



روش تولید کاربرد بور با استفاده از قوس الکتریکی

حیب الله امینی راستابی^{۱،*} و غلامرضا احمدپور^۱

۱- پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای پژوهشکده چرخه سوخت

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی هسته ای دانشگاه علوم و تحقیقات تهران

۲- چکیده :

در صنعت هسته ای علاوه بر توجه ویژه به خصوصیات مکانیکی و شیمیایی مواد، توجه به خصوصیات هسته ای دسته بندی جدیدی از مواد را برای ما ترسیم می نماید از جمله این مواد کاربرد بور می باشد. بور به دلیل سطح مقطع جذب نوترونی بالا (۷۵۰ بارن) ، به صورت ترکیب B4C در میله های کنترل بعنوان جاذب نوترون های حرارتی ، بصورت بورال در حفاظ نوترونی (Shielding) و به صورت ترکیب با سرب در کلیماتورها ، کاربرد فراوان دارد. بنابراین تولید این ماده وخالص سازی آن استفاده از کاتالیزور مناسب ضروری به نظر می رسد که در این مقاله به بررسی این پارامترها توجه شده است .

کلید واژه : سطح مقطع جذب ، حفاظ نوترونی ، کک نفتی ، کوره قوس

مقدمه :

کاربدها یکی از انواع مواد سرامیکی سخت محسوب می شوند. خواص مکانیکی کاربرد ها و سرامیکهای مختلف به نوع فرآیند ساخت و نیز عیوب مختلف موجود در ساختار آنها وابسته است . کاربرد بور بدلیل خصوصیاتی که دارد موارد استفاده فراوانی پیدا کرده است . از جمله این خصوصیات می توان به موارد مانند ، سختی بسیار بالا (۳۵۸۰-۲۹۰۰ kg/mm²) که بعد از الماس و نیتريد بور (Cubic) قرار می گیرد ، دانسیته پائین (۲.۵۱ g/cm³)، سطح مقطع جذب نوترونی بالا ، دمای ذوب بالا (۲۴۵۰ درجه سانتیگراد)، ضریب انبساط حرارتی کم^{-۴} ۵×۱۰، مقاومت شیمیایی بسیار بالا، اشاره نمود .

با توجه به خصوصیات فوق موارد استفاده زیادی در صنایع هسته ای، صنایع نسوز ، هوا فضا ، و... دارد [۸،۴]

روشهای تولید کاربرد بور در صنعت و آزمایشگاه متفاوت می باشد ، در صنعت کاربرد بور از احیا اکسید بور یا اسید بوریک با کربن، یا احیاء اکسید بور با منیزیم در حضور دوده ، تولید میشود . [۲]

در این تحقیق از روش کربوترمیک و برای فراهم کردن دمای مورد نظر از گرمای حاصل از قوس میان دو الکترود گرافیتی استفاده می شود، البته از کوره های مقاومتی نیز برای تولید آن می توان استفاده کرد [۱۳] ولی در مقیاس صنعتی استفاده از آنها مقرون به صرفه نبوده و کوره های قوس توصیه می شود . مواد اولیه ای که در این روش مورد استفاده قرار می گیرند اسید بوریک و پترولیوم کک می باشد روش آزمایشگاهی استفاده شده به دلیل استفاده از کوره قوس در اشل آزمایشگاهی میتواند زمینه ساز تولید این ماده در اشل صنعتی شود.



