



## ساخت استانداردهای کاربرد بور حاوی کربن آزاد جهت کالیبراسیون و اندازه‌گیری کمی با دستگاه پراش اشعه ایکس (QXRD)

بخشی، مسعود\* - سوری، علی - شاهمرادی، هادی

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

### چکیده:

در این کار تجربی دو روش برای ساخت نمونه‌های استاندارد کاربرد بور حاوی کربن آزاد جهت کالیبراسیون دستگاه پراش اشعه ایکس و اندازه‌گیری کمی کربن آزاد در بافت کاربرد بور بررسی شد. ساخت استانداردها بر مبنای افزایش گرفت به کاربرد بور و اختلاط مخلوط دو پودر به روش مناسب و بهینه شده انجام گردید. پس از ساخت استانداردها به روش نامگذاری شده Heating-Stirring، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۳-۶/۰ درصد وزنی کربن آزاد رسم و عملکرد آن ارزیابی و صحت‌گذاری شد.

**کلمات کلیدی:** کاربرد بور ( $B_4C$ )، کربن آزاد (*Free Carbon*)، اندازه‌گیری کمی با پراش اشعه ایکس (QXRD)

### مقدمه:

کاربرد بور یک ماده سرامیکی دیرگداز و قابل کاربرد در ساخت میله های کنترل و خاموش کننده در راکتورهای شکافت هسته ای می باشد. از آنجا که خواص و کاربردهای کاربرد بور به طور ویژه به ساختار شیمیایی و به خصوص به کربن آزاد موجود در آن بستگی دارد لذا اندازه‌گیری صحیح کربن آزاد در پودر و سایر محصولات آن حائز اهمیت است. تعیین کربن آزاد در کاربردها و بویژه در کاربرد بور یکی از مشکلات شیمی تجزیه مربوط به مواد سرامیکی است [1]. روش کارهای موجود مربوط به اندازه‌گیری کربن آزاد عمدتاً شامل اکسیداسیون کربن به روشهای خشک یا تر می باشد. در روش اکسیداسیون خشک، کاربرد در معرض حرارت‌دهی در حضور هوا یا اکسیژن قرار گرفته و کربن آزاد موجود در آن با تفاوت ایجاد شده در وزن تعیین می شود [2]. در این روش به دلیل اینکه در جریان احتراق مقداری از کاربرد بور نیز اکسید شده و به همراه کربن آزاد از نمونه خارج می شود، یک منشاء خطا در اندازه‌گیری وجود دارد. در روش تر که بر پایه اکسیداسیون شیمیایی کربن استوار است، علاوه بر کربن آزاد مقداری از کاربرد بور نیز اکسید و به  $CO_2$  تبدیل می شود [3]. در این روش در نهایت میزان  $CO_2$  به روش‌های کولومتری، جذب IR، گراویمتری یا فشارسنجی اندازه‌گیری می گردد. بنا به دلیل ذکر شده به منظور افزایش اطمینان به صحت و دقت نتایج در این روش نیاز به انجام تصحیح لازم برای جبران اکسیداسیون جزئی کربن ترکیبی می باشد. در این کار تجربی به منظور عملی ساختن اندازه‌گیری کمی کربن آزاد از طریق پراش اشعه ایکس (QXRD)، بر روی ساخت نمونه‌های استاندارد غلظتی کاربرد بور مورد نیاز در این روش تمرکز شده است.



