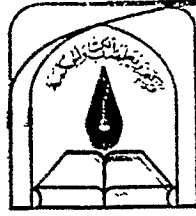


وزارت اطلاعات و امور علمی ایران  
تیم مهندسی



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مواد - سرامیک

۱۰ / ۱۲ / ۱۳۸۱

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مواد - سرامیک

# تولید پودر کاربید بور ( $B_4C$ ) به روش کربوترمی در کوره های مقاومت الکتریکی

امیر رضا آزاده رنجبر

استاد راهنما:

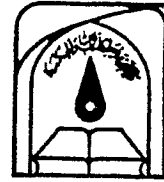
دکتر احسان طاهری نساچ

استاد مشاور:

دکتر ناصر احسانی

۱۳۸۰

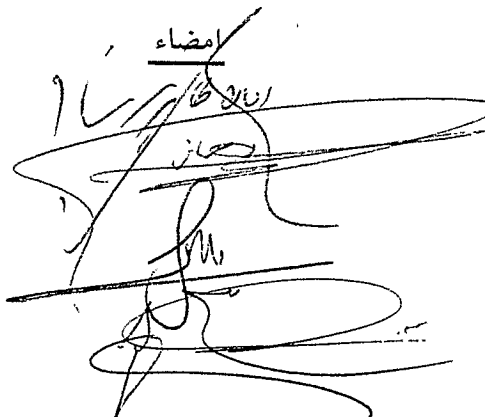
فروردین ۱۳۸۰



دانشگاه تربیت مدرس

## تاییدیه هیات داوران

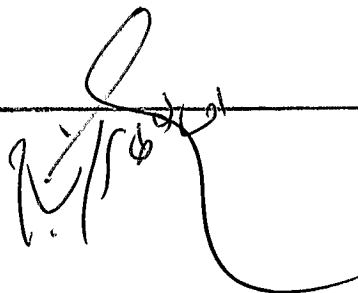
آقای امیررضا آرزو (پایان نامه ۱۰ واحدی خود را با عنوان تولید پودر کاربید پودر به روش کربوترمی در کوره های مقاومت الکتریکی در تاریخ ۸۱/۱/۳۱ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهائی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوی تایید و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد - سرامیک با گرایش پیشنهاد می کنند.

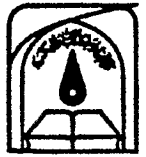
امضاء	نام و نام خانوادگی	اعضای هیات داوران
	آقای دکتر طاهری نساج	۱- استاد راهنما:
	آقای دکتر احسانی	۲- استاد مشاور:
	آقای دکتر صراف	۳- استادان ممتحن:
	آقای دکتر سرپولکی	
	آقای دکتر عبدالله زاده	۴- مدیر گروه:

(یا نماینده گروه تخصصی)

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان نامه / رساله مورد تایید است.

امضای استاد راهنما:





بسمه تعالی

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:  
کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته فلسفه فلسفه فلسفه است  
که در سال ۱۳۸۵ در دانشکده فلسفه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب  
آقای دکتر احمد / حاج، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر نا احسانی و مشاوره سرکار  
خانم / جناب آقای دکتر \_\_\_\_\_ از آن دفاع شده است.

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأديه کند.

ماده ۵ دانشگاه تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب امیر زاده رحیم دانشجوی رشته فلسفه فلسفه فلسفه مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: امیر زاده رحیم

تاریخ و امضا: ۱۵/۲/۸۵

AMR

کتابخانه

پندر و ملار

و همسر عزیز

## تقدیر و تشکر

### به نام خدا

ضمن تشکر و سپاس گزاری به درگاه حضرت حق .

بدین وسیله بر خود واجب می دانم از کلیه اساتید و دوستان گرامی که ضمن ارائه راهنماییهای ارزنده شان ، لطف و محبتشان را از من دریغ نداشته و صمیمانه در اجرای این طرح با من همکاری و همفکری نمودند تقدیر و تشکر نمایم .

از زحمات بیدریغ استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر احسان طاهری نساج که در انجام این پژوهش همواره مرا گام به گام در پیشبرد کارهایم هدایت نمودند و جناب آقای دکتر ناصر احسانی که مسئولیت مشاوره این پروژه را بر عهده داشتند کمال تشکر را دارم .

