهای عمومی و استراتژیک مهندسی قرار داده است [1].

کاربرد بور در شکل‌های متنوعی مثل پودر، صفحه، محصولات سینتر شده، فیلم نازک و به صورت کامپوزیت با مواد دیگر در زمینه‌های زیادی از جمله پودرهای ساینده، ابزارآلات برش، محافظ‌های سرامیکی، ساخت جلیقه‌های ضد گلوله برای انسان و ماشین [1] و زمینه‌های بسیار زیاد دیگر کاربرد دارد. علاوه بر این کاربرد بور حاوی ایزوتوپ  $^{10}B$  ضریب جذب نوترون بسیار بالایی برای جذب طیف وسیعی از نوترونهای حرارتی دارد (حدود  $4000 \text{ barns}$ ). این خصوصیت کاربرد بور را جزء مهمترین گزینه‌های ساخت میله‌های کترلی و خاموش کننده و سپرهای محافظ تابش قابل استفاده در راکتورهای هسته‌ای شکافت قرار می‌دهد [2].

کاربرد بور به روش‌های مختلفی از جمله احیای کربن-گرمایی، احیای منیزیم-گرمایی (magnesiothermic reduction)، سنتز از پیش ماده پلیمری، سنتز از عناصر بور و کربن و روش‌های دیگری تولید می‌شود [3]. روش‌های کربن-گرمایی بر



پایه احیای بوریک اسید یا اکسید بور با انواع کربن عنصری (کربن فعال شده، کک، کربن بلک) از عمده ترین روشهای تولید تجاری کاربید بور می باشند. واکنش کلی احیای کربن-گرمایی به صورت زیر نمایش داده می شود:



در این واکنش از مواد اولیه ارزان قیمت و در دسترس استفاده می شود اما پیشرفت واکنش نیاز به دمای عملکردی خیلی بالایی ( $\geq 2000^\circ\text{C}$ ) دارد که به نوبه خود سبب هدر رفت بالای بور در حین فرایند می شود [3]. خواص و کاربردهای کاربید بور به طور ویژه به ساختار شیمیایی و به خصوص به کربن آزاد موجود در آن بستگی دارد. لذا سنتز کاربید بور بدون کربن آزاد همواره یک چالش در این زمینه است.

هدف از انجام این کار تجربی سنتز کاربید بور با کربن آزاد بسیار پایین بود که با افزایش مقادیر ناچیز منیزیم کلرید به مخلوط واکنشگرها (بوریک اسید و کربن بلک) محقق شد.

### روش کار :

**مواد مورد نیاز:** در این کار از کربن بلک به عنوان منبع کربن و از بوریک اسید (Merck, 99/5% >) به عنوان منبع بور استفاده شد. به منظور کاربرد واکنشگرهایی با اندازه ذرات کوچکتر از  $45 \mu\text{m}$  از الک با مش ۳۲۵ استفاده شد. از ماده استاندارد مرجع گواهی شده (CRM) کاربید بور با کد ERM-ED102 ساخت شرکت BAM که دارای مقدار ۰/۵۱ درصد کربن آزاد می باشد به عنوان یک نمونه استاندارد و جهت مقایسه استفاده شد. سایر مواد شیمیایی به کار رفته از قبیل کلرید بوریک اسید و منیزیم کلرید ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) از محصولات شرکت Merck بوده است.

**تجهیزات مورد نیاز:** دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (XRD) با تابش  $\text{Cu K}\alpha$  در طول موج  $1.54056 \text{ \AA}$  با پتانسیل  $40 \text{ kV}$  و جریان آند  $40 \text{ mA}$  استفاده شد. به منظور ثبت الگوی پراش، نمونه های سنتز شده در ناحیه  $(2\theta) 10 - 80^\circ$  طیف گیری شدند. به منظور بررسی مورفولوژی نمونه های سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده شد. همچنین از دستگاه آسیاب گلوله ای سیاره ای با Bowl و Ball از جنس زیرکونیا ( $\text{ZrO}_2$ ) به منظور آسیاب کردن و اختلاط مواد استفاده گردید.