## روش کار:

مواد مورد نیاز: مواد شیمیایی مورد نیاز شامل اسید سولفوریک، سدیم دی کرومات ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) و پتاسیم یدات ( $\text{KIO}_3$ ) می‌باشد که از محصولات شرکت مرک (Merck) استفاده شده است. به منظور تهیه ماتریس استانداردها از ماده استاندارد مرجع (CRM) کاربید بور با کد ERM-ED102 ساخت شرکت BAM استفاده شد که دارای مقدار ۰/۵۱ درصد کربن آزاد گواهی شده می‌باشد. پودر گرافیت استفاده شده دارای خلوص بالا و محصول شرکت LECO است. برای تهیه محلول سولفو کرومیک یدیک اسید ۲۲ گرم سدیم دی کرومات به ۳۰۰ میلی لیتر آب افزوده و سپس ۷۰۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۱۸ مولار به آن اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده و سپس ۱۰ گرم پتاسیم یدات به آن افزوده شد [3]. در نهایت محلول تا دمای محیط سرد و جهت استفاده بعدی در یک ظرف شیشه‌ای نگهداری گردید. در ساخت کلیه محلول‌های شیمیایی از آب بدون یون استفاده شده 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 ۴۰ kV و جریان آند ۴۰ mA استفاده شد. به منظور ثبت الگوی پراش، نمونه‌های استاندارد و واقعی در ناحیه  $(2\theta)$  ۱۵-۴۰ طیف‌گیری شدند. به منظور بررسی مورفولوژی و اطمینان از توزیع گرافیت در بافت اصلی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده شد. همچنین دستگاه آسیاب گلوله‌ای آزمایشگاهی با Bowl و Ball از جنس زیرکونیا ( $\text{ZrO}_2$ ) به منظور آسیاب کردن و اختلاط مواد استفاده گردید.

آماده‌سازی نمونه‌های استاندارد: به منظور افزایش امکان اختلاط همگن کاربید بور و گرافیت، مواد مذکور با کاربرد الک‌های با مش ۵۰۰ و ۳۲۵ به صورت جداگانه الک شده و مواد باقیمانده در بین دو الک با دانه‌بندی ذرات در ناحیه  $25-44 \mu\text{m}$  برای ساخت استانداردها انتخاب شد.

به منظور حذف کربن آزاد از کاربید بور، ۵ گرم از نمونه کاربید بور الک شده به ۲۵۰ میلی لیتر از محلول سولفو کرومیک یدیک اسید در یک بشر شیشه‌ای افزوده و به مدت ۳/۵ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و ضمن همخوردن با همزن مغناطیسی حرارت داده شد. پس از سرد شدن محلول تا دمای محیط، محلول اسیدی دکانته و محتوی بشر چندین بار با آب بدون یون شسته و در نهایت با کاغذ صافی جدا شد و پس از شستشوی مجدد در آون و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت خشک شد. پودر کاربید بور خالص‌سازی شده که عاری از کربن آزاد می‌باشد به عنوان بافت اصلی (ماتریس) در ساخت استانداردها استفاده شد.

به منظور تهیه نمونه‌های استاندارد به دفعات مقادیر ۱ گرم (با دقت  $0.1 \text{ mg}$ ) از نمونه تخلیص شده کاربید بور و مقادیر محاسبه شده و متناسب با درصدهای وزنی  $0.3-6.0$  درصد از پودر گرافیت توزین (با دقت  $0.01 \text{ mg}$ ) و به یک بشر ۲۵ میلی لیتری منتقل شد. سپس ۱۰ میلی لیتر ایزوپروپانول به بشر اضافه و مخلوط