روش کار :

موادی که مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل اسید بوریک بعنوان منبع بور (Merk, Art. ۱۶۲) و پترولیوم کک (بعنوان عامل کاهنده) می‌باشد. باید توجه داشت عناصر سنگین موجود در منبع کربنی مانند Fe, Cr, Ni, ... بسیار جزیی باشند [۱۴]. ایجاد دمای بالا در روش قوس الکتریکی (بالای ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد) باعث تبخیر مقداری از اکسید بور (دمای جوش ۲۱۳۰ K) می‌شود و ترکیب استوکیومتری را به هم می‌زند. جهت حل این مشکل پایین بودن دمای تبخیر اکسید بور نسبت به کربن، که دوجز تشکیل دهنده ترکیب می‌باشند مقدار اسید بوریک مصرفی را ۳۰ تا ۵۰ درصد بیشتر از میزان استوکیومتری باید انتخاب کرد [۱۴] در این مقاله این مقدار، ۲۰ درصد در نظر گرفته شده است.

اسید بوریک طی دو مرحله Dehydration در دودمای متفاوت به اکسید بور تبدیل می‌شود [۱۵]:

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \xrightarrow{170^\circ\text{C}} \text{HBO}_2(\text{s}) \xrightarrow{236^\circ\text{C}} \text{HBO}_2(\text{l}) \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) \xrightarrow{450^\circ\text{C}} \text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$$

به منظور آبیگری اسید بوریک و بدست آوردن مخلوط یکنواختی از مواد اولیه جهت انجام واکنش، کربن و اسید بوریک را که بصورت پودر می‌باشند مخلوط می‌کنیم و تا دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می‌دهیم در این دما اسید بوریک به اکسید بور مذاب تبدیل می‌شود و مخلوط یکنواختی از کربن و اکسید بور بدست می‌آید، این مخلوط پس از سرد شدن به توده جامدی تبدیل می‌شود که باید توسط آسیاب به ذرات ریزتری تبدیل شود. پس از مرحله آسیاب مخلوط مناسب برای انجام واکنش آماده است که باید در دمای مناسب و اتمسفر گاز آرگون قرار گیرد..

مشکلاتی که در حین عمل قوس بوجود می‌آید: ۱- گرم شدن الکترودها و محدودیت در خنک کردن آنها ۲- کوتاه شدن طول الکترودها و نبود سیستمی جهت کنترل فاصله بین دو الکترود و قطع قوس و متوقف شدن ادامه آزمایش می‌باشد. حداکثر زمانیکه توسط این کوره می‌توان تامین کرد بین ۳-۵ دقیقه می‌باشد، به منظور یکسان بودن شرایط برای همه نمونه‌ها زمان قوس را ۲ دقیقه در نظر می‌گیریم. درحین آزمایش جریانی از گاز آرگون (۵ lit/min) در محیط کوره جریان دارد.

نحوه محاسبه ترکیب مواد اولیه:



به ازای هر ۷ مول کربن (حدود ۸۴ گرم) در حالت استوکیومتری ۴ مول اسید بوریک (حدود ۲۴۸ گرم) نیاز است، بدلیل دمای بالا در کوره قوس مقداری از اسید بوریک (نقطه جوش ۱۸۶۰ درجه سانتیگراد) تبخیر می‌شود که جهت جبران آن میزان اسید بوریک مصرفی را ۲۰ درصد بیشتر از مقدار استوکیومتری (حدود ۲۹۸ گرم) در نظر می‌گیریم. پس از مخلوط کردن اسید بوریک و منبع کربن (پترولیوم کک) به منظور بدست آوردن مخلوط همگنی از مواد اولیه و همچنین آبیگری اسید بوریک، مخلوط حاصل را در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه حرارت می‌دهیم، پس از این مرحله جامدی سیاه رنگ بدست می‌آید که ترکیبی از اکسید بور (B_2O_3) و پترولیوم کک است.



