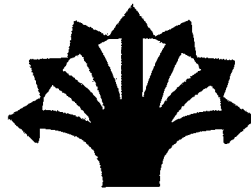


الله اعلم
بالحق





پژوهشگاه مواد و انرژی

سنتز کاربیدبور از طریق احیاء حرارتی با منیزیم

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی مواد - سرامیک

مهدی شفیعی آفرانی

۱۳۸۲ / ۸ / ۲۰

استاد راهنما:

دکتر علیرضا آقایی

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهران - آرا

استادان مشاور:

دکتر بیژن افتخاری - دکتر کاووس فلامکی

شهریور ۷۸

۴۸۱۲

چکیده

در این پروژه با استفاده از روش سنتز احتراقی و بهره‌گیری از مواد اولیه‌ای همچون اکسیدبور، دوده و فلز منیزیم، در اتمسفر هیدروژن، پودر کاربیدبور سنتز گردید. در این راستا برخی از عوامل مؤثر و تهیه کاربید بور از قبیل نسبت مولی اجزاء، دمای واکنش، استفاده از جوانه و مقدار آن و اثر عملیات حرارتی بر محصول بدست آمده بررسی شد.

برای تعیین ویژگیهای محصول، از روشهای BET, SEM, XRD استفاده شد.

نتایج حاصل از این بررسی ها نشان داد که استفاده از ۶ قسمت مولی Mg، ۲ قسمت مولی B_2O_3 و ۱ قسمت مولی C، بهترین شرایط ترکیبی را در دمای $1100^\circ C$ مهیا می‌سازد. همچنین نتایج حاصل از آزمایشهای XRD نشان داد که استفاده از پودر کاربید بور به عنوان جوانه به افزایش قابل توجهی در میزان محصول منجر می‌گردد. عملیات حرارتی مجدد محصول سنتز شده در دمای $1300^\circ C$ نشان داد که پس از انجام این عملیات، جابجایی فواصل بین شبکه‌ای و افزایش اندازه ذرات پودر صورت می‌گیرد.

سیاسنامه

حمد و ستایش مخصوص خداوندی است که الطاف بی کرانش همواره بر سر همه کائنات سنایه افکنده است. خداوندی که همه بندگان را به سپاسگزاری دعوت کرده است. وظیفه خود می دانم که از کلیه سرورانی که در انجام کار حاضر مرا یاری کردند، تشکر و قدردانی نمایم. از آقای دکتر مضطرزاده ریاست محترم پژوهشگاه به خاطر امکانات قابل توجهی که جهت انجام پروژه برای دانشجویان مهیا می کنند، سپاسگزارم. از استاد ارجمندم آقای دکتر علیرضا آقایی که همواره با گشاده رویی مرا از راهنمایی های بی دریغشان بهره مند ساختند و آموخته های بسیاری را مدیون ایشان هستم، بسیار سپاسگزارم. همچنین از آقایان دکتر بیژن افتخاری یکتا و دکتر کاووس فلامکی که از راهنمایی های ارزنده و همیشگی شان استفاده فراوانی بردم، تشکر می نمایم.

از آقایان دکتر مهران صولتی هنجین، ریاست محترم پژوهشکده سرامیک، دکتر علی اکبر فراشیانی، مهندس سید نوید رضوی، مهندس سعید صافی نجف آبادی و مهندس محمد رضوانی که در انجام این کار از کمکهای مکرر ایشان استفاده نمودم، سپاسگزارم.

از آقایان دکتر کاووس فلامکی، سید نصر... صفوی، مهندس محمد حسین مرادلی، مهندس سید بهزاد طباطبایی و مهندس بختیاری از پژوهشگاه صنعت نفت و خانمها

مهندس صدیقه خطیب زاده، مهندس مهناز خنجری و مهندس فرخ سادات هالک که در انجام آنالیزهای مختلف کمک‌های شایانی نمودند، سپاسگزارم.

از آقای دکتر رحیم نانی و همکارانشان در پژوهشکده نیمه هادی‌ها که در تجهیز کوره تیوبی کمک‌های قابل توجهی نمودند تشکر می‌نمایم.

از آقای حسن کاویانی‌نیا که برای تایپ پایان‌نامه زحمات زیادی کشیدند، سپاسگزارم. از تکنیسین‌های پرتلاش پژوهشکده سرامیک آقایان عباس کشاورز، ابراهیم جبّاری، حسن کاویانی‌نیا و همچنین از کارکنان پشتیبانی آن پژوهشکده آقای ابوالحسن طلایی‌فر، خانم مریم دهقان و نیز آقای عباس‌علی نصرآبادی به خاطر کمک‌های فراوانشان تشکر می‌نمایم. از آقای دکتر Thevenot از کشور فرانسه که با ارسال مقاله به انجام این کار کمک کردند، سپاسگزارم.