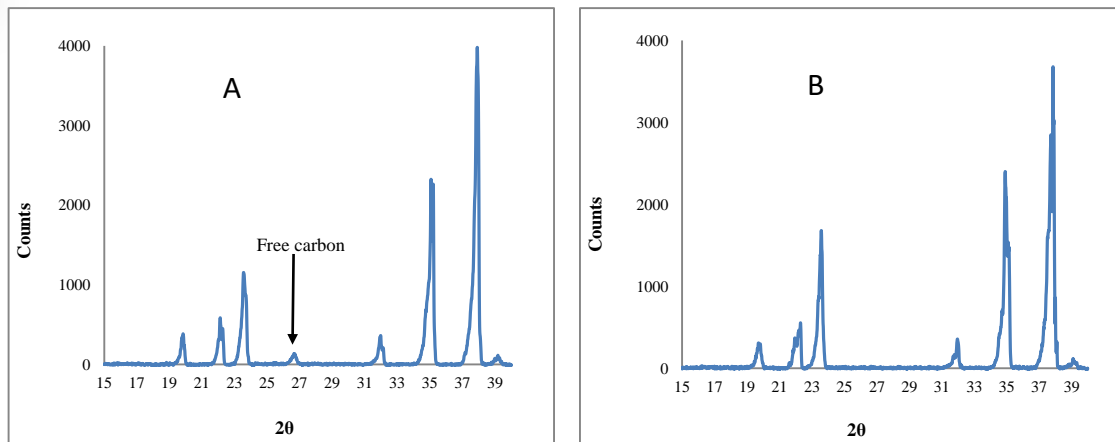
حاصل بر روی یک دستگاه هیتر - استیرر قرار گرفت و ضمن همخوردن تا نزدیک خشک شدن حرارت داده شد. در نهایت پودر به دست آمده در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت خشک شد.

### نتایج:

با توجه به اینکه هدف از ساخت نمونه‌های استاندارد کاربرد بور حاوی کربن آزاد مشخص در این کار تجربی، کالیبراسیون دستگاه XRD و سپس رسم منحنی کالیبراسیون غلظت و در نهایت انجام آنالیز کمی با روش پراش اشعه ایکس (QXRD) می‌باشد لذا چند پارامتر مهم در ساخت استانداردها باید مورد توجه قرار گیرد که عبارتند از: ۱- دو فاز کاربرد بور و گرافیت به طور کاملا همگن در نمونه استاندارد توزیع شوند. ۲- ذرات موجود در نمونه استاندارد باید ریز و جهت‌گیری کاملا تصادفی داشته باشند. ۳- اندازه ذرات گرافیت استفاده شده به حد کافی بزرگ باشد که توسط روش پراش اشعه ایکس قابل تشخیص باشد. برآورده شدن شرایط فوق به شدت به روش ساخت نمونه‌های استاندارد وابسته است که بدون شک در اندازه‌گیری کمی با روش پراش اشعه ایکس (QXRD) حائز اهمیت می‌باشند. در این کار تجربی از یک روش همزدن - حرارت دهی (Heating-Stirring) جهت نیل به این اهداف استفاده شده که در ادامه راهکارهای به کار گرفته برای برآورده شدن شرایط سه گانه فوق شرح داده شده است. شایان ذکر است این روش در هیچ مرجع علمی گزارش نشده است.

