



# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

## اثر ناخالصی کربن بر سرعت اکسایش کاربرد بورمیله های کنترل در اتمسفر هوا

سیمین جانی تبار درزی<sup>۱\*</sup> - بهزاد مراغه میانجی<sup>۱</sup> - طه قیچی ساز<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> سازمان انرژی اتمی ایران - پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای -

<sup>۲</sup> دانشگاه آزاد اسلامی - واحد علوم و تحقیقات - دانشکده فنی و مهندسی - گروه مهندسی هسته ای

### چکیده:

امروزه کاربرد بور یکی از مهمترین و پرکاربردترین مواد مورد استفاده در راکتورهای قدرت و تحقیقاتی به عنوان ماده جاذب است. در این تحقیق قرص های کاربرد بور خالص و قرص های کاربرد بور حاوی ۵ درصد کربن با روش پرس سرد تهیه شدند. سپس رفتار اکسایشی این دو نمونه قرص بصورت غیر ایزوترمال در جو هوا با استفاده از آنالیز کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی دمایی (TG) مورد مطالعه قرار گرفت. هدف از این بررسی ها دستیابی به نوع اصلاح شده ای از قرص های کاربرد بور است که در مقابل اکسایش مقاومت بالاتری نشان دهند. این مطالعه نشانگر به تعویق افتادن فرایند اکسایش در قرص های کاربرد بور حاوی افزودنی کربن در مقایسه با قرص های کاربرد بور خالص است.

کلید واژه: کربن اکتیو، B<sub>4</sub>C، میله کنترل، اکسایش غیر ایزوترمال

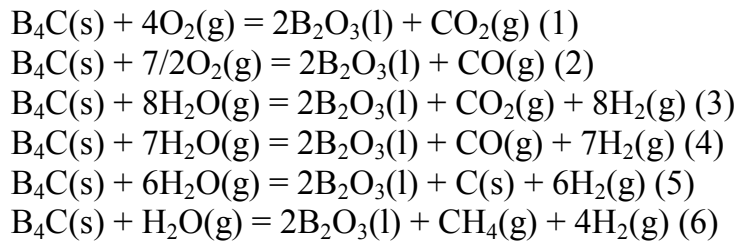
### مقدمه

به دلیل سختی بسیار زیاد کاربرد بور (در حد ۲۸۰۰ KHN) ابتدا در صنعت از آن به عنوان ماده ساینده یا مقاوم در برابر سایش استفاده می شد. رفته رفته استفاده از کاربرد بور به عنوان ماده محافظ یا ماده جاذب به صورت میله کنترل مورد توجه صنایع هسته ای قرار گرفت. برای این منظور از کاربرد بور با درجه خلوص بالا استفاده می شود. به طور کلی کاربرد بور با میزان خلوص بالا ترکیبی خیلی نزدیک به حالت استوکیومتری (۷۸/۳ درصد وزنی بور) را دارد. اما مقدار کمی بور اضافه نیز می تواند در ترکیب آن موجود باشد. میله های کنترل حاوی کاربرد بور عموماً از غلاف فولاد ضدزنگ یا آلومینیوم پوشانده شده اند و با کاربرد بور پودری یا قرص های پرس شده پر شده اند. کاربرد بور به صورت پودر با درجه خلوص مختلف برای ساخت قرص های پرس شده استفاده می شود. مقاومت کاربرد بور در برابر خوردگی در محیط گازی، آب در دما و فشار بالا و فلزات مایع مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور به کارگیری در راکتور اجزای ساخته شده از کاربرد بور معمولاً با غلاف پوشانده می شوند. اما برای جلوگیری از آسیب جدی در هنگام نقص در سیستم غلاف لازم است کاربرد بور مقاومت خوبی در برابر خوردگی داشته باشد. کاربرد بور را می توان تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در محیط های اکساینده بدون مشکل به کار برد. این ماده در دمای حدود ۲۲۰۰ درجه سانتیگراد به آرامی توسط هیدروژن خورده می شود [۱]. زمانیکه کربید بور تحت اتمسفر هوا قرار می گیرد، واکنش های زیر بین کربید بور و اکسیژن و یا بین کربید بور و بخار آب محتمل است [۲].