از کارکنان محترم انبار، تأسیسات، تدارکات و کارگاه که در تهیه مواد اولیه و تجهیز و راه اندازی کوره کمک‌های در خور توجهی نمودند، تشکر می‌کنم.

از آقایان آرش رضایی و محمد دولابی به خاطر زحماتشان در تحصیلات تکمیلی سپاسگزارم.

از آقای دکتر اسفندیار افشاری و خانمها دولت سامیاکلانتری، مریم ایزدیار، مینا شفیعی و فاطمه تندروان‌مرادی که در جستجو و تهیه مقالات و مراجع مرایاری دادند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

در پایان از کلیه کسانی که در این کار مرایاری دادند و نامشان از قلم افتاده است، تشکر می‌نمایم. دوام توفیقات الهی همگان را از حضرت احدیت خواستارم.

مهدی شفیعی آفرانی

شهریور ۷۸

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه.....
۲	فصل اول: مروری بر منابع مطالعاتی.....
۲	۱-۱- روش‌های تهیه کاربید بور.....
۲	۱-۱-۱- روش‌های صنعتی تهیه پودر.....
۲	۱-۱-۱-۱- احیاء اکسید بور یا اسید بوریک با کربن.....
۳	۱-۱-۱-۲- احیاء اکسید بور با منیزیم در حضور دوده.....
۶	۱-۲- روش‌های آزمایشگاهی تهیه کاربید بور.....
۶	۱-۲-۱- روش‌های تهیه پودر.....
۷	۱-۲-۱- لایه نازک تهیه شده به روش CVD.....
۷	۱-۲-۱-۱- الیاف.....
۸	۱-۲-۱-۱- رشد بلور.....
۸	۲-۱- سینترکردن پودرهای کاربید بور.....
۸	۲-۱-۱- سینترکردن بدون فشار.....
۹	۲-۲-۱- پرس گرم.....
۱۰	۲-۲-۱-۱- پرس ایزوستاتیک گرم.....
۱۱	۲-۲-۱-۱- سینترکردن با مایکروویو.....

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۱	۳-۱- نمودار فازی سیستم B-C
۱۲	۴-۱- ساختار بلوری کاربید بور
۱۳	۵-۱- خواص شیمیایی کاربید بور
۱۴	۶-۱- خواص فیزیکی کاربید بور
۱۴	۱-۶-۱- چگالی
۱۵	۲-۶-۱- ضریب انبساط حرارتی
۱۵	۳-۶-۱- ظرفیت گرمایی ویژه
۱۵	۴-۶-۱- خواص ترموالکتریک
۱۶	۵-۶-۱- سختی
۱۸	۶-۶-۱- استحکام
۱۸	۱-۶-۶-۱- اثر تخلخل و اندازه دانه
۱۹	۲-۶-۶-۱- رفتار در دمای بالا
۱۹	۷-۶-۱- چقرمگی
۲۰	۸-۶-۱- مدول یانگ
۲۱	۹-۶-۱- ضریب پوآسون
۲۱	۱۰-۶-۱- مدول برشی
۲۲	۱۱-۶-۱- مقاومت به شوک حرارتی
۲۲	۱۲-۶-۱- انرژی شکست

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲۲	۷-۱- کاربردهای عمده صنعتی کاربید بور
۲۲	۱-۷-۱- کاربردهای براساس سختی
۲۳	۲-۷-۱- کاربردهای شیمیایی
۲۳	۳-۷-۱- کاربردهای الکتریکی
۲۳	۴-۷-۱- کاربردهای هسته‌ای
۲۵	فصل دوم: فعالیت‌های تجربی
۲۵	۱-۲- مواد اولیه
۲۷	۲-۲- تهیه پودر کاربید بور
۳۰	۳-۲- آنالیزهای انجام شده
۳۱	فصل سوم: نتایج و بحث
۳۱	۱-۳- اثر استوکیومتری
۳۴	۲-۳- اثر دما
۳۷	۳-۳- اثر جوانه
۴۰	۴-۳- اثر عملیات حرارتی
۴۴	فصل چهارم: جمع‌بندی کلی
۴۵	- پیشنهادها
۴۶	- مراجع

مقدمه

کاربید بور دارای نقطه ذوب بالا، سختی بسیار زیاد، خواص مکانیکی خوب و چگالی پایین است. این ماده مقاومت بسیار خوبی در برابر حملات شیمیایی دارد و جذب نوترون آن بالا است. امروزه در ساخت قطعات جاذب نوترون، زره‌های سبک، ساینده‌ها و غیره به کار می‌رود [۱].