باید توجه داشت که زمان حرارت را بیشتر در نظر نگیریم زیرا باعث جدایش و غیر یکنواختی مخلوط می شود. سپس توده جامدی که بدست می آید را آسیاب کرده تا به ذرات ریزتری تبدیل شود. ۵ گرم از این ذرات را درون یک بوته گرافیتی ریخته و به مدت ۲ دقیقه درون کوره قوس واکنش داده می شود. مواردی که در این تحقیق بررسی می شود به شرح ذیل است:

بررسی تاثیر افزایش دمای واکنش، با افزایش آمپراژ، بررسی تاثیر استفاده از کاتالیزورهای NaCl ، MgCl_2 ، CaCl_2 و خالص سازی کاربرد بور شامل: ۱- حذف B_2O_3 -۲ حذف کربن

در مورد هر نمونه، ۵ گرم از ترکیب اکسید بور و کربن را درون بوته گرافیتی ریخته و درون کوره قرار می گیرد، فاصله بین الکترودهای گرافیتی را تنظیم کرده (حدود ۳ میلیمتر)، درب کوره را بسته جریان گاز آرگون (۵ لیتر در دقیقه) اعمال می شود، ۱۵ ثانیه فرصت داده می شود تا اکسیژن از محیط کوره خارج شود سپس دستگاه روشن شده و قوس ایجاد می شود (به مدت ۲ دقیقه).

میزان بور آزادی که در این جا تولید می شود ملاک ما جهت تشکیل محصول نهایی است و با ثابت گرفتن میزان آن در هر واکنش مقدار کاتالیزوری که جهت تولید آن لازم است به طور نسبی تعیین می شود. باید به منابع تولید بور توجه داشت و این نکته را متذکر شد که نقش اصلی را کربن طبق واکنش زیر انجام می دهد $\text{3C} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{3CO} + 2\text{B}$ ، هدف در اینجا مقایسه تاثیر کاتالیزورها با یکدیگر است و درصد وزنی به کار رفته مقدار بهینه را نشان نمی دهد.

محصول نهایی پس از خروج از کوره قوس دارای ناخالصی های کربن، اکسید بور، فازهای میانی حاصل از واکنش کاتالیزور می باشد که بسته به مورد مصرف کاربرد بور باید خالص سازی صورت پذیرد. یکی از خواص اکسید بور این است که در آب حل شده و به اسید بوریک تبدیل می شود، جهت حذف اکسید بور، محصول خروجی از کوره را خرد کرده سپس درون آب ریخته و به مدت ۱۰ دقیقه جوشانده، آسیاب کردن محصول قبل از واکنش با آب می تواند بسیار موثر باشد.

جهت حذف کربن دو روش را می توان مورد توجه قرار داد: ۱- روش حرارتی ۲- روش شیمیایی در روش حرارتی جهت حذف کربن، پس از آسیاب کردن باید در دمای حدود ۱۲۰۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد تحت دمش گاز اکسیژن قرار بگیرد، در این روش کربن از دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد شروع به اکسید شدن می کند ولی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد با تشکیل یک لایه نازک اکسید بور مانع از اکسید شدن آن می شود که این مشکل در دمای بالاتر و بین ۱۲۰۰ تا ۱۳۰۰ حل می شود. [۱۷].

در این تحقیق روش شیمیایی را با دو محلول جداگانه بررسی می کنیم: ۱- محلول اسید سولفوریک ۹۸ درصد ۲- محلولی شامل ۸۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک (۹۸ درصد)، ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک و ۴۰ گرم بی کرمات پتاسیم [۱۷ و ۴].