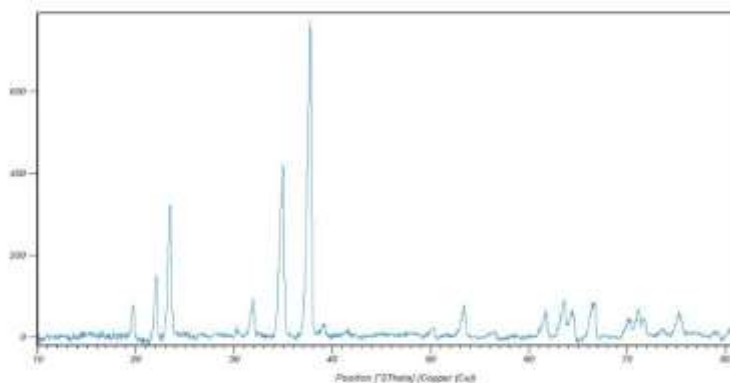
**سنتز کاربید بور:** مقدار  $7/8$  گرم بوریک اسید (معادل  $0/126$  مول) و  $2/2$  گرم کربن بلک (معادل  $0/183$  مول) با اندازه ذرات کوچکتر از  $45 \mu\text{m}$  و  $0/257$  گرم منیزیم کلرید ۶ آبه (معادل  $0/013$  مول) برای انجام سنتز استفاده شد. نسبت مولی بوریک اسید: کربن بلک: منیزیم کلرید به صورت  $1/0 : 1/45 : 0/01$  می باشد. مواد مذکور در آسیاب گلوله ای به مدت ۱ ساعت و در دور  $100 \text{ RPM}$  کاملاً مخلوط شدند. سپس پودر مخلوط تهیه شده با یک دستگاه پرس سرد در فشار  $50 \text{ KN}$  و در یک قالب با قطر  $40 \text{ mm}$  به یک قرص تبدیل شد. قرص تهیه شده از واکنشگرها با ضخامت  $8 \text{ mm}$  در یک کروزه گرافیتی قرار داده شد و کروزه به یک کوره لوله ای از جنس آلومینا منتقل شده و تحت اتمسفر گاز آرگون



قرار گرفت. سپس کوره الکتريکی با سرعت  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  تا دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و در ادامه با سرعت  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  تا دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  گرم شد. واکنش نهایی در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  و زمان ماند ۶ ساعت و با جریان گاز  $7\text{ L min}^{-1}$  انجام شد. **خالص سازی نمونه سنتز شده:** کاربرد بور سنتز شده به یک بشر حاوی آب مقطر منتقل و تا  $80^{\circ}\text{C}$  و در حین همزدن به مدت ۱۵ دقیقه گرم شد. سپس محلول از روی جامد ته نشین شده دکانته شد و در ادامه ابتدا با کلریدریک اسید ۱ M و سپس چندین مرتبه با آب مقطر شستشو شد. در نهایت نمونه در دمای  $105^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت خشک شد.

### نتایج:

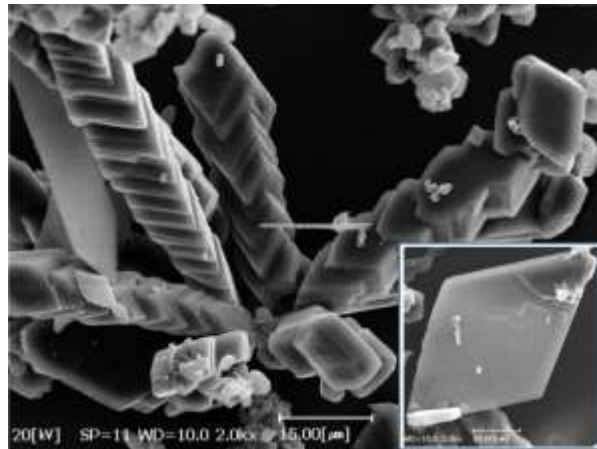
در این تحقیق کاربرد با کاربرد مواد اولیه بوریک اسید و کربن بلک در حضور مقدار کمی از منیزیم کلرید، کاربرد بور در طی یک واکنش کربن-گرمایی سنتز شد. هدف اصلی این سنتز به دست آوردن محصولی با کربن آزاد خیلی کم بوده است. شکل شماره ۱ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) محصول کاربرد بور تولید شده در شرایط بهینه ذکر شده را نمایش می‌دهد. مطابق این الگو کلیه ۱۷ پیک نشان داده شده مربوط به کاربرد بور با ساختار رمبوهدرال می‌باشد. همچنین هیچ پیکی که مربوط به کربن آزاد و ترکیبات منیزیمی (کاتالیزور اضافه شده) باشد در این الگوی پراش مشاهده نمی‌شود. البته احتمال وجود مواد مذکور در مقادیر پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه XRD وجود دارد. همچنین الگوی پراش وجود ساختار کاملاً کریستالی کاربرد بور سنتز شده را اثبات می‌کند.