کاربید بور از ترکیبات متفاوتی برخوردار است. ترکیبی از کاربید بور برای اولین بار در سال ۱۸۵۸ میلادی کشف شد. بعد از آن Joly در سال ۱۸۸۳ و Moissan در سال ۱۸۹۴ میلادی به ترتیب ترکیبات B_4C و B_6C را شناسایی کردند. ترکیب B_4C نیز در سال ۱۹۳۴ مشخص گردید. پس از سال ۱۹۵۰ مطالعات گوناگونی بر ساختار و خواص این ماده انجام گرفت [۱].

با توجه به خواص ذکر شده و کاربردهای راهبردی این ماده در صنایع مختلف، سنتز آن به عنوان اولین گام برای تهیه قطعات مورد نیاز کشور ضروری به نظر می‌رسد. از میان روشهای مختلف سنتز کاربید بور، روش احیاء حرارتی با منیزیم به دلیل نیاز به دمای پایین تروبه دست آمدن محصول بسیار ریز انتخاب گردید و برخی از عوامل مؤثر بر آن بررسی شد.

فصل اول

مروری بر منابع مطالعاتی

۱-۱ روشهای تهیه کاربید بور

امروزه کاربید بور به روشهای گوناگونی تهیه می‌گردد. این روشها را می‌توان به دو دسته صنعتی و آزمایشگاهی تقسیم نمود.

۱-۱-۱ روشهای صنعتی تهیه پودر

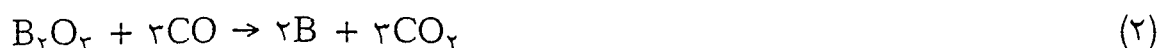
تولید سالیانه این ماده در کشورهای غربی در حدود ۶۰۰-۵۰۰ تن است [۲].

۱-۱-۱-۱ احیاء اکسید بور یا اسید بوریک با کربن

واکنش کلی به صورت زیر است:



این واکنش شدیداً گرماگیر است ($\Delta H = 1812 \text{ kJ/mol}$) [۲] و در دو مرحله رخ می‌دهد:

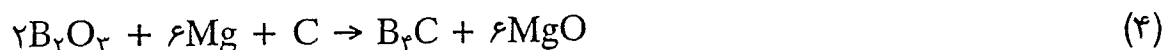


برای تهیه کاربیدبور از این روش ابتدا بریکت‌هایی (قطعات مکعبی) از مخلوط B_2O_3 و C تهیه و در یک کوره قوس الکتریکی قرار می‌گیرند. آنگاه دمای ناحیه مرکزی کوره را به $2200-2500^\circ C$ می‌رسانند و کلوخه‌هایی با ترکیب تقریبی $B_{4/3}C$ که حاوی درصد کمی گرافیت آزاد است به دست می‌آید. سپس این کلوخه‌ها، خرد شده و آسیاب می‌گردد و ناخالصی‌های ایجاد شده طی آسیاب کردن با اسیدشویی خارج می‌شود. با توجه به این‌که مناطق بیرونی کوره از دمای کمتری برخوردارند ($1200-2200^\circ C$) دارای محصولات واکنش نکرده بوده و باید مجدداً در چرخه تولید قرار گیرند [۱،۳-۵].

برای سنتز کاربیدبور از یک کوره تیوبی گرافیتی با اتمسفر کنترل شونده در محدوده دمایی ($1800-1900^\circ C$) نیز می‌توان استفاده کرد. در این حالت کاربید بور استوکیومتری با دانه‌های ریز ($0.5-5\mu m$) به دست می‌آید، ولی بازده آن کمتر از کوره قوس الکتریکی است [۱،۳،۴].

۱-۱-۱-۲ احیاء اکسید بور با منیزیم در حضور دوده^(۱)

در این روش واکنش به شدت گرمازا و به صورت زیر است [۱]:



ماده اولیه تأمین کننده اکسیدبور در این واکنش معمولاً B_2O_3 ، اسید بوریک و یا بوراکس [۶] است. از دوده و یا هیدروکربنهای محلول مانند اتیلن گلیکول و شکر نیز جهت تأمین کربن استفاده می‌گردد [۷].