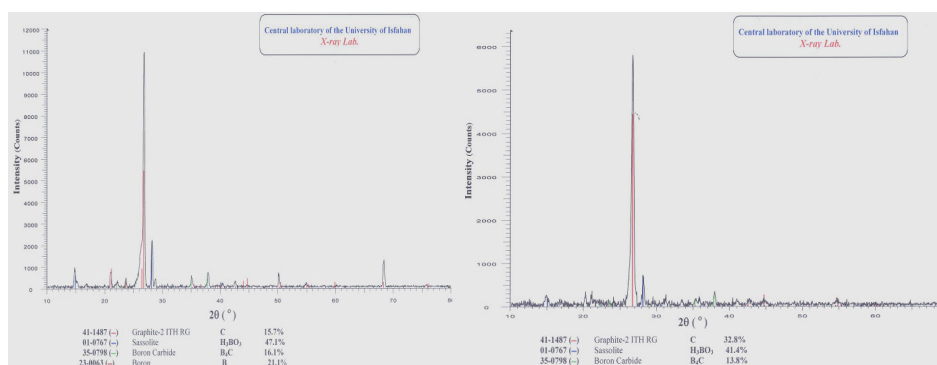
جهت انجام خالص سازی شیمیایی به ازای یک گرم از محصول آسیاب شده ۱۰۰ میلی لیتر از محلول مورد نظر به کار برده می شود و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد قرار می گیرد. در حین واکنش با محلول، کربن موجود در محصول نهایی اکسید شده و از محلول خارج می شود و کاربرد بور رسوب می کند، میزان اکسید



شدن کربن به قدرت محلول بستگی دارد [۱۷]. اندازه ذرات هرچه ریزتر باشد امکان حذف ناخالصی ها بیشتر است .

آنالیز XRD محصول بدست آمده از مراحل مختلف که در قسمت قبل بیان شد در شکلهای ۱ تا ۵ آمده است:: در مورد نمونه های ۱ و ۲ افزایش آمپر دستگاه از ۱۵۰ به ۲۰۰ آمپر بررسی شده است ، با افزایش آمپر حرارت ایجاد شده در منطقه قوس افزایش می یابد .

با توجه به نمودارهای XRD ۱،۲ مشاهده می شود که در نمودار ۲ که مربوط به ۲۰۰ آمپر می باشد مقداری بور خالص دیده می شود که در ۱۵۰ آمپر مشاهده نمی شود. با افزایش آمپر دستگاه و به تبع آن افزایش دما ، طبق واکنش $B_2O_3 + 3CO \rightarrow 2B + 3CO$ سرعت تجزیه B_2O_3 افزایش یافته و مقدار تولید بور خالص نسبت به مصرف آن $(4B + C \rightarrow B_4C)$ بیشتر می شود و بدلیل محدودیت زمانی فرصتی برای واکنش پیدا نمی کند . به هر صورت اگر بخواهیم از یک دید دیگر تاثیر دما را بررسی کنیم و وجود بور را در نظر نگیریم ، با توجه به دو نمودار ۱،۲ و مقایسه نسبت I_{B_4C} / I_C در دو نمودار مشخص می شود که این نسبت برای نمودار ۲ بیشتر می باشد (I_{B_4C} شدت پیک اصلی کاربید بور است که در $2\theta = 37.819$ و I_C شدت پیک اصلی کربن است که در $2\theta = 26.382$ ظاهر میشوند).



شکل ۱- انجام واکنش با آمپراژ ۱۵۰ شکل ۲- انجام واکنش با آمپراژ ۲۰۰

مسئله مهم که می تواند در اینجا مورد توجه قرار گیرد اثرات متقابل دما و زمان می باشد که بررسی آن نیز لازم است ولی در این تحقیق بدلیل محدودیت در افزایش زمان امکان بررسی هردوی آنها وجود ندارد اما می توان گفت که واکنش $B_2O_3 + 3CO \rightarrow 2B + 3CO$ بیشتر متأثر از دماست و با افزایش دما سرعت آن افزایش می یابد ولی در مرحله بعد که تولید کاربید بور به آن بستگی دارد یعنی واکنش $4B + C \rightarrow B_4C$ بیشتر متأثر زمان است به نحوی که جهت انجام آن باید اتمهای کربن با نفوذ از قسمتهای دیگر خودشان را به اتمهای بور رسانده و با هم واکنش دهند که این نفوذ اتمها مستلزم زمان است . همانطور که از واکنش مرحله اول (تجزیه اکسید بور) دیده می شود کربنی که اطراف مولکولهای اکسید بور هستند صرف تجزیه B_2O_3 شده و بصورت CO از محیط واکنش خارج می شوند پس مناطق اطراف اتمهای بور از کربن فقیر شده که برای انجام واکنش باید از مناطق دورتر کربن نفوذ کرده و به اطراف اتمهای بور بیاید .

