



دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد - گرایش شناسایی و انتخاب مواد فلزی

عنوان :

**بررسی پارامترهای موثر بر سنتز مکانو شیمیایی**

**کاربید مولیبدن نانو کریستالی**

نگارش :

سیروس خباز

استاد راهنما :

دکتر عباس هنربخش رئوف

استاد مشاور :

دکتر ابوالقاسم عطائی

بهمن 1391

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## تقدیر و تشکر

اکنون که بیاری پروردگار بخش دیگری از راه بلند و بی پایان علم سپری شده است و گام دیگری از زندگی را پشت سر نهاده ایم، بر خود لازم می دانم از همه کسانی که مراد این مسیریاری کرده اند تشکر و قدردانی نمایم.

در ابتدا از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر عباس، هنرمند بخش رونق و جناب آقای دکتر ابوالقاسم عطائی به خاطر راهنمایی ها، حمایت ها و

تشویق های ایشان در طول انجام این تحقیق تشکر می کنم. همچنین از جناب آقای مهندس مرتضی ثقفی جهت همکاری در به انجام رساندن

این پژوهش صمیمانه سپاس گذاری می نمایم. به علاوه از جناب آقای دکتر امید میرزایی و جناب آقای دکتر بهروز قاسمی که زحمت بازخوانی

این پایان نامه را قبل نمودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در پایان جادارم که از زحمات بی دریغ مسوولیت محترم آزمایشگاه های دانشکده مهندسی مواد دانشگاه سمنان، جناب آقای مهندس شاهی تشکر

نمایم. در ضمن از مساعدت و همکاری شرکت پارس مولیدین جهت تهیه مواد اولیه این تحقیق نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

تقدیم به:

چشمه های جوشان محبت؛

جلوه های مهر و عطف الهی؛

لجندهای پر مهر زندگی ام؛

پدر و مادر عزیزم...

که در تمام مراحل زندگی راه و رسم دست زیستن را به من آموختند

## چکیده

در پژوهش حاضر، تهیه کاربرد مولیبدن نانوکریستالی به روش احیای مکانیکی - شیمیایی تری اکسید مولیبدن ( $\text{MoO}_3$ ) با گرافیت و با استفاده از آسیای پر انرژی سیاره‌ای بررسی گردید و تغییرات فازی و ساختاری، متوسط اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه محصولات مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که در حین آسیاکاری مکانیکی  $\text{MoO}_3$  با گرافیت در دمای محیط، کاربرد مولیبدن تشکیل نمی‌شود و تنها بعد از مدت زمان‌های طولانی آسیاکاری  $\text{MoO}_3$  بطور جزئی به  $\text{MoO}_2$  احیا گردید. این نتایج با بررسی‌های ترمودینامیکی صورت پذیرفته جهت تهیه  $\text{Mo}_2\text{C}$  در حین آسیاکاری از مخلوط  $\text{MoO}_3$  و گرافیت کاملاً سازگار بود. عملیات حرارتی مخلوط 20 ساعت آسیاکاری شده از  $\text{MoO}_3$  و گرافیت با ترکیب استوکیومتری در دمای  $600^\circ\text{C}$  به مدت 1 ساعت منجر به تشکیل فاز  $\text{MoO}_2$  گردید. هنگامی که دمای عملیات حرارتی به  $850^\circ\text{C}$  افزایش یافت،  $\text{MoO}_2$  به مولیبدن فلزی احیا شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که ترکیب استوکیومتری میزان گرافیت لازم به منظور تشکیل کاربرد مولیبدن پس از عملیات حرارتی نمونه 20 ساعت آسیاکاری شده را فراهم نمی‌آورد و تشکیل کاربرد مستلزم وجود گرافیت بیش از مقدار استوکیومتری است. همچنین مشخص شده که در حین تشکیل کاربرد مولیبدن، مولیبدن فلزی به عنوان یک فاز میانی تشکیل می‌شود. مکانیزم احیای کربوترمی  $\text{MoO}_3$  جهت سنتز کاربرد مولیبدن نیز با توجه به نتایج DTA و XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده مورد بحث قرار گرفت. در نهایت اندازه متوسط کریستالیت‌های  $\text{Mo}$ ،  $\text{MoO}_2$  و  $\text{Mo}_2\text{C}$  در اثر عملیات حرارتی به ترتیب برابر 46، 58 و 54 نانومتر محاسبه گردید.