شکل ۱- طیف XRD کاربرد بور سنتز شده با نسبت مولی ۱/۰: ۱/۴۵: ۰/۰۱ از بوریک اسید: کربن بلک: منیزیم کلرید در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$

در شکل ۲ یک تصویر SEM نوعی از نمونه سنتز شده در شرایط بهینه نمایش داده شده است. پر واضح است که ذرات ریزساختار و کریستالی کاربرد بور با اشکال یکنواخت رمبوهدرال در طی فرایند سنتز تشکیل شده‌اند. وجود این ساختار

برای بسیاری از کاربردهای کاربید بور پراهمیت است زیرا فاز رهموهدرال کاربید بور سخت‌ترین فاز و پایدارترین ترکیب آن می‌باشد.



شکل ۲- تصویر SEM کاربید بور سنتز شده با نسبت مولی ۱/۰: ۱/۴۵: ۰/۰۱ از بوریک اسید: کربن بلک: منیزیم کلرید در دمای ۱۶۰۰°C

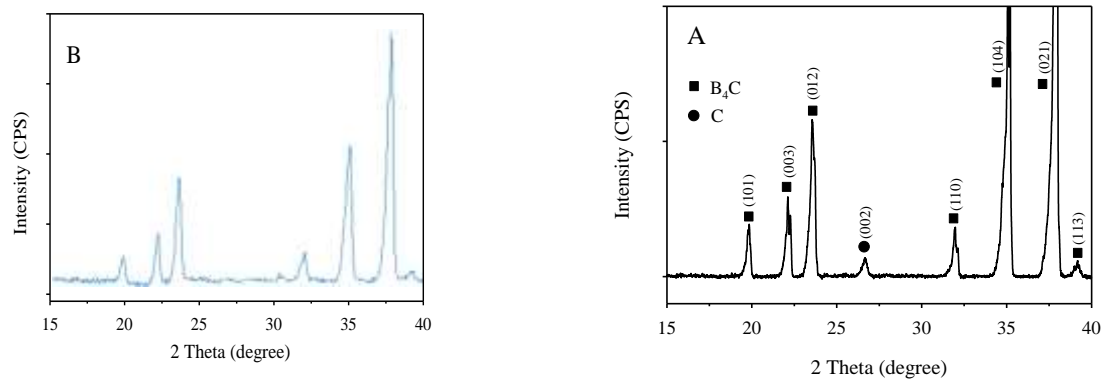
به منظور بررسی وجود ناخالصی‌های محتمل در محصول سنتز شده، فرایند آنالیز آن مطابق استاندارد ASTM C791-12 انجام شد که نتایج آن در جدول شماره ۱ آمده است. نتایج به دست آمده حاکی از تطابق کیفیت این محصول با مشخصات فنی مورد نیاز کاربید بور با درجه هسته‌ای می‌باشد.

جدول ۱- نتایج آنالیز شیمیایی کاربید بور سنتز شده و مشخصات فنی استاندارد کاربید بور با درجه هسته‌ای

Constituents	Spec. according to ASTM C750-03a	Spec. according to ASTM C751-16b	Synthesized B <sub>4</sub> C %
Total B (wt%)	81 (% max)	81.0 (% max)	79.0
Total B (wt%)	70.0-76.5 (% min)	73.0 (% min)	–
Total B + Total C (B+C) (Wt%)	94.0-98.0 (% min)	98.0 (% min)	98.1
HNO <sub>3</sub> soluble B (wt%)	0.5-0.6 (% max)	0.5 (% max)	0.12
Water soluble B (wt%)	0.2-1.0 (% max)	0.2 (% max)	0.05
Fe	1.0-2.0 (% max)	1.0 (% max)	0.025
Al	–	–	0.032
Ca	0.3 (% max)	0.3 (% max)	0.015
Mg	–	–	0.0012