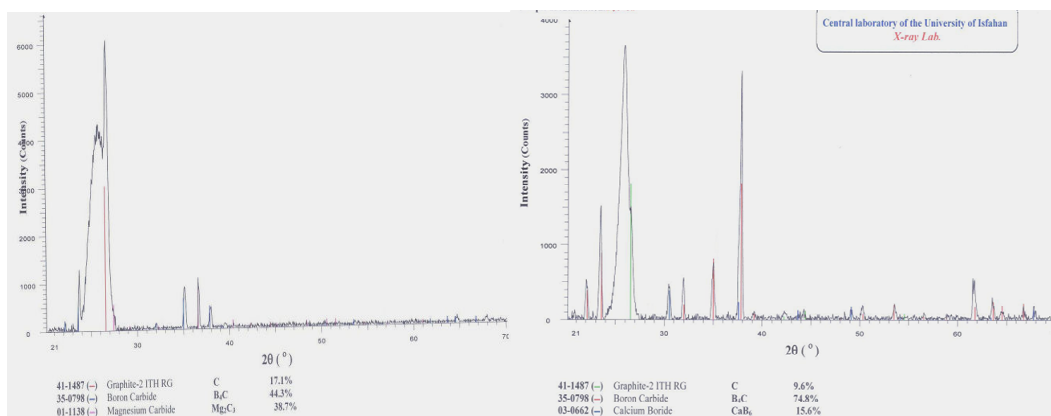
استفاده از کاتالیزورها باعث افزایش سرعت و کاهش دمای واکنش می شود . در اینجا باید از کاتالیزورهایی استفاده شود که میل ترکیبی آنها با اکسیژن بیشتر از میل ترکیبی B با اکسیژن باشد تا براحتی بتوانند B_2O_3 را احیاء کنند . در



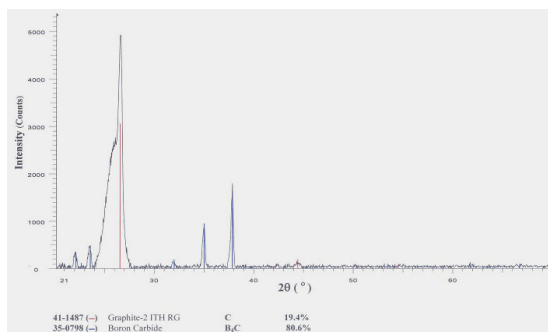
اینجا تاثیر سه نوع از این کاتالیزورها را با هم مقایسه می‌کنیم. کاتالیزورهای مورد استفاده $MgCl_2, CaCl_2, NaCl$ می‌باشند. مشکل استفاده از کاتالیزورها تشکیل فازهای جانبی می‌باشد که به راحتی نمی‌توان آنها را از ساختار حذف کرد و این مسئله در کاربردهای حساس می‌تواند تعیین کننده باشد.

ترکیبات دیگر از جمله کلریدها و کربناتها در دمای بالا ناپایدار هستند و امکان تشکیل آنها وجود ندارد. باید توجه داشت که پایدارترین ترکیب B_4C می‌باشد ($\Delta H_{298} = -71.5 \text{ kJ/mol}$) و می‌توان گفت با تامین شرایط مناسب دما و بخصوص زمان عمده ترکیب تشکیل شده کاربید بور باشد.