**واژه های کلیدی:** آسیاکاری مکانیکی، تری اکسید مولیبدن، احیای کربوترمی، کاربرد مولیبدن

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	فصل اول: مقدمه
4	فصل دوم: مروری بر منابع
5	1-2- مقدمه
5	2-2- تعریف و طبقه بندی کاربیدها
6	3-2- مشخصات عمومی کاربیدها
6	2-3-1- کاربیدهای بین نشین
8	2-3-2- کاربیدهای کووالانسی
8	2-3-3- کاربیدهای میانی
8	2-3-4- کاربیدهای شبه نمکی
9	2-4- کاربیدهای مولیبدن
12	2-5- خواص، مشخصات و کاربرد های صنعتی کاربید مولیبدن ( $\text{Mo}_2\text{C}$ )
15	2-6- روش های سنتز کاربید مولیبدن
16	2-6-1- سنتز کاربید مولیبدن به روش کربوره کردن اکسید مولیبدن با استفاده از گازهای حاوی کربن
16	2-6-1-1- سنتز کاربید مولیبدن با استفاده از گاز پروپان به روش TPRE
19	2-6-1-2- سنتز کاربید مولیبدن با استفاده از گاز بوتان به روش TPRE
20	2-6-1-3- مکانیزم تبدیل مرحله به مرحله اکسید مولیبدن ( $\text{MoO}_3$ ) به کاربید مولیبدن ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) با استفاده از مخلوط $\text{H}_2$ و یک گاز هیدروکربنی
21	2-6-2- تهیه کاربید مولیبدن به روش رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)

- 23 3-6-2- سنتز کاربید مولیبدن به روش محلول سازی
- 25 4-6-2- سنتز کاربید مولیبدن به روش الکتروشیمیایی دما بالا
- 27 5-6-2- سنتز کاربید مولیبدن به روش صوتی - شیمیایی
- 28 6-6-2- سنتز کاربید مولیبدن به روش کربوترمال
- 29 1-6-6-2- مکانیزم احیای کربوترمی
- 30 7-6-2- سنتز کاربید مولیبدن به روش احیای کربوترمی تحت اتمسفر هیدروژنی
- 32 8-6-2- سنتز کاربید مولیبدن به روش آسیاکاری مکانیکی
- 32 1-8-6-2- تاریخچه و معرفی آسیاکاری مکانیکی
- 33 2-8-6-2- مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی
- 35 3-8-6-2- مکانیزم فعال سازی مکانیکی
- 36 4-8-6-2- انواع آسیاهای مورد استفاده در آسیاکاری و آلیاژسازی مکانیکی
- 40 5-8-6-2- پارامترهای موثر بر فرایند آسیاکاری
- 45 6-8-6-2- تحقیقات مرتبط با آسیاکاری و آلیاژسازی مکانیکی مولیبدن
- 52 فصل سوم: مواد و روش انجام آزمایش
- 53 1-3- مواد اولیه
- 54 2-3- انجام آزمایش ها و تهیه نمونه ها
- 54 1-2-3- اختلاط مواد اولیه در احیای مکانیکی - شیمیایی پودر  $\text{MoO}_3$  با گرافیت
- 54 1-1-2-3- فرآیند آسیاکاری
- 56 2-1-2-3- عملیات حرارتی نمونه های فعال شده از مخلوط پودری  $\text{C/MoO}_3$
- 57 3-3- تجهیزات مورد استفاده جهت شناسایی نمونه ها
- 57 1-3-3- آنالیز اندازه ذرات (LPSA)