Mn	-	-	0.0010
Na	-	-	0.063
Cu	-	-	0.0010
Ti	-	-	0.0044

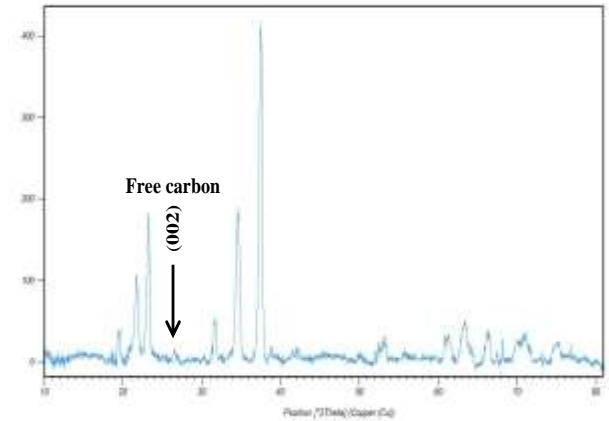
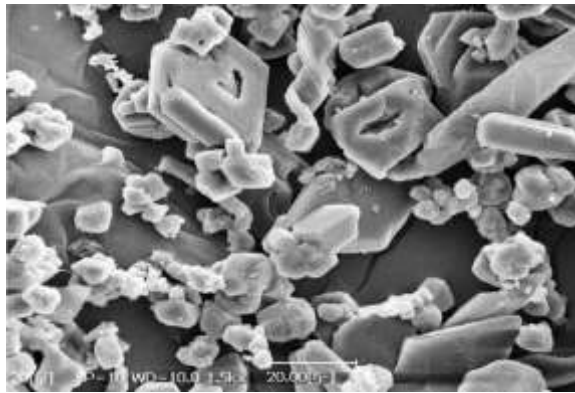
جهت اندازه‌گیری مقدار کربن آزاد موجود در نمونه سنتز شده روش XRD کمی یا QXRD به کار برده شد [4]. مطابق اندازه‌گیری انجام شده مقدار کربن آزاد موجود در نمونه بسیار پایین و در سطح حد تشخیص روش یعنی حدود wt% ۰/۰۵ می‌باشد. به منظور اطمینان بیشتر، مقایسه‌ای بین طیف XRD کاربرد بور استاندارد مرجع گواهی شده (ERM®-ED 102) حاوی wt% ۰/۵۱ کربن آزاد و نمونه سنتز شده انجام شده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود به طور واضح مشخص است که مقدار کربن آزاد نمونه سنتز شده تفاوت فاحشی با نمونه استاندارد دارای wt% ۰/۵۱ کربن آزاد دارد.



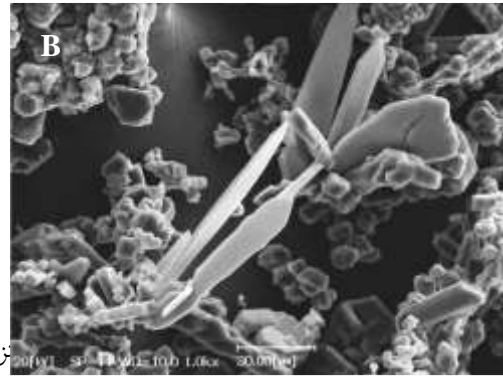
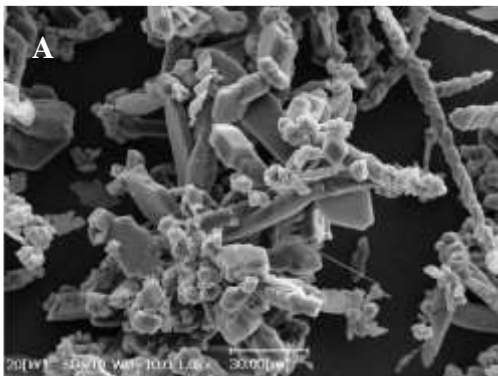
شکل ۳- طیف XRD مربوط به A: نمونه استاندارد کاربرد بور (ERM®-ED 102) حاوی wt% ۰/۵۱ کربن آزاد