با توجه به شکل های ۳ و ۴ و ۵ می‌توان تاثیر هر کدام از کاتالیزورها را مشاهده کرد، بدین ترتیب که: $(IB4C/IC)Ca > (IB4C/IC)Na > (IB4C/IC)Mg$ ، که نشان دهنده فعالیت هر یک از عناصر Mg, Ca, Na می‌باشد. مسئله مهم دیگر فازهای CaB_6, Mg_2C_3 ایجاد شده در این وکنش‌ها می‌باشد با اینکه فازهای تشکیل شده پایداری کمی دارند برای ایجاد امکان حذف هرچه بهتر می‌توان حتی الامکان قبل از خالص سازی اندازه ذرات را بسیار ریز کرد. اگر بخواهیم تشکیل فازهای جانبی را در نتیجه گیری اعمال کنیم، می‌توان گفت بدلیل عدم ایجاد ترکیب مزاحم در استفاده از کلرید سدیم و همچنین ارزانتر بودن آن، ارجحیت دارد. (بعد از آن کلرید کلسیم و سپس کلرید منیزیم)



شکل ۳ - انجام واکنش در حضور کاتالیزور $CaCl_2$ / شکل ۴ - انجام واکنش در حضور کاتالیزور $MgCl_2$



شکل ۵ - انجام واکنش در حضور $NaCl$



حذف ناخالصی ها :

اسید بوریک : پس از اینکه محصول کوره آسیاب شده و با آب جوش واکنش داد ، ترکیب اسید بوریک حذف می گردد .

کربن : محدودیت زمان باعث می شود که : ۱- واکنش کامل انجام نشود(با اینکه میزان اسید بوریک را بیش از مقدار استوکیومتری در نظر گرفتیم ولی بطور کامل با کربن واکنش نداده است که در شکل‌های ۱ و ۲ نمایان است) .
۲- محدودیت زمان مانع از خروج ذرات کربن از بین دانه های کاربید بور می شود، در نتیجه با میزان بالایی از کربن روبرو هستیم ، حذف کربن به روش شیمیایی با دومحلول اسیدی(که ترکیب آنها قبلا گفته شد) مورد بررسی قرار می گیرد(به ازای یک گرم از محصول آسیاب شده کوره از ۱۰۰ میلی لیتر از هر محلول در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه استفاده می شود) . با مقایسه IB4C/IC هرکدام نتیجه می شود که عملا کارایی محلول شماره ۲ بهتر است ، ولی باز هم با درصد بالایی از کربن مواجه بوده که به نظر می رسد این مشکل با افزایش زمان در کوره های صنعتی قابل حل باشد(در کوره های صنعتی بدون استفاده از کاتالیزور زمان را حدود ۱۲ ساعت در نظر می گیرند [۲۱])

حذف ترکیبات بوجود آمده در اثر استفاده از کاتالیزورها : همانطور که اشاره شد پایدارترین ترکیب کاربید بور می باشد ولی تشکیل فازهای دیگر نیز اجتناب ناپذیر است . بسیاری از این فازها بدلیل ناپایداری امکان تشکیل ندارند و تعدادی هم که تشکیل می شوند با استفاده از خالص سازی شیمیایی یا حرارتی یا هردو قابل حذف هستند . وجود ناخالصی در محصول نهایی بسته به نوع مصرف آن متفاوت است ، در موارد حساس مانند کاربردهای هسته ای، صنایع هوا فضا و ... به خلوص بالایی نیاز است و در کاربردهایی نظیر پولیش مواد ، صنایع نسوز و ... وجود مقدار کمی ناخالصی مشکلی ایجاد نمی کند.

نتایج:

با افزایش دمای واکنش(افزایش آمپر) سرعت تجزیه اکسید بور و تولید کاربید بور افزایش می یابد .
با افزایش زمان واکنش امکان نفوذ کربن و ترکیب آن با بور بیشتر شده در نتیجه میزان کاربید بور افزایش یافته و ناخالصی ها کاهش می یابد .