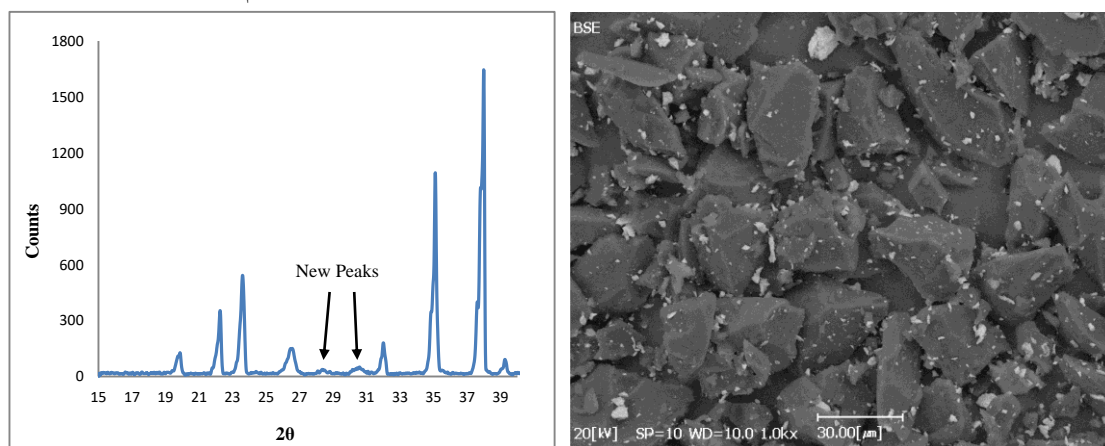
**استفاده از کاربرد بور تخلیص شده به عنوان بافت اصلی استانداردها:** همانطور که در قسمت روش کار تشریح شد برای تهیه بافت اصلی (ماتریس) استانداردهای مد نظر از یک نمونه استاندارد گواهی شده (CRM) کاربرد بور که دارای ۰/۵۱ درصد کربن آزاد می‌باشد استفاده شد. با توجه به اینکه کالیبراسیون دستگاه و تهیه منحنی کالیبراسیون به چندین غلظت کربن آزاد نیاز دارد لذا لازم است با در اختیار داشتن یک کاربرد بور کاملا خالص و عاری از کربن آزاد، ساخت استانداردها با افزایش مقادیر مشخص و مختلف گرافیت به عنوان کربن آزاد به بافت اصلی انجام شود. در این کار تجربی تخلیص کاربرد بور مطابق روش شرح داده شده انجام و جهت اطمینان از عدم باقی ماندن کربن آزاد در بافت نمونه و حذف هرگونه خطای ناشی از اثر حافظه‌ای (Memory Effect)، از نمونه خالص سازی شده در ناحیه ۴۰-۱۵ درجه طیف XRD گرفته شد. مطابق شکل (۱) مقایسه طیف نمونه قبل از خالص‌سازی (A) با طیف گرفته شده از نمونه تخلیص شده (B) نشان دهنده حذف پیک مربوط به کربن آزاد در زاویه ۲۶/۶ درجه می‌باشد.

**ساخت نمونه‌های استاندارد:** مهمترین نکته عملی در این کار تجربی توزیع یکنواخت ذرات گرافیت در بافت کاربرد بور و لزوم همگنی بالای نمونه‌های استاندارد ساخته شده می‌باشد. در این کار از دو روش برای ساخت نمونه‌های استاندارد استفاده شد: در ابتدا از آسیاب گلوله‌ای برای اختلاط و همگن سازی دو پودر گرافیت و کاربرد بور با نسبت‌های وزنی مشخص برای تهیه استاندارد ۴/۵ درصد کربن آزاد به مدت ۳۰ دقیقه



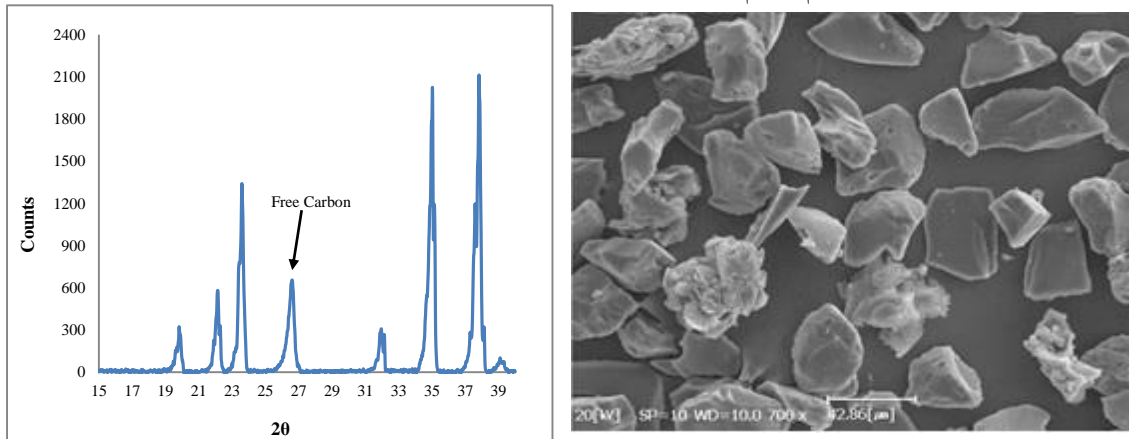
شکل (۱) - الگوی پراش کاربید بور قبل (A) و بعد از حذف کربن آزاد (B) با استفاده از سولفو کرومیک یدیک اسید