این روش جزء روشهای سنتز احتراقی^(۲) محسوب می‌گردد و در دسته بندی روشهای

احتراقی، در گروه واکنشهای ترمیت^(۱) قرار می‌گیرد. در این گروه از واکنشها معمولاً از مخلوط Mg و Al و یک اکسید فلزی استفاده می‌گردد [۸].

این واکنش دارای دو مرحله است. مرحله اول احیاء اکسید بور با منیزیم و بدست آمدن بور فلزی و مرحله دوم ترکیب بور با کربن و تشکیل کاربید بور است. مرحله اول این واکنش اهمیت زیادی دارد؛ زیرا قسمت عمده انرژی لازم برای ادامه واکنش و تشکیل محصول در این مرحله ایجاد می‌شود [۹]. مخلوط مواد اولیه را می‌توان به طور موضعی از یک نقطه گرم کرد و واکنش پس از افروزش^(۲) ادامه یابد و یا مواد واکنش دهنده را در کوره قرار داد و آن را تا دمای $1200-1000^{\circ}\text{C}$ گرم کرد [۱]. دمای سیستم پس از آغاز واکنش به سرعت بالا می‌رود و به دمای نهایی احتراق^(۳) که بسیار بالاتر از دمای شروع واکنش است، می‌رسد و موج خود احتراقی به سرعت کل سیستم را در بر می‌گیرد [۹].

از عوامل موثر بر واکنشهای احتراقی می‌توان اندازه و توزیع اندازه ذرات، چگالی قطعات پرس شده، اتلاف حرارتی، روش افروزش، دمای افروزش و سرعت گرم کردن و استوکیومتری مواد واکنش دهنده را نام برد [۹].

در واکنشهایی که یک فاز مذاب وجود دارد، عامل کنترل کننده احتراق ممکن است فرایند نفوذ^(۴) یا مکش لوله‌های مویین باشد. اندازه ذرات تعیین می‌کند که کدام یک از این دو در کنترل احتراق بیشتر عمل می‌کند. هر چه اندازه ذرات کوچکتر باشد، فرایند نفوذ بر کنترل احتراق اثر بیشتری می‌گذارد. علاوه بر این، افزایش اندازه ذرات، باعث کاهش دمای نهایی احتراق و کاهش سرعت موج خود احتراقی می‌گردد [۹].

گفته می‌شود که یک چگالی بهینه برای قطعات پرس شده وجود دارد. چگالی کم قطعه تماس

1. Thermite

2. Ignition

3. Maximum of combustion Temperature

4. Diffusion

اندک ذرات با یکدیگر را در پی دارد که منجر به عدم پیشرفت واکنش می گردد. از سوی دیگر چگالی قطعه نباید آنقدر زیاد باشد که به اتلاف حرارتی زیاد، ناشی از هدایت حرارتی بالای محصول، از منطقه واکنش منجر گردد؛ زیرا چنین حالتی ادامه واکنش را مشکل می کند. همچنین بالا بودن چگالی در مواردی که فاز مایع وجود دارد، باعث جلوگیری از خروج گازهای درون قطعه می شود و گاهی فشار ایجاد شده در حفرات به متلاشی شدن قطعه منجر می گردد [۹].

اتلاف حرارتی بر دمای احتراق، سرعت انتشار و پایداری موج احتراق اثر می گذارد. شکل هندسی نمونه های خام (مخصوصاً نسبت سطح / حجم) نیز بر اتلاف حرارتی اثر قابل توجهی دارد. بدین ترتیب که در نمونه های با ابعاد کوچک، میزان اتلاف حرارتی شعاعی بالاست و باعث کاهش سرعت احتراق می گردد. بنابراین از نظر ابعادی یک اندازه بحرانی وجود دارد، که زیر آن موج احتراق ناپایدار شده و از بین می رود [۹].

پس از اتمام فرایند سنتز، جهت خروج منیزیا، بورایدها (مانند MgB_2 و غیره) و فلز Mg واکنش نکرده، محصول نهایی با H_2SO_4 یا HCl و سپس با آب گرم شسته می شود. محصول به دست آمده کاربید استوکیومتری با گرانوله های ریز ($5-10 \mu m$) است. گفته می شود درحالی که در سایر موارد محصول حاوی حدود ۲٪ گرافیت آزاد است، از این روش می توان محصولی عاری از گرافیت تهیه کرد [۱،۲].