از آقای مهندس اشرفی املشی مدیریت محترم مرکز تحقیقات مواد غیر فلزی و کامپوزیت که در تهیه ابزار و مواد مورد نیاز و انجام آزمایشات مربوطه همواره یاریگر من بوده اند نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم .

از آقای محمود احمد زاده که در سراسر انجام این پروژه همواره یاریگر و همفکر من بوده اند و زحمات زیادی در این راستا متحمل شده اند سپاسگزارم.

از آقای مهندس سید علی خلیفه سلطانی که همواره از نظرات و پیشنهادات ایشان استفاده نموده ام کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

از آقای کاروانه مسئول محترم دستگاه XRD ، آقای شهسواری مسئول دستگاه جذب اتمی و STA و آقای اکبری مسئول دستگاه میکروسکوپ الکترونی سپاسگزارم .

در پایان از کلیه عزیزانی که در به ثمر رسیدن این پروژه تحقیقاتی نقش داشته اند تشکر نموده و برای همگی آرزوی موفقیت می نمایم .

## چکیده

کاربید بور متعلق به گروه مهمی از مواد سخت غیر فلزی شامل آلومینا، کاربید سیلسیم، نیتريد بور مکعبی و الماس می باشد. این ماده پس از الماس و نیتريد بور مکعبی سخت ترین ماده در بین مواد موجود می باشد. سرامیکهای ساخته شده از کاربید بور به دلیل دارا بودن خواص فوق العاده ای مانند سختی بالا، نقطه ذوب بالا، مقاومت پوششی عالی و دانسیته پایین قابلیت زیادی برای کاربرد بعنوان بسیاری از سرامیکهای سازه ای (Structural) از دمای محیط تا درجه حرارتهای بالا دارند. این سرامیکها در زمینه های مکانیکی، شیمیایی و هسته ای بکار می روند که از مهمترین کاربرهای مکانیکی این ماده می توان زره های سرامیکی جهت حفاظت نیروها و تجهیزات، ابزار برش و ساینده ها نام برد.

در این تحقیق برای تولید پودر کاربید بور روش کربوترمی در کوره های مقاومت الکتریکی که روشی اقتصادی است مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز کاربید بور با استفاده از مواد اولیه شامل اسید بوریک به عنوان منبع تامین کننده بور و کک نفتی و گرافیت به عنوان منبع تامین کننده کربن و عامل احیا صورت گرفت. نمونه هایی در محدوده دمایی ۲۰۰۰-۱۵۵۰ درجه سانتیگراد و در زمانهای مختلف با ترکیبات متفاوت تحت عملیات سنتز قرار گرفتند. دمای °C ۱۹۰۰ و نسبت اسید بوریک به کک نفتی برابر ۳/۲ به عنوان بهترین پارامترها انتخاب شدند.

محصول نهایی توسط XRD، SEM، STA، XRF، AA و PSA و آنالیزهای شیمیایی بررسی شد. کلمات کلیدی: کاربید بور، کوره های مقاومت الکتریکی، کربوترمیک، خواص، کاربرد،

کک نفتی، اسید بوریک

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	فصل اول : مقدمه.....
۶.....	فصل دوم : مروری بر منابع مطالعاتی.....
۸.....	۱-۲- ساختار بلوری کاربید بور.....
۹.....	۲-۲- خواص شیمیایی.....
۱۰.....	۳-۲- خواص فیزیکی.....
۱۰.....	۱-۳-۲- دانسیته.....
۱۱.....	۲-۳-۲- سختی.....
۱۳.....	۳-۳-۲- استحکام.....
۱۴.....	۴-۳-۲- چقرمگی.....
۱۵.....	۵-۳-۲- مدول یانگ و مدول برشی.....
۱۶.....	۶-۳-۲- خواص الکتریکی و ترمو الکتریکی.....
۱۶.....	۷-۳-۲- ضریب انبساط حرارتی.....
۱۶.....	۸-۳-۲- مقاومت به شوک حرارتی.....
۱۷.....	۴-۲- کاربردهای کاربید بور.....
۱۷.....	۱-۴-۲- کاربردهای مکانیکی.....
۱۸.....	۲-۴-۲- کاربردهای شیمیایی.....
۱۹.....	۳-۴-۲- کاربردهای هسته ای.....
۱۹.....	۴-۴-۲- کاربردهای الکتریکی.....
۲۰.....	۵-۲- روشهای تهیه کاربید بور.....
۲۰.....	۱-۵-۲- سنتز مستقیم از عناصر.....
۲۱.....	۲-۵-۲- رسوب گذاری از فاز گاز.....
۲۲.....	۳-۵-۲- روش احیا اکسید بور با منیزیم(منیزوترمیک).....
۲۵.....	۴-۵-۲- تهیه کاربید بور به روش احیا اکسید بور توسط کربن(کربوترمیک).....
۲۵.....	۱-۴-۵-۲- مکانیزم واکنش.....
۲۸.....	۲-۴-۵-۲- کوره تیوبی.....
۲۸.....	۳-۴-۵-۲- کوره قوس الکتریکی.....
۳۲.....	۴-۴-۵-۲- کوره مقاومت الکتریکی.....
۳۶.....	۵-۵-۲- جنبه اقتصادی.....



## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل سوم : فعالیتهای تجربی	۳۸
۳-۱- مشخصات مواد اولیه	۳۹
۳-۱-۱- اسید بوریک	۳۹
۳-۱-۲- گرافیت	۴۰
۳-۱-۴- کک نفتی	۴۱
۳-۱-۵- کاربرد بور	۴۳
۳-۲- تجهیزات مورد استفاده	۴۳
۳-۳- روش تحقیق	۴۷
۳-۳-۱- فرمولاسیون	۴۷
۳-۴- فرآیند تولید کاربرد بور	۴۸
۳-۵- بررسی نمونه های تهیه شده	۴۹
۳-۵-۱- آنالیز حرارتی STA	۵۰
۳-۵-۲- اکسیداسیون توسط اسید سولفورومیک	۵۱
۳-۵-۳- آنالیز کمی توسط دستگاه XRD	۵۱
فصل چهارم : نتایج و بحث	۵۲
۴-۱- آنالیز کمی	۵۳
۴-۲- آنالیز مخلوط مواد اولیه پس از مخلوط شدن	۶۰
۴-۳- تاثیر ذمای نهایی بر میزان تشکیل کاربرد بور	۶۱
۴-۴- تاثیر سرعت افزایش دما بر میزان تشکیل کاربرد بور	۶۹
۴-۵- تاثیر نسبت اسید بوریک به کک نفتی بر میزان تشکیل کاربرد بور	۷۵
۴-۶- تاثیر مدت زمان نگهداری در دمای ماکزیمم بر میزان تشکیل کاربرد بور	۸۰
۴-۷- تاثیر نوع منبع کربن بر میزان تشکیل کاربرد بور	۸۳
۴-۸- اثر عوامل فوق بر بازدهی محصول	۸۵
۴-۹- آنالیز محصول تولید شده	۸۷
۴-۱۰- بررسی مورفولوژی نمونه های تولیدی	۹۳
۴-۱۱- بررسی خواص محصول تخلیص شده	۹۸
فصل پنجم : نتیجه گیری نهایی و پیشنهادات	۱۰۲
مراجع	۱۰۴
ضمائم	۱۱۱

((فهرست اشکال))