و در دور ۱۰۰ RPM استفاده شد. جهت بررسی نمونه ساخته شده تصویر آن با دستگاه SEM و الگوی پراش آن از طریق طیف‌گیری با XRD ثبت شد. مطابق شکل (۲) تصویر SEM نشان دهنده توزیع کاملاً همگن و یکنواخت ذرات گرافیت در بافت کاربید بور می‌باشد اما الگوی پراش نشان داده شده در شکل (۲) حاکی از تغییر ساختار کریستالی گرافیت در اثر آسیاب شدن و ایجاد صفحات جدید کریستالی به صورت دو پیک در زاویه‌های ۲۸/۵ و ۳۰/۵ درجه می‌باشد. (پیک مربوط به کربن آزاد مربوط به صفحه کریستالی 002) در زاویه ۲۶/۶ درجه است که اندازه‌گیری کمی آن بر مبنای همین پیک انجام می‌شود.

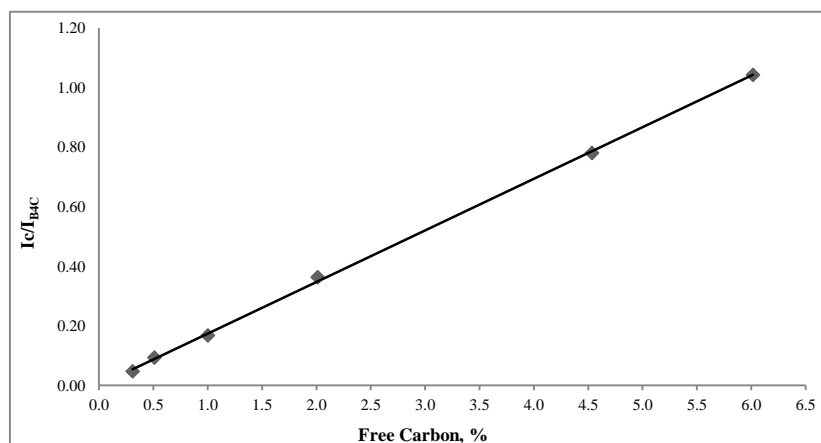


شکل (۲) - تصویر SEM و طیف XRD استاندارد ساخته شده با آسیاب گلوله‌ای با غلظت ۴/۵ درصد کربن آزاد تفاوت زیاد اندازه ذرات گرافیت و کاربید بور و همچنین تغییر ساختار کریستالی گرافیت، استفاده از استاندارد ساخته شده به این روش را در QXRD غیر ممکن می‌سازد. لذا در روش دوم از دو راهکار برای حذف این نقایص استفاده شد. انتخاب ذرات کاربید بور و گرافیت در ناحیه اندازه ذرات 25-44 μm و همچنین مخلوط کردن و همگن سازی آنها به روش تشریح شده موسوم به Heating-Stirring منجر به ساخت نمونه استاندارد شد که در شکل (۳) تصویر SEM و طیف XRD آن آمده است. مطابق شکل

تصویر ثبت شده توزیع کاملاً یکنواخت گرافیت در بافت اصلی و همچنین طیف XRD حفظ ساختار کریستالی دو ترکیب به دلیل عدم انجام عملیات مکانیکی شدید را نشان می‌دهد.