در صورتی که پس از عملیات مذکور مقادیری از کربن و منیزیم در پودر سنتز شده باقی بماند، با عملیات حرارتی تحت خلاء ($1600^\circ C$ ، $10^{-2} mbar$ ، ۲h) کربن آزاد و منیزیم رامی توان خارج کرد. لازم به ذکر است که پس از عملیات حرارتی در دمای $1600^\circ C$ طی ۱ ساعت، سطح ویژه پودر اولیه از $21 m^2/gr$ به $5 m^2/gr$ می رسد. پودر به دست آمده با آسیای خردایشی^(۱)، آسیا

می‌شود. ناخالصی فولاد به وسیله اسیدشویی با HCl خارج می‌گردد [۱،۱۰].

۲-۱ روشهای آزمایشگاهی تهیه کاربید بور

۱-۲-۱-۱ روشهای تهیه پودر

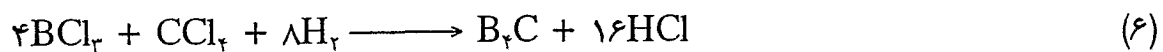
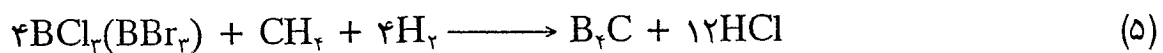
با استفاده از پلاسمای هیدروژن-آرگون، از مخلوطی از H_2 ، CH_4 و BCl_3 پودر کاربید بور تولید می‌شود. بازده این روش بسیار بالا و محصول دارای محدوده استوکیومتری وسیع است و معمولاً از گرانوله‌های کروی ریزی (۲۰-۳۰ nm) تشکیل می‌گردد [۱،۳،۴].

پودرهای بسیار ریز B_4C (۳-۴ nm) با تجزیه حرارتی مخلوط H_2 ، CH_4 (C_2H_4) و BCl_3 به وسیله لیزر به دست می‌آید [۱۱].

پیش‌ساز^(۱) رسوبی آمورف B-C-Cl با واکنش CCl_4 با BCl_3 در هپتان در حضور سدیم بدست می‌آید. پس از تجزیه حرارتی این پیش‌ساز، ذرات بسیار ریز و آگلومره شده B_4C همراه با ۱۰٪ کربن اضافی بدست می‌آید. معمولاً پودر حاصل علاوه بر ناخالصی کربن حاوی ناخالصی‌های دیگری همچون SiO_2 ، SiC ، BN نیز است. این روش معمولاً بازده کمی دارد [۱۲]. علاوه بر روش‌هایی که تاکنون بررسی شدند روش‌های دیگری نیز وجود دارد که از طریق آن‌ها می‌توان اشکال دیگری از کاربید بور (به غیر از پودر ریز دانه) را تهیه کرد. اکنون به بررسی این روش‌ها می‌پردازیم.

۱-۲-۲-۱-۲ تهیه لایه نازک به روش رسوب شیمیایی از فاز بخار (CVD)

در این روش با استفاده از روش رسوب شیمیایی از فاز بخار (CVD) یک لایه جامد بر سطح پایه‌های مختلف نشانده می‌شود. هر یک از واکنش‌های (۵) و (۶) برای این منظور می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند:



معمولاً دمای انجام این عمل در محدوده $(1000-1800^\circ\text{C})$ است [۱۳، ۱۴]

از مخلوط H_2 ، CH_4 ، B_4H_6 (یا BBr_3) با پلاسما میکروویو در محدوده دمایی $(400-600^\circ\text{C})$ لایه نازک نشانده شده است. لایه‌های نازک بور-کربن آمورف با سختی بسیار بالا (5000 Kg/mm^2) رسوب کرده‌اند و بیشترین ریزسختی برای نمونه‌های حاوی ۳۸٪ کربن (خارج از محدوده یکنواختی فازی) بدست آمده است [۱].

۱-۲-۱-۳ الیاف^(۱)

از روش تهیه لایه نازک بر یک پایه، با بهره‌گیری از روش CVD، می‌توان برای تهیه الیاف بور نیز استفاده کرد. در این روش یا (الف) لیف کربن به عنوان پایه در نظر گرفته می‌شود و با نشان دادن بور بر آن و واکنش بور و کربن کاربرد بور به دست می‌آید؛ و یا این‌که (ب) لیف بور به عنوان پایه در نظر گرفته شده و لایه B_4C (از طریق واکنش (۵)) بر آن نشانده می‌شود [۱].