57	2-3-3- آنالیز حرارتی (DTA/TG)
58	3-3-3- آنالیز فازی (XRD)
59	4-3-3- تعیین اندازه دانه ها
60	5-3-3- بررسی مورفولوژی نمونه‌ها (SEM)
61	فصل چهارم: نتایج و بحث
62	1-4- شناسایی مواد اولیه مورد استفاده
64	2-4- نتایج حاصل جهت تهیه $\text{Mo}_2\text{C}$ نانو کریستالی
64	1-2-4- بررسی فرآیند احیای مکانیکی - شیمیایی $\text{MoO}_3$ با گرافیت
64	1-1-2-4- آنالیز فازی
68	2-1-2-4- بررسی ترمودینامیکی احیای مکانیکی - شیمیایی $\text{MoO}_3$ با گرافیت
72	3-1-2-4- آنالیز حرارتی
75	4-1-2-4- آنالیز فازی نمونه‌های عملیات حرارتی شده
82	5-1-2-4- بررسی مکانیزم تبدیل مرحله به مرحله $\text{MoO}_3$ به $\text{Mo}_2\text{C}$ در حین آسیاکاری و عملیات حرارتی بعدی
84	6-1-2-4- بررسی مورفولوژی
91	7-1-2-4- تعیین اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه محصولات آسیاکاری و عملیات حرارتی
94	فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها
95	1-5- نتیجه‌گیری
97	2-5- پیشنهادها
98	مراجع



## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
11	شکل 2-1- دیاگرام دوتایی سیستم Mo-C
12	شکل 2-2- ساختار هندسی فازهای استوکیومتری Mo. چیدمان صفحات اتمی با اتم‌های Mo (سفید) و اتم‌های گرافیت (سیاه) برای کاربیدهای $\delta$ (ABCABC) و $\eta$ (ABCACB) و $\gamma$ (AAAA) و $\gamma'$ (AABB)
18	شکل 2-3- لگوی XRD نمونه‌های بالک اکسید مولیبدن کربوره شده با مخلوط گازی پروپان و هیدروژن به دو روش TPre و RH
18	شکل 2-4- تصاویر SEM اکسی کاربیدها در حین کربورایزینگ بالک اکسید مولیبدن با استفاده از مخلوط گازی پروپان و هیدروژن (ردیف بالا) و کاربیدهای مولیبدن پس از Post-treatment با گاز هیدروژن (ردیف پایین) به دو روش TPR و RH
19	شکل 2-5- تصاویر HR-TEM کاربیدهای مولیبدن (a) تهیه شده به روش TPre و (b) تهیه شده به روش RH با استفاده از مخلوط گازی پروپان و هیدروژن و عملیات بعدی با هیدروژن
19	شکل 2-6- مقایسه اثر کاتالیستی کاربیدهای مولیبدن تولید شده به دو روش TPR و RH در واکنش HDS
23	شکل 2-7- شماتیکی از سیستم رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار برای رسوب کاربید مولیبدن با استفاده از مخلوط گازی $\text{MoCl}_5/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$
28	شکل 2-8- مقایسه فعالیت کاتالیستی کاربید مولیبدن سنتز شده به روش sonochemical و پلاتین در فرآیند هیدروژن زدایی سیکلوهگزان در دماهای مختلف
29	شکل 2-9- آنالیز حرارتی TGA در حین احیای کربوترمیک $\text{MoO}_3$

- 30 شکل 2-10- طیف سنج جرمی  $\text{MoO}_3$  / ماده کربنی بر حسب افزایش دما
- 34 شکل 2-11- نحوه برخورد گلوله ها و پودر در حین آلیاژسازی مکانیکی
- 38 شکل 2-12- شماتیک آسیای ساینده پرانرژی در مقیاس کوچک صنعتی
- 39 شکل 2-13- نمونه ای از آسیای افقی غلتان در ابعاد صنعتی
- 45 شکل 2-14- الگوی XRD نمونه آسیا کاری شده مخلوط پودری  $\text{MoO}_3 + \text{Al} + \text{x C}$  با مقدار کربن  $\text{x}=1$  در زمان های مختلف
- 46 شکل 2-15- الگوی XRD محصولات سنتز مکانوشیمیایی از مخلوط  $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + \text{x C}$  با مقادیر کربن متفاوت
- 47 شکل 2-16- زمان احتراق آزمایشگاهی برای مخلوط پودری  $(\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + \text{x C})$  با مقادیر  $\text{x} = 0,5, 1, 1,5, 2$
- 48 شکل 2-17- تصاویر TEM از نانولوله های کربنی تشکیل شده پس از عملیات حرارتی کاربرد مولیبدن حاصل از آسیا کاری مخلوط پودری مولیبدن و گرافیت در دمای  $800^\circ\text{C}$
- 49 شکل 2-18- تصویر TEM زمینه روشن از کاربرد مولیبدن تشکیل شده در حین آنیلینگ مخلوط پودری مولیبدن و کربن آمورف با نسبت استوکیومتری متناظر با  $\text{Mo}_2\text{C}$
- شکل 2-19- ذرات کاربرد مولیبدن کپسول شده در حین آنیلینگ مخلوط پودری آسیا کاری شده مولیبدن و کربن آمورف با نسبت استوکیومتری متناظر با  $\text{Mo}_{1,5}\text{C}$  (سمت راست) تصویر HRTEM از سطح کاربرد مولیبدن که توسط کربن حین آنیلینگ مخلوط پودری آسیا کاری شده مولیبدن و کربن آمورف با نسبت استوکیومتری متناظر با  $\text{Mo}_{1,5}\text{C}$  محصور شده است
- 51 شکل 2-20- الگوی آنالیز XRD مخلوط پودری Mo و C آسیا کاری شده در زمان های مختلف بعد از واکنش در مخلوط مذاب نمک NaCl و KCl ( $1000^\circ\text{C}$  بمدت 1 ساعت).