B: کاربرد بور سنتز شده در شرایط بهینه ذکر شده

به منظور اثبات نقش کاتالیزوری موثر منیزیم کلرید بر روی خواص کاربرد بور سنتز شده (به خصوص مقدار کربن آزاد آن)، سنتز یک نمونه در شرایط بهینه ذکر شده ولی در غیاب منیزیم کلرید انجام شد. همانطور که در شکل ۴ نمایش داده شده است الگوی پراش به دست آمده از این نمونه به طور واضح حاکی از افزایش چشمگیر مقدار کربن آزاد نمونه در مقایسه با نمونه اصلی ذکر شده می‌باشد. اندازه‌گیری مقدار کربن آزاد این نمونه به روش QXRD مقدار wt% ۰/۲۸ کربن آزاد را در نمونه نشان داد. تصویر SEM شکل ۴ نشان می‌دهد که ذرات کریستالی سنتز شده در غیاب کاتالیزور دارای شکل و اندازه ذرات کاملاً متفاوت می‌باشند.



شکل ۴- طیف XRD و تصویر SEM مربوط به نمونه کاربید بور سنتز شده در شرایط بهینه و در غیاب منیزیم کلرید به منظور بررسی نقش دما بر روی واکنش کربن-گرمایی حاضر دو نمونه در دماهای  $1500^{\circ}\text{C}$  و  $1750^{\circ}\text{C}$  با نسبت‌های مولی بهینه ذکر شده و با حضور کاتالیزور منیزیم کلرید سنتز شد که تصویر SEM آنها در شکل ۵ آمده است. مقایسه شکل‌های ۲ و ۵ مورفولوژی متفاوت محصولات جدید را نشان می‌دهد و کاملاً واضح است که ذرات A و B در شکل و اندازه متفاوت و متنوع هستند. شایان ذکر است که ذرات سنتز شده در دمای  $1750^{\circ}\text{C}$  کوچکتر از دو دمای دیگر هستند که این امر ناشی از تاثیر دماهای بالا بر روی هسته‌زایی بیشتر و تشکیل تعداد زیادی ذرات کریستالی می‌باشد.



تصاویر SEM از نمونه‌ها

### بحث و نتیجه گیری :

در این تحقیق کاربید بور به روش احیای کربن-گرمایی با بازده بالا ( $\sim 70\%$ ) از مواد اولیه در دسترس بوریک اسید و کربن بلک و با حضور مقادیر کم منیزیم کلرید سنتز شد. پارامترهای موثر شامل نسبت مولی، اندازه ذرات پیش ماده‌ها، وجود یا عدم وجود منیزیم کلرید و دمای واکنش بررسی شد. نتیجه حاکی از تاثیر بسیار زیاد منیزیم کلرید بر روی



مورفولوژی محصول و پایین بودن کربن آزاد آن است. محصول سنتز شده در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  و نسبت مولی اجزای بوریک اسید: کربن بلک: منیزیم کلرید به صورت ۱/۰: ۱/۴۵: ۰/۰۱ دارای میکرو کریستالهایی با اندازه یکسان و ساختار رمبوهدرال با کربن آزاد بسیار پایین ( $0.05\% <$ ) بود.

#### مراجع :

- [1] V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla, Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, *Journal of the American Ceramic Society*, 94(2011) 3605-28.
- [2] A. Erol, I. Poca, E. Yanbay, O.A. Ersoz, F.Y. Lambrecht, Radiation shielding of polymer composite materials with wolfram carbide and boron carbide, *Radiation Protection and Environment*, 39(2016) 3.
- [3] N. Shawgi, S. Wang, Z. Wang, Y.N. Nie, Synthesis of nano particles and fiber-like shape boron carbide powder from ploy (vinyl alcohol) and boric acid, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2017) 1-8.
- [4] M. Bakhshi, H. Arab, M.K. Amini, Comparison of sample preparation methods for determination of free carbon in boron carbide by X-ray powder diffraction, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13(2016) 1673-81.