صفحه	عنوان شکل
۸.....	شکل ( ۱-۲ )- نمودار فازی B-C
۹.....	شکل ( ۲-۲ )- ساختار بلوری کاربید بور
۱۰.....	شکل ( ۳-۲ )- تغییرات دانسیته کاربید بور بر حسب تغییرات نسبت بور به کربن
۱۲.....	شکل ( ۴-۲ )- تغییرات سختی B <sub>۴</sub> C بر اثر تغییر نسبت بور به کربن
۲۰.....	شکل ( ۵-۲ )- قطعات ساخته شده از کاربید بور به عنوان نازل‌های شات بلاست و زره
۳۱.....	شکل ( ۶-۲ )- شمایی از کوره ۱- در ابتدای راه اندازی ۲- واسط راه اندازی
۳۳.....	شکل ( ۷-۲ )- شمایی از کوره اچسون
۳۳.....	شکل ( ۸-۲ )- سیلندر کاربید سیلسیم تولیدی در کوره اچسون
۳۶.....	شکل ( ۹-۲ )- شمایی از مناطق مختلف سیلندر تولیدی
۴۰.....	شکل ( ۱-۳ )- الگوی پراش اشعه X اسید بوریک مورد استفاده
۴۱.....	شکل ( ۲-۳ )- الگوی پراش اشعه X پودر گرافیت مصرفی
۴۲.....	شکل ( ۳-۳ )- الگوی پراش اشعه X کک نفتی مصرفی
۴۳.....	شکل ( ۵-۳ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور خریداری شده از شرکت آلدريج
۴۴.....	شکل ( ۵-۳ )- شمایی از ترانس ساخته شده
۴۵.....	شکل ( ۶-۳ )- شمایی از کوره طراحی شده برای انجام پروژه
۵۴.....	شکل ( ۱-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۵٪ کربن
۵۴.....	شکل ( ۲-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۱٪ کربن
۵۵.....	شکل ( ۳-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۲٪ کربن
۵۵.....	شکل ( ۴-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۳٪ کربن
۵۶.....	شکل ( ۵-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۴٪ کربن
۵۶.....	شکل ( ۶-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۵٪ کربن
۵۷.....	شکل ( ۷-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۷٪ کربن
۵۷.....	شکل ( ۸-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۹٪ کربن
۵۸.....	شکل ( ۹-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۱۵٪ کربن
۵۸.....	شکل ( ۱۰-۴ )- الگوی پراش اشعه X کاربید بور همراه با ۰/۲۰٪ کربن
۶۰.....	شکل ( ۱۱-۴ )- منحنی کالیبراسیون شدت I <sub>c</sub> / I <sub>B4C</sub> بر حسب گرافیت افزوده شده
۶۲.....	شکل ( ۱۲-۴ )- الگوی پراش اشعه X نمونه (۱) دارای نسبت ۳ که تا دمای ۱۵۵۰°C
۶۲.....	شکل ( ۱۳-۴ )- الگوی پراش اشعه X نمونه (۱) دارای نسبت ۳ که تا دمای ۱۵۵۰°C
۶۳.....	شکل ( ۱۴-۴ )- الگوی پراش اشعه X نمونه (۲) دارای نسبت ۳ که تا دمای ۱۶۵۰°C
۶۳.....	شکل ( ۱۵-۴ )- الگوی پراش اشعه X نمونه (۲) دارای نسبت ۳ که تا دمای ۱۶۵۰°C
۶۴.....	شکل ( ۱۶-۴ )- الگوی پراش اشعه X نمونه (۳) دارای نسبت ۳ که تا دمای ۱۷۵۰°C



## فهرست جداول

صفحه	عنوان جدول
۱۲	جدول ( ۱-۲ )- میکروسختی چند ماده.....
۱۳	جدول ( ۲-۲ )- استحکام خمشی و فشاری چند ماده سخت.....
۱۴	جدول ( ۳-۲ )- نسبت استحکام به دانسیته چند ماده.....
۱۵	جدول ( ۴-۲ )- خواص الاستیک کاربید بور.....
۴۰	جدول ( ۱-۳ )- آنالیز شیمیایی اسید بوریک مصرفی.....
۴۱	جدول ( ۲-۳ )- آنالیز شیمیایی گرافیت مصرفی.....
۴۲	جدول ( ۴-۳ )- نوع و میزان ناخالصیهای موجود در کک نفتی مصرفی.....
۴۴	جدول ( ۵-۳ )- مشخصات فنی رکتیفایر ساخته شده برای انجام پروژه.....
۴۸	جدول ( ۶-۳ )- مشخصات نمونه های تهیه شده و شرایط سنتز آنها.....
۵۳	جدول ( ۱-۴ )- مشخصات نمونه های آماده شده.....
۵۹	جدول ( ۲-۴ )- نسبت $I_C/I_{B4C}$ برای هر یک از نمونه های جدول ( ۱-۴ ).....
۶۰	جدول ( ۲-۴ )- نوع و مقدار ناخالصیهای موجود در مواد اولیه پس از آسیاب کردن.....
۹۱	جدول ( ۳-۴ )- نسبت $I_C/I_{B4C}$ نمونه های مختلف.....
۹۲	جدول ( ۴-۴ )- آنالیز نمونه های تخلیص شده.....