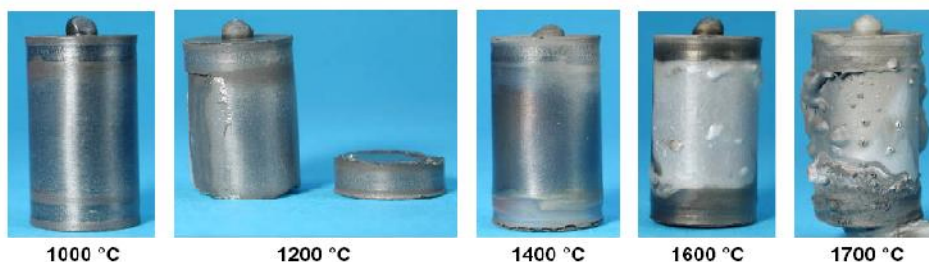


## بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان



تمامی واکنش های فوق از لحاظ ترمودینامیکی امکان پذیر بوده انرژی آزاد گیبس منفی دارند. در میان این واکنش ها واکنش (۱) از لحاظ ترمودینامیکی محتملتر است بنابراین  $\text{B}_2\text{O}_3$  اصلی ترین محصول واکنش اکسایش کربید بور تلقی می شود [۲]. گوگوتسی، لاورنکو و همکارانشان نشان دادند که برای  $\text{B}_4\text{C}$  تفجوشیفته که در دمای بالا تحت فشار قرار گرفته است، اکسایش در جو اکسیژن از دمای  $550^\circ\text{C}$  شروع می شود [۳]. این اکسایش منجر به تولید یک فیلم نازک شفاف  $\text{B}_2\text{O}_3$  می شود. این فیلم بعد از سرد شدن ترک برمی دارد. در دمای زیر  $1200^\circ\text{C}$ ، عامل محدود کننده فرایند اکسایش نفوذ اکسیژن، بور و کربن از خلال لایه اکسیدی است و در دماهای بالاتر از  $1200^\circ\text{C}$ ، سرعت تبخیر  $\text{B}_2\text{O}_3$  با سرعت اکسایش  $\text{B}_4\text{C}$  قابل مقایسه است [۳]. ساتوو همکارانش اکسایش کربید بور در دمای بالا تحت بخار آب را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این تحقیقات نشان داد که اکسایش این ماده در بخار آب یا در هوای خشک منجر به تولید  $\text{BO}$  یا  $\text{HBO}_2$  می شود و این اکسایش واکنشی است که با کاهش وزن همراه است. این واکنش از نوع واکنش های شیمیایی سطحی است و انرژی اکتیواسیون آن  $200 \text{ KJ/mol}$  است. برخلاف سرامیک های مونولیتی، نمونه های پودری دارای سطح بزرگتری هستند که این مسئله سبب بالاتر بودن سرعت اکسایش می شود. آنها نشان دادند که اکسایش در جو مرطوب از دمای پایین تری آغاز می شود و در دماهای بالاتر از  $700^\circ\text{C}$  سرعت اکسایش در هوای خشک بالاتر است. از طرف دیگر تولید  $\text{B}_2\text{O}_3$  در هوای خشک ممانعت کمتری برای ادامه اکسایش محسوب می شود [۴]. لیتزو مرکوری نیز اکسایش این ماده را در هوای خشک و مرطوب مطالعه کردند. این تحقیقات نشان داد که قانون سرعت برای اکسایش در هوای خشک از نوع سنیتیک خطی است ولی قانون سرعت برای اکسایش در هوای مرطوب از نوع سنیتیک غیر خطی است. همچنین انرژی اکتیواسیون واکنش اکسایش در جو مرطوب و خشک به ترتیب ۱۱ و  $45 \text{ KJ/mol}$  اندازه گیری شد [۵]. اخیراً (سال ۲۰۱۰) استینبرگ یکسری آزمایشات اکسایش کربید بور در جو آرگون/بخار آب را در شرایط ایزوترمال انجام داده و نتایج آن ها را منتشر کرده است. دماهای مورد آزمایش ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۴۰۰، ۱۶۰۰ و ۱۷۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شدند. شکل ۱ تغییر شکل نمونه ها را بعد از آزمایش نشان می دهند [۶].