- (a) 1 ساعت آسیا کاری (b) 5 ساعت آسیاکاری (c) 10 ساعت آسیاکاری
- 55 شکل 3-1- آسیای گلوله ای سیاره ای مورد استفاده در این تحقیق به همراه کپسول آرگون
- 56 شکل 3-2- کوره عملیات حرارتی تحت خلاء مورد استفاده در این تحقیق و نحوه اتصال اجزای کوره
- 58 شکل 3-3- دستگاه آنالیز حرارتی DTA / TG جهت بررسی رفتار حرارتی مخلوط پودری  $\text{MoO}_3/\text{C}$  آسیاکاری شده به میزان 20 ساعت
- 59 شکل 3-4- دستگاه XRD مورد استفاده
- 62 شکل 4-1- تصویر FE-SEM پودر  $\text{MoO}_3$
- 63 شکل 4-2- تصویر FE-SEM پودر گرافیت
- 63 شکل 4-3- الگوی پراش اشعه X مخلوط پودری  $\text{MoO}_3$  و گرافیت قبل از انجام فرآیند آسیا کاری
- 64 شکل 4-4- توزیع اندازه ذرات پودر  $\text{MoO}_3$  اولیه، اندازه گیری شده توسط دستگاه LPSA
- 65 شکل 4-5- الگوی پراش اشعه X نمونه با ترکیب استوکیومتری آسیاکاری شده در مدت زمان های متفاوت
- 67 شکل 4-6- الگوی آنالیز XRD نمونه های با درصد اضافه کربن آسیاکاری شده به مدت 20 ساعت
- 69 شکل 4-7- تغییر انرژی آزاد ( $\Delta G$ ) واکنش های بین اکسید های مولیبدن و گرافیت برحسب تابعی از دما
- 73 شکل 4-8- منحنی آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به نمونه استوکیومتری آسیاکاری شده به مدت 20 ساعت
- 76 شکل 4-9- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه استوکیومتری 20 ساعت آسیا شده و عملیات حرارتی شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت

- 77 شکل 4-10- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه استوکیومتری 20 ساعت آسیا شده و عملیات حرارتی شده در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت
- 78 شکل 4-11- نحوه تغییرات انرژی آزاد گیبس برای اکسیداسیون گرافیت به عنوان تابعی از دما
- 79 شکل 4-12- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه استوکیومتری 20 ساعت آسیا شده و عملیات حرارتی شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت
- 80 شکل 4-13- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه های با درصد گرافیت مختلف آسیاکاری شده به میزان 20 ساعت و عملیات حرارتی شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت
- 83 شکل 4-14- شماتیک تبدیل مرحله به مرحله  $\text{MoO}_3$  به  $\text{Mo}_2\text{C}$  در حین احیای کربوترمی
- 85 شکل 4-15- تصاویر FE-SEM نمونه استوکیومتری بعد از 20 ساعت آسیاکاری
- 86 شکل 4-16- تصاویر FE-SEM نمونه با ترکیب استوکیومتری بعد از 50 ساعت آسیاکاری
- 87 شکل 4-17- تصاویر FE-SEM نمونه استوکیومتری آسیاکاری شده به مدت 20 ساعت پس از عملیات حرارتی در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت 1 ساعت
- 88 شکل 4-18- تصاویر FE-SEM نمونه استوکیومتری 20 ساعت آسیاکاری شده پس از عملیات حرارتی در دمای  $850^{\circ}\text{C}$
- 89 شکل 4-19- تصاویر FE-SEM نمونه 20 ساعت آسیاکاری شده  $S_1$  پس از عملیات حرارتی در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$
- 90 شکل 4-20- تصاویر FE-SEM نمونه 20 ساعت آسیاکاری شده  $S_2$  پس از عملیات حرارتی در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$
- 91 شکل 4-21- تصاویر FE-SEM نمونه 20 ساعت آسیاکاری شده  $S_3$  پس از عملیات حرارتی در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
7	جدول 2-1- ساختارها و ترکیب‌های اصلی کاربیدهای بین‌نشین
10	جدول 2-2- انواع کاربیدهای مولیبدن، ساختار کریستالی و همچنین چیدمان اتمی آنها
12	جدول 2-3- برخی از مهم‌ترین خواص مربوط به کاربید مولیبدن ( $\text{Mo}_2\text{C}$ )
53	جدول 3-1- برخی از ویژگی‌های مواد اولیه مورد استفاده
54	جدول 3-2- نام اختصاری نمونه‌ها و میزان درصد گرافیت اضافی هریک از نمونه‌ها
92	جدول 4-1- متوسط اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه محصولات حاصل از احیا مکانوشیمیایی $\text{MoO}_3$ با گرافیت

# فصل اول

## مقدمه

امروزه گسترش مواد جدید نانو کریستالی یکی از زمینه های در حال رشد در علم مواد می باشد. به طور معمول عبارت " نانو ساختار " به موادی که حاوی دانه ها یا بلور هایی با اندازه کمتر از 100 نانومتر هستند، اطلاق می شود. با توجه به این واقعیت که مواد نانو ساختار ویژگی های متفاوت و برتری را در مقایسه با مواد دانه درشت ( بیش از یک میکرون ) ارائه می کنند، تحقیقات زیادی در این زمینه در حال جریان است. این موضوع به طور عمده نتیجه ای از نسبت بزرگ سطح به حجم در مواد نانو ساختار می باشد. تشکیل ساختاری با مقدار بزرگی از نواحی نامنظم فصل مشترکی مثل مرز دانه ها و یا سطوح جامد/ بخار و عیوب کریستالی مربوط به آنها منجر به تشکیل نوع جدیدی از ماده با ویژگی های شیمیایی و فیزیکی منحصر بفرد می شود که در مقایسه با مواد حاوی دانه های درشت دارای خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و مغناطیسی ویژه ای هستند. از جمله ی این خواص می توان به استحکام بیشتر، سختی بالاتر، نفوذ پذیری بیشتر و قابلیت تف جوشی بهتر اشاره کرد.

یکی از گروه های مورد توجه در میان مواد نانو کریستالی، کاربید های فلزی انتقالی<sup>1</sup> مثل TiC، WC، NbC و VC و... است. این کاربید ها با اندازه دانه های درشت معمولی، سختی بالا، نقطه ی ذوب زیاد و پایداری شیمیایی مناسبی از خود نشان می دهند. از این رو به طور فرآیندهای در تکنولوژی مدرن اهمیت پیدا کرده اند و همان طور که اشاره گردید، تهیه ی این کاربیدها با ساختار نانو کریستالی می تواند باعث بهبود و ارتقای ویژگی های این مواد گردد.

در این میان کاربید مولیبدن علاوه بر خواص ذکر شده، به دلیل ویژگی های کاتالیستی قابل قبول، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است و اخیراً تحقیقات زیادی بر روی سنتز کاربیدهای مولیبدن نانو ساختار به روش های گوناگون متمرکز شده است.