شکل (۳)- تصویر SEM و طیف XRD استاندارد ساخته شده به روش Heating-Stirring با غلظت ۴/۵ درصد کربن کالیبراسیون غلظتی دستگاه و تهیه منحنی کالیبراسیون: پس از ساخت نمونه‌های استاندارد با غلظت‌های بین ۰/۳۰ تا ۶/۰ درصد کربن آزاد، هر استاندارد ۶ مرتبه با دستگاه XRD طیف‌گیری شد. به دلیل عدم شرایط یکسان در طیف‌گیری از پودر از قبیل فشار متراکم سازی پودر و شرایط منبع دستگاه، شدت سیگنال‌های متفاوت در طیف‌گیری‌های متناوب یکسان نمی‌باشد. بنابراین برای رسم منحنی کالیبراسیون از روش استاندارد درونی استفاده شد که در آن از نسبت شمارش (Counts) یا شدت به دست آمده از پیک کربن آزاد صفحه (0 0 2) به شدت یک پیک شاخص از  $B_4C$  مربوط به صفحه (0 1 2) استفاده شد و در نهایت منحنی کالیبراسیون شامل  $I_c/I_{B4C}$  نسبت به درصد کربن آزاد می‌باشد. در شکل (۴) منحنی کالیبراسیون به دست آمده نمایش داده شده است.



شکل (۴)- منحنی کالیبراسیون رسم شده در ناحیه غلظتی ۰/۳ تا ۶/۰ درصد کربن آزاد



ارزیابی نتایج روش پیشنهادی: به منظور ارزیابی نتایج روش، نمونه استاندارد BAM (خالص سازی نشده) مطابق نمونه‌های استاندارد طیف‌گیری و مقدار کربن آزاد آن از منحنی کالیبراسیون محاسبه شد و نتیجه به دست آمده از اندازه‌گیری با مقدار گزارش شده در گواهینامه استاندارد مقایسه شد.  
جدول (۱) مقادیر حاصل از اندازه‌گیری کربن آزاد و مقادیر گزارش شده در گواهینامه

	Free Carbon, %	Uncertainty
Measured in this work	0.57	0.20
Reported in Certificate	0.51	0.12

برای انجام این مقایسه از آزمونهای آماری F-Test و T-Test استفاده شد که نتایج آن در جدول شماره (۲) گزارش شده است:

جدول (۲) نتایج حاصل از بررسی صحت، دقت و کیفیت آنالیز بر اساس استانداردهای ساخته شده

نتیجه ارزیابی	مقادیر بحرانی*	مقدار محاسبه شده	پارامترهای آماری محاسبه شده
صحت نتایج مورد تایید است	4.30	1.27	$T_{exp}$
کیفیت روش مورد تایید است	1	0.27	$E_n$ Ratio
دقت روش مورد تایید است	2.996	2.788	$F_{exp}$

### بحث و نتیجه گیری:

استانداردهای کاربرد بور با غلظت‌های متنوع از کربن آزاد به صورت تجاری در دسترس نمی‌باشد. از طرفی با توجه به اهمیت اندازه‌گیری این پارامتر در ماده استراتژیک کاربرد بور یافتن یک روش برای ساخت این استانداردها لازم است. در این کار تجربی یک روش مناسب برای ساخت این استانداردها پیشنهاد شده است. گزینش روش مناسب و شرایط بهینه ساخت استانداردها در نظر گرفتن اصول و الزامات اندازه‌گیری کمی با پراش اشعه ایکس (QXRD) انجام شده است. نتیجه برآورده شدن این الزامات رسم منحنی کالیبراسیون با ضریب همبستگی تجزیه‌ای ( $r=0.9995$ )، تکرارپذیری سیگنال تجزیه‌ای مربوط به استانداردها و حد تشخیص پایین روش (۰/۰۵ درصد وزنی کربن آزاد) به همراه صحت و دقت بالای اندازه‌گیری نمونه مجهول می‌باشد.

### مراجع:

- [1] Grabchuk BL, Kislyi PS. Sintering of boron carbide containing small amounts of free carbon. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1975;14(7):538-41.
- [2] Ogawa T, Fukuda K. Quick analysis of free carbon in metal carbide by plasma oxidation. Journal of the American Ceramic Society. 1990;73(8):2558-60.
- [3] Schwetz K, Hassler J. A wet chemical method for the determination of free carbon in boron carbide, silicon carbide and mixtures thereof. Journal of the Less Common Metals. 1986;117(1):7-15.