شکل (۱) تغییر شکل میله ها بعد از اکسایش در دماهای ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۴۰۰، ۱۶۰۰ و ۱۷۰۰ درجه سانتیگراد [۶]



## بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

در سال ۱۹۶۴ نازرکوک و همکارانش روی اکسایش ایزوترمال کاربید بور حاوی ناخالصی کربن تحقیقاتی را انجام دادند. [۷] این گروه نمونه‌هایی از کاربید بور که حاوی درصد‌های متفاوتی از کربن بودند را در یک کوره از جنس کاربید سیلیکون تحت واکنش اکسایش در جو اکسیژن قرار دادند. واکنش‌ها در گستره دمایی  $500^{\circ}\text{C}$  تا  $1300^{\circ}\text{C}$  و در بازه‌های دمایی  $100^{\circ}\text{C}$  انجام شد. اکسایش کاربید بور در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  آغاز می‌شود. در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  مقدار قابل توجهی از ماده اکسید می‌شود. در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  تا  $1000^{\circ}\text{C}$ ، روند اکسایش کاربید بور دچار افت می‌شود و برعکس در دماهای  $1200^{\circ}\text{C}$  تا  $1300^{\circ}\text{C}$  روند اکسایش شدیدتر می‌گردد. کربن آزاد نیز در دماهای بالاتر از  $700^{\circ}\text{C}$  می‌سوزد. تولید لایه اکسیدی  $\text{B}_2\text{O}_3$  در سطح ذرات نه تنها سبب کند شدن روند اکسایش کاربید بور می‌شود، بلکه اکسایش کربن آزاد را نیز با کاهش مواجه می‌کند [۷]. با توجه به اینکه تا کنون گزارشی در ارتباط با اکسایش غیر ایزوترمال کاربید بور در اتمسفر هوا ارائه نشده است، در این تحقیق اکسایش غیر ایزوترمال کاربید بور بررسی می‌شود و علاوه بر افزایش کربن فعال بر رفتار اکسایشی قرص های کاربید بور نیز مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

روش کار

در این تحقیق با استفاده از پودر های کاربید بور و کربن اکتیو بوسیله روش پرس سرد قرص تهیه شد. برای تهیه هر دو نمونه قرص کاربید بور خالص و قرص کاربید بور با افزودنی ۵ درصد کربن از روشی یکسان استفاده شد. ابتدا پودرها در آن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت خشک شد. در مرحله بعد پودرها به مدت ۵ دقیقه در آسیاب گلوله ای با  $140^{\circ}\text{C}$  دور دقیقه مخلوط شدند. سپس به مخلوط پودر های تهیه شده چسب اضافه شد (چسب مورد استفاده از حل کردن PEG 10000 در استون نیتریل با نسبت حجمی ۱ به ۳ تهیه و به ازای ۷ گرم پودر، ۲cc چسب اضافه شد). سپس مخلوط پودرهای کاربید بور و افزودنی ها در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت در آن خشک شد. سپس به مدت ۱۰ دقیقه در آسیاب گلوله ای با  $140^{\circ}\text{C}$  دور بر دقیقه قرار داده شد و بعد تحت پرس سرد تحت فشار  $450$  مگا پاسکال قرار داده شد. در نهایت عملیات تف جوشی قرص های کاربید بور در کوره در دمای  $2000^{\circ}\text{C}$  تحت اتمسفر گاز آرگون و به مدت ۱ ساعت انجام شد. نرخ افