

بررسی تولید کاربید بور به روش کربومنیزیوترمی در فرایند مکانوشیمی با کمک آنالیز XRD

مهرداد افتخاری^۱، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۲، امیرعباس نوربخش^۳

۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

۲ و ۳- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

Msc_mehrdadeftekhari@yahoo.com

چکیده

با بهره‌گیری از فرایند مکانوشیمی در دمای محیط ذرات بسیار ریز کاربید بور از احیا اکسید بور با کربن و منیزیم تولید شد. محصول پودری بعد از آسیاب شدن در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای و حل‌سازی در اسید توسط دستگاه XRD آنالیز فازی شد. آزمایش‌ها در نسبت جرمی گلوله به پودر معادل ۲۰ و نسبت جرمی اکسید بور، کربن و منیزیم به ترتیب ۱۰ و ۱ و ۱۱ انجام شد. نتایج XRD محصولات بعد از ۴۰ ساعت و ۱۰ ساعت آسیاب ایجاد فاز کاربید بور را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی:

کاربید بور، کربومنیزیوترمی، مکانوشیمی، XRD

۱- مقدمه

هسته‌ای، مواد ابر ساینده در ساخت قطعات ساینده یا مقاوم به سایش، نازل‌ها، قالب‌ها، ابزارهای برش و ترموکوپل‌ها استفاده شود. پایداری شیمیایی بالای کاربید بور در کنار سختی و مقاومت پوششی بالا باعث شده است که از این ماده برای ساخت محفظه‌های شیمیایی مختلف در معرض اسیدها و بازها استفاده شود و همچنین گرمای احتراق بالای کاربید بور به‌همراه وزن مخصوص پایین این ماده را نوعی سوخت جامد مفید برای

کاربید بور سومین ماده سخت شناخته شده در جهان است که دارای خواص بی‌همتای فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مثل نقطه ذوب بالا، چگالی پایین، قدرت جذب نوترون بالا است. خواص بی‌نظیر کاربید بور باعث شده است که از این ماده به‌طور گسترده در بسیاری از زمینه‌ها برای ساخت قطعات مقاوم به ضربه در صنایع نظامی، مواد محافظ و جاذب نوترون در صنایع

موشک‌ها کرده است [۱ و ۲].

کاربید بور ساختار رمبوهدرال دارد، سلول واحد آن ۱۵ اتم دارد که ۱۲ اتم بور و ۳ اتم آن کربن است. مطالعات انجام گرفته نشان داده است که ساختار پذیرفته شده برای کاربید بور (B_4C) به صورت بیست وجهی‌هایی حول زنجیره خطی C-B-C است. از این رو ترکیبات شیمیایی فرمولی گوناگونی با ترکیب بسیار نزدیکی به B_4C مانند $B_{13}C_3$ و $B_{13}C_2$ و B_xC و غیره گزارش شده است که پارامترهای شبکه‌ای مشابهی دارند [۳].

کاربید بور را می‌توان از طریق واکنش مستقیم بور و کربن در خلاء در دماهای بالای $1700^\circ C$ در کوره‌های الکتریکی یا کوره‌های قوس تولید کرد که البته روش اقتصادی برای تولید نمی‌باشد از دیگر روش‌های تولید کاربید بور احیای اکسید بور با گاز متان در قوس پلاسما، رسوب‌گذاری از فاز گازی و احیای اکسید بور با کربن است که با توجه به نوع مواد مورد نیاز از لحاظ کاربری به‌عنوان روش‌های تولید اقتصادی شناخته شده‌اند. احیای اکسید بور با کربن یا روش کربوترمی در تولید این ماده به لحاظ استفاده از مواد ارزان قیمت اولیه اکسید بور یا اسید بوریک اقتصادی‌ترین روش تولید می‌باشد. واکنش مذکور فوق‌العاده گرماگیر است و در دماهای بالای $2000^\circ C$ در کوره‌های الکتریکی یا قوس صورت می‌گیرد [۴].

احیای اکسید بور با منیزیم در حضور کربن (روش کربومینوترمی) نیز از دیگر روش‌های تولید پودر کاربید بور که واکنشی گرمازا و در دماهای $1000-1200^\circ C$ انجام می‌شود که در مقایسه با روش کربوترمی به دلیل وجود منیزیم روشی اقتصادی نمی‌باشد.

واکنش‌های مکانوشیمیایی در حقیقت طی فرایند آلیاژسازی مکانیکی با آسیاب کاری و خرد شدن بیشتر ذرات در برخورد‌های مداوم آنها با یکدیگر و با گلوله‌ها و دیواره آسیاب روی می‌دهند. در فرایند آلیاژسازی مکانیکی به دنبال ریز شدن

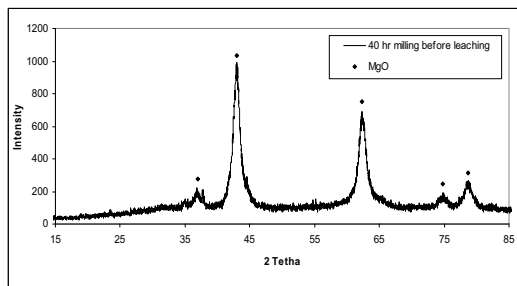
ذرات و تغییر فرم‌های ساختاری و افزایش عیوب شبکه‌ای می‌توان شاهد ایجاد ساختارهای کریستالی با ابعاد نانو، ایجاد فازهای شبه پایدار و غیرتعادلی، آمورف شدن ساختارهای کریستالی، وقوع استحاله‌های فازی و نیز کریستاله شدن ساختارهای آمورف و انجام واکنش‌های شیمیایی بود [۵، ۶ و ۷]. احیا اکسید بور با کربن و منیزیم برای تولید کاربید بور از جمله واکنش‌های گرمازای خود اشتعال زای دمای بالاست. در واکنش‌های گرمازا بعد از قرارگیری مواد در محفظه‌های آسیاب و گذشت یک دوره زمانی از آسیاب شدن مواد با رسیدن انرژی اکتیواسیون آنها به حد بحرانی بطور خودبه‌خود مشتعل و واکنش آغاز می‌شود [۸].

در این مقاله تولید کاربید بور از احیا اکسید بور با کربن و منیزیم با کمک آلیاژسازی مکانیکی، در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. جهت شناسایی فاز کاربید بور از XRD استفاده شد.

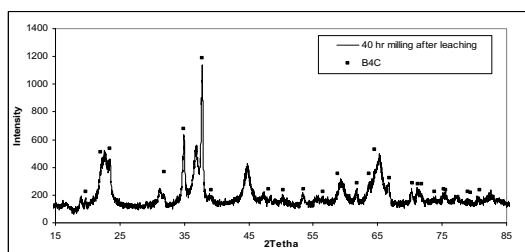
۲- روش تحقیق

به منظور تهیه کاربید بور از مواد اولیه پودری با اندازه ذرات کوچکتر از ۳mm و خلوص بالا استفاده شد، (اکسید بور با ۹۹/۸٪ خلوص، کربن با ۹۹٪ خلوص و منیزیم با ۹۷٪ خلوص). آسیاب کاری در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای پر انرژی مدل FP۲ دارای چهار محفظه فولادی با حجم ۱۲۵mm و سرعت دوران ۶۰۰ دور در دقیقه تحت اتمسفر گاز آرگون انجام شد. نسبت وزنی گلوله‌ها به بار ۲۰ به ۱ و بار مخلوطی از اکسید بور، کربن و منیزیم به وزن کلی ۷/۵g با نسبت جرمی به ترتیب ۱، ۱۰ و ۱۱ انتخاب شد.

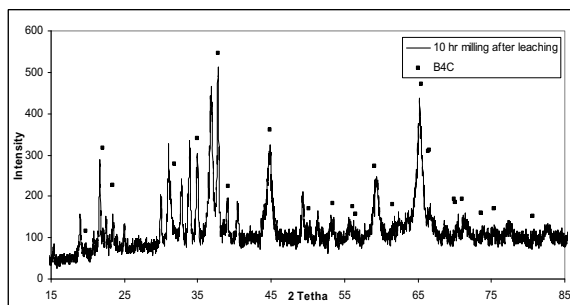
محصول آسیاب شده سپس در اسید کلریدریک ۱۸٪ به مدت ۲۴ ساعت در دمای $40^\circ C$ حل گردید تا ناخالصی‌های فلزی و اکسیدی موجود در پودر که می‌تواند شامل مواد اولیه و واکنش نکرده و همچنین مواد جانبی تولید شده طی آسیاب کاری



شکل (۱): آنالیز XRD محصول آسیاب شده به مدت ۴۰ ساعت قبل از حل سازی با اسید کلریدریک ۱۸٪.



شکل (۲): آنالیز XRD مواد باقیمانده از حل سازی محصول آسیاب شده به مدت ۴۰ ساعت بعد از شستشو با آب گرم.



شکل (۳): آنالیز XRD مواد باقیمانده از حل سازی محصول آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت بعد از شستشو با آب گرم.

فاز کاربید بور است. با توجه به اطلاعات به دست آمده از آنالیز XRD مواد و نیز روش حداقل مربعات مشخص شد که محصول پودری دارای ساختار هگزاگونال با ثوابت شبکه $A = 5/628$ و $C = 12/186$ می باشد که بسیار نزدیک به ساختار هگزاگونالی با ثوابت شبکه $A = 5/668$ و $C = 12/086$ است که در مرجع [۹] به دست آمده است.

باشد حذف شوند. سپس رسوبات باقیمانده برای حذف کامل اکسیدبور توسط آب گرم کافی شستشو شدند و در نهایت توسط دستگاه خشک کن در دمای 110°C خشک شدند.

۳- نتایج و مباحث

محتمل ترین واکنش روی داده در این فرایند از قرار زیر

می باشد.



که واکنش فوق خود از واکنش زیر تشکیل شده است.



در ابتدا عنصر بور که از عوامل اصلی تولید کاربید بور است مطابق واکنش (۲) از احیای اکسید بور با منیزیم به دست می آید که این واکنش خود از دو واکنش زیر پیروی می کند



با توجه به مطالب فوق انرژی آزاد گیبس واکنش (۱) از رابطه زیر به دست می آید:

$$\Delta G_{(۱)} = 6\Delta G_{(۲)} - \Delta G_{(۴)} + \Delta G_{(۳)} \quad (۶)$$

لذا اگر چه واکنش شدیداً گرمازا است اما برای شروع واکنش ایجاد شرایط دمایی بالا الزامی است. با کمک فرایند آلیاژ سازی مکانیکی و اساس فعال سازی مکانیکی مخلوط اکسید بور، منیزیم و کربن به مدت زمان ۴۰ ساعت و ۱۰ ساعت تولید کاربید بور در دماهای بسیار پایین، نزدیک به دمای محیط تولید شد. شکل (۱) نتیجه آنالیز XRD محصول ۴۰ ساعت آسیاب شده را قبل از حل سازی با اسید کلریدریک ۱۸٪ را نشان می دهد. پیک های شاخص اکسید منیزیم گویای وقوع واکنش بین اکسید بور و اکسیژن آزاد با منیزیم است. شکل (۲): آنالیز XRD مواد باقیمانده از حل سازی محصول ۴۰ ساعت آسیاب شده را بعد از شستشو با آب گرم نشان می دهد. پیک های موجود گویای حذف اکسید منیزیم و دیگر ناخالصی ها و حضور

۵- مراجع

- [1] 1. Thevenot, f., "Boron Carbide-a comprehensive review", Euro. Ceram. Soc, 6, 205-225, 1990.
- [2] 2. J. E. Zorzi, C. A. Perottoni and J.A.H. da Jornada, "Hardness and wear resistance of B4C ceramics prepared with several additives ", Material Letters, 59, 2932-2935 2005.
- [3] 3. L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, Z. Yang and J. Ma, "A low temperature synthesis of crystalline B4C ultrafine powders", Solid State Communications, 128, 5-7, 2003.
- [4] 4. A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj and N. Ehsani, "Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method", J. Euro. Ceram. Soc, 24, 3227-3234 , 2004.
- [5] 5. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science, 46, , 1-184 2001.
- [6] 6. J. M. Xue, D. M. Wan and J. Wang, "Functional ceramics of nanocrystallinity by mechanical activation", Solid State Ionics, 151, 403-412, 2002.
- [7] 7. J. Wang, J. Xue and D. Wan, "How different is mechanical activation from thermal activation? ", Solid State Ionic, 127, 169-175 2000.
- [8] 8. L. Takacs, V. Soika and P. Balaz, "The effect of mechanical activation on highly exothermic powder mixtures", Solid State Ionics, 141, 641-647 2001.
- [9] 9. F. Deng, H-Y. Xie and L. Wang, "Synthesis of submicron B4C by mechanochemical method", Material Letters, 60, 1771-1773, 2006.

شکل (۳) آنالیز XRD مواد باقیمانده از لیچینگ محصول ۱۰ ساعت آسیاب شده را بعد از شستشو با آب گرم نشان می دهد که مجددا پیک های کاربید بور به طور شاخص نمایان شده اند. در هر دو شکل (۳) و (۴) تعدادی پیک ناشناس نیز مشاهده می شود که می توانند مربوط به دیگر ترکیبات استکیومتری کاربید بور باشند.

۴- نتیجه گیری

حال با توجه به داده های XRD مواد آسیاب شده می توان نتیجه گرفت که پودر کاربید بور با اندازه ذرات بسیار ریز از احیا اکسید بور توسط کربن و منیزیم با کمک فرایند مکانوشیمی در دمای بسیار پایین با استفاده از یک آسیاب گلوله ای سیاره ای پرانرژی در نسبت های جرمی گلوله به بار ۲۰ به ۱ و نیز نسبت جرمی اکسید بور، کربن و منیزیم به ترتیب ۱۰ و ۱ و ۱۱ بدون افزودن منیزیم اضافی به دست آمده است.