# فصل اول

## مقدمه

## مقدمه :

کاربید بور ( $B_4C$ ) پودر کریستالی تیره رنگ مایل به سیاه است که در ساختار رمبوهدرال با ثوابت شبکه  $C' = 1/212 \text{ nm}$  و  $A' = 0/560 \text{ nm}$  متبلور می شود [۱]. این ماده نقطه ذوب بالا، خواص مکانیکی عالی و دانسیته پایینی دارد و پس از الماس و نیتريد بور مکعبی (CBN) بالاترین سختی را به نمایش می گذارد [۲].

به دلیل حلالیت کربن و بور در کاربید بور، این ماده از ترکیبات متفاوتی برخوردار است و رنج متغیری از نسبت B/C برای این ماده وجود دارد. اولین بار در سال ۱۸۵۸ ترکیبی از کاربید بور کشف شد و بعد از آن Joly در سال ۱۸۸۳ و Moissan در سال ۱۸۹۴ میلادی به ترتیب ترکیبات  $B_4C$  و  $B_6C$  را شناسایی نمودند. ترکیب استوکیومتری  $B_4C$  در سال ۱۹۳۴ مشخص گردید. پس از سال ۱۹۵۰ با توجه به خواص منحصر به فرد و عالی این ماده، مطالعات گوناگونی در مورد ساختار و خواص این ماده انجام پذیرفت [۲].

کاربید بور از دیر گدازی بسیار بالایی برخوردار است و نقطه ذوبی برابر  $2450^\circ\text{C}$  دارد و در دمایی بالاتر از  $3500^\circ\text{C}$  می جوشد [۳]. به دلیل داشتن پیوند کووالانسی در ساختار کریستالی، این ماده از استحکام مکانیکی بالایی برخوردار است و این خاصیت خود را تا دمای  $1500^\circ\text{C}$  در اتمسفر غیر اکسیدی حفظ می کند [۳].

تافنس این ماده در محدوده  $3/9 - 3/7 \text{ MPa.m}^{1/2}$  می باشد [۴] و مدول یانگ (E) آن  $\text{GPa}$   $460 - 360$  است [۲]. به دلیل خواص ویژه، این ماده می تواند به عنوان تقویت کننده

(reinforcement) در کامپوزیتهای زمینه سرامیکی، فلزی یا پلیمری بکار رفته و خواص شیمیایی و مکانیکی آنها را افزایش دهد [۵].

کاربرد بور یک نیمه هادی دمای بالا می باشد که با حضور ناخالصیها نیمه هادی نوع P می باشد [۳] پهنای منطقه ممنوعه آن  $0.8 \text{ eV}$  است و هدایت الکتریکی آن با افزایش دما زیاد می شود [۲].

این ماده به دلیل دانسیته کم و سختی بسیار بالا، به عنوان صفحات زرهی سبک برای حفاظت از تجهیزات و ادوات نظامی مانند تانک و بال گرد در مقابل گلوله هایی با کالیبر بالا مورد استفاده قرار می گیرد [۲-۳]. در اثر برخورد پرتابه به سطح ماده سرامیکی، انرژی جنبشی پرتابه توسط ایجاد میکروتکرک در صفحه سرامیکی جذب شده و مقداری از انرژی گلوله نیز توسط انعکاس موج شوک از طریق ماده سرامیکی خنثی می شود.

مهمترین مشکل تکنولوژیکی کاربرد بور، تولید قطعات و زینتر آنها می باشد. این مواد به دلیل دارا بودن پیوند کووالانسی، قابلیت زینتر پذیری بسیار پایینی دارند و اغلب بوسیله زینترینگ تحت فشار به دانسیته های بالا می رسند. قطعه تولیدی کاربرد بور ساخته شده به روش پرس داغ (HP) سختی حدود  $3500 \text{ kg/m}^2$  و دانسیته ای حدود  $2.4-2.5 \text{ g/cm}^3$  دارد. دانسیته پایین و ضخامت مطلوب برای کاربردهای زرهی،  $B_4C$  را ماده ای مناسب در این زمینه می کند [۴]

کاربرد بور یکی از پایدارترین ترکیبات بوده و آنالپی استاندارد تشکیل آن بسیار پایین است [۴] و به همین دلیل در مقابل اغلب محلولهای آبی اسیدهای معدنی و قلیاها مقاوم می باشد. پایداری شیمیایی بالای این ماده در کنار سختی و مقاومت پوششی بالا باعث شده است که این ماده برای ساخت محفظه های شیمیایی مختلف برای اسیدها و بازها مورد استفاده قرار گیرد [۷].