---

<sup>1</sup>. Transition metal carbides

در سال های اخیر، آلیاژسازی مکانیکی روشی موثر و توانا برای تولید دسته ی گوناگونی از پودرهای نانوکریستالی و سایر مواد پیشرفته در نظر گرفته می شود. قابلیت های منحصر به فرد این روش مانند امکان انجام واکنش در حالت جامد، هزینه پایین عملیاتی نسبت به سایر روش ها، تهیه ی نانو پودرهای آلیاژی و ترکیباتی که تولید آنها با روش های مرسوم ذوب و ریخته گری مشکل یا غیر ممکن است، امکان توسعه ی ساختارهای آمورف و تسریع انجام واکنش های شیمیایی (جانشینی) در دمای محیط و... سبب توسعه و گسترش روز افزون آن شده است. البته این روش معایبی همچون آلودگی های ناشی از محیط ساینده و اتمسفر آسیاکاری نیز دارد.

این روش به طور کلی شامل جوش سرد، شکست و جوش مجدد ذرات به صورت تکرارشونده در یک دستگاه آسیای پرانرژی است و می تواند واکنش های شیمیایی گوناگونی را تحریک کند. در واقع قاعده ی کلی فرآیند مکانوشیمیایی برپایه ی واکنش های شیمیایی حالت جامدی است که به طور مکانیکی فعال شده اند.

پژوهش حاضر مشتمل بر 5 فصل است. در فصل مروری بر منابع ضمن شرح مختصری درباره ی انواع کاربرد ها، به معرفی کاربرد مولیبدن، کاربردها و روش های متداول سنتز آن پرداخته می شود. سپس با تاکید بر روش آلیاژسازی مکانیکی، مکانیزم ها، انواع آسیاها و پارامترهای موثر بر این فرآیند به تفصیل شرح داده خواهد شد.

در ادامه و در فصل سوم مواد، روش انجام آزمایش ها و تجهیزات مورد استفاده جهت ارزیابی خواص نمونه ها توضیح داده می شود. فصل چهارم شامل نتایج حاصل از تولید پودر کاربرد مولیبدن با ساختار نانو به روش احیای مکانیکی - شیمیایی  $MoO_3$  با گرافیت است و تاثیر شرایط سنتز بر مشخصات محصول بطور سیستماتیک بررسی خواهد شد. در فصل پنجم نیز نتیجه گیری و پیشنهادات برای ادامه پروژه ارائه می گردد.



# فصل دوم

## مروری بر منابع

## 1-2 مقدمه

تهیه و کاربرد کاربیدها از چند قرن پیش صورت گرفته است، به طوری که استخراج کاربید تیتانیم و کاربید تنگستن از سنگ آهن از اواسط قرن نوزدهم مورد استفاده قرار گرفته اند. در سال 1893 میلادی، Acheson اولین کاربید سیلیسیم را سنتز کرد و نام تجاری کربوراندم<sup>1</sup> را بر آن گذاشت. از سال 1900 میلادی به بعد شیمییدان فرانسوی به نام Moissan، دیرگدازهای کاربیدی را در کوره قوس الکتریکی سنتز کرد. کربونیتريد تیتانیم برای اولین بار در سال 1822 مطرح و در سال 1850 از طریق آنالیز شیمیایی شناسایی شد [1].

اهمیت و کاربرد کاربیدهای دیرگداز سریعاً در حال رشد است و این نه تنها از جنبه تجاری بلکه بر اساس کاربردهای دیرگدازی و استحکامی آنها از قبیل ابزارهای برشی و ساینده می باشد. کاربیدهای دیرگداز دارای استحکام و سختی بالا، مقاومت به خوردگی خوب، مقاومت بالا در برابر سایش بوده، و نقطه ذوب بالایی دارند و از لحاظ شیمیایی خنثی هستند. در عرض مدت کوتاهی کاربیدها توانستند به عنوان الیاف سرامیکی در کامپوزیت های با استحکام بالا، خودرو سازی و هوافضا، ابزار برش، ساینده ها، دیرگدازها والمنتهای حرارتی کوره، زره های سرامیکی، مبدل های حرارتی، کاربردهای هسته ای و تشعشعی، کاربردهای الکترونی و نوری، یاتاقان، اجزاء ماشین و غیره مورد استفاده قرار گیرند.

## 2-2 تعریف و طبقه بندی کاربیدها

عنصر کربن با اغلب عناصر دیگر مثل اکسیژن، کلر و غیره ترکیب شده و ترکیباتی نظیر  $CO_2$ ،  $CCl_4$  و غیره را تشکیل می دهد. اما کاربید تنها به ترکیباتی اطلاق می شود که در آنها کربن با دیگر عناصری که از نظر الکترونگاتیویته برابر و یا کمتر از آنها باشد ترکیب شود [1-3].

---

<sup>1</sup> Carborundum

به این ترتیب بر اساس تعریف کاربید، کاربیدها به چهار گروه کاربیدهای بین نشین<sup>1</sup> (ترکیب کربن با عناصر گروه های IV، V و VI جدول تناوبی)، کاربیدهای کووالانته<sup>2</sup> (ترکیب کربن با عناصری همچون B و Si)، کاربیدهای میانی<sup>3</sup> (ترکیب کربن با فلزات گروه های VIII و VII) و کاربیدهای شبه نمکی<sup>4</sup> (ترکیب کربن با عناصر گروه های I، II، III) طبقه بندی می شوند [2 و 3].

## 3-2 مشخصات عمومی کاربیدها

### 1-3-2 کاربیدهای بین نشین

جدول 1-2 ساختارها و ترکیب های اصلی کاربیدهای بین نشین را نشان می دهد. اختلاف الکترونگاتیویته بین دو عنصر در کاربیدهای بین نشین زیاد است. اندازه اتم کربن بسیار کوچکتر از دیگر اتمها می باشد و بنابراین می تواند در مواضع بین نشین شبکه قرار گیرد و به همین دلیل این کاربیدها به نام کاربیدهای بین نشین شهرت پیدا کرده اند. پیوند آنها بیشتر فلزی و ندرتا کووالانت و یونی می باشد که بیانگر طبیعت فلزی این کاربیدها است. همانند فلزات، کاربیدهای بین نشین هدایت الکتریکی و گرمایی بالایی دارند. به علاوه نقطه ذوب و سختی بالایی داشته و از نظر شیمیایی خنثی هستند. در ساختار بین نشین، یونها یا اتمهای عنصر غیرفلزی (نوعاً کربن برای کاربیدها، نیتروژن برای نیتريدها و هیدروژن برای هیدریدها) مواضع بین نشین مشخصی را در شبکه فلزی اشغال می کنند. از نظر هندسی نسبت شعاع اتم بین نشین به شعاع اتم فلز میزبان می بایست کمتر از 0,59 باشد [3].

اتمهای فلزی با ساختار بلوری متراکم نمی توانند تمام مواضع خالی را پر کنند. فضای خالی باقی مانده در این ساختارها به عنوان بین نشین شناخته می شوند. چند وجهی های تشکیل شده

---

<sup>1</sup> Interstitial carbides

<sup>2</sup> Covalent carbides

<sup>3</sup> Intermediate carbides

<sup>4</sup> Salt-like carbides

از ارتباط دادن مراکز کره‌های احاطه‌کننده حفره، می‌توانند تتراهدرال (چهار وجهی) یا اوکتاهدرال (هشت وجهی) باشند.

مواضع بین نشین تتراهدرال کوچک هستند و بزرگترین اتمی که می‌تواند در این مواضع قرار بگیرد بدون آن که موجب به هم ریختگی شبکه میزبان شود می‌بایست شعاعی کمتر از  $0,225R$  داشته باشد. لازم به ذکر است که  $R$  شعاع اتم فلز است.

مواضع اکتاهدرال بزرگتر هستند و بزرگترین اتمی که می‌تواند در این مواضع جای گیرد بدون آن که ساختار شبکه میزبان به هم ریخته شود باید شعاعی کمتر از  $0,59R$  داشته باشد.

جدول 1-2. ساختارها و ترکیب‌های اصلی کاربردهای بین نشین [3].

Group IV	Group V	Group VI
$TiC_{1-x}$ (fcc)	$V_2C$ (hcp) $V_4C_3^*$ $V_7C_5^*$ $V_8C_7^*$ VC (fcc)	$Cr_{12}C_4$ (fcc)
$ZrC_{1-x}$ (fcc)	$Nb_2C$ (hcp) $Nb_7C_6^*$ $Nb_5C^*$ NbC (fcc)	$Mo_2C$ (hex, orth) $Mo_2C_2^*$ MoC (hex, cub)
$HfC_{1-x}$ (fcc)	$Ta_2C$ (hcp) $Ta_7C_6^*$ $Ta_5C_4^*$ TaC (fcc)	WC (hcp) WC (hex)
نامشخص *		