با وجود اینکه نسبت IB4C/IC در استفاده از کاتالیزور کلرید کلسیم نسبت به نمونه های دیگر بیشتر است ولی بدلیل عدم ایجاد ترکیبات جانبی میان کربن - سدیم و بور - سدیم و همچنین ارزانتر بودن و سمی نبودن،وهمچنین عدم تبدیل به عناصر پرتو زا هسته ای ، استفاده از کاتالیزور NaCl توصیه می شود .

جهت حذف اسید بوریک باید محصول کوره را تا حدی که امکان دارد به ذرات ریزتری تبدیل کرد سپس درون آب کافی به مدت ۱۰ دقیقه جوشاند و شستشو داد .

محلول مناسب جهت حذف ناخالصی ها بخصوص کربن از ساختار محلولی شامل ۸۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ، ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک و ۴۰ گرم بی کرمت پتاسیم می باشد که در ۱۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه باعث اکسید شدن کربن وخروج آن از محلول می شود .



منابع و مراجع :

- (۱) تاثیر کار مکانیکی بر فرآیند سنتز کاربیدبور/فرهاد حسینی نسب؛ به راهنمایی: ... ابوطالبی، ... جوادپور. پایان نامه (کارشناسی ارشد) - دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۰. ص ۱-۱۵
- (۲) تولید پودر کاربید بور به روش کربوترمی در کوره های مقاومت الکتریکی/میررضا آزاده رنجبر؛ به راهنمایی: احسان طاهری نساج. پایان نامه (کارشناسی ارشد) - دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، ۱۳۸۱. ص ۱-۱۵
- (۳) تهیه پودر کاربید بور (B4C) و بررسی خواص آن/ مهري مشهدی؛ به راهنمایی: رسول صراف‌ماموری/پایان نامه (کارشناسی ارشد) - دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، ۱۳۷۷ صفحه ۱ تا ۱۵
- 4) *A.Alizadeh, E.Taheri-Nassaj, N.Ehsani, Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method, journal of the European Ceramic Society 24(2004) 3227-3234*
- 5) *Ducarroi Michel R (FR); Male Germain J (FR), Process for producing boron carbide coatings of controlled hardness", US4942062 - 1990-07-17*
- 6) <http://www.kfunigraz.ac.at/~belaj/Nm2000/14/sld001.htm>
- 7) *Nilment Fehmi (DE); Winter Heinrich (DE), Method of producing tarnish-resistant and oxidation resistant alloys, US5149498 - 1992-09-22*
- 8) *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps,*
Hugh O.Pierson
- 9) *Benton Samuel T, Masters David, Method for preparing boron carbide articles, US Patent3914371, 21oct.1975*
- 10) *Gray, E.G., Process for production of boron carbide. US Patent 2834651,13May 1958*
- 11) *Lipp Alfred, Reinmuth Klaus, Von Struensee Detlef, Ceramic bonded neutron plates of boron carbide and free carbon, US Patent 4684480,4August 1987*
- 12) *Thevenot, F. , Formation of bonds between elements of group IVB,IIIB, Inorganic reactions and methods. Vol.10,ed.J.J.Zuckerman , Jossey Bass, A Wiley Company,1989,pp.2-11*
- 13) *William Warren T., Improvements in and relating to boron carbide and method of making the same. US Patent 415392,18Nov1932*
- 14) *Rafaniello William, Moor William G., Producing boron carbide, US Patent 14July1987*
- 16) *دکتر علی سعیدی ، مبانی ترمودینامیک در متالورژی ، جلد اول، جدول شماره ۱*
- 17) *T. N. Nazarchuk, L. N. Mekhanoshina, The oxidation of boron carbide, Institute of Materials Problems, Academy of Sciences, Ukr. SSR 20 January 1963*
- 18) *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*
- 19) *Toth, L. E. Transition Metal Carbides and Nitrides; Academic Press: New York, 1971.*
- 20) <http://www.wikipedia.org/>
- Prepn process of boron carbide powder for nuclear industry CAO ZHONGWEN (CN) 21) u.s.pat CN1421386 - 2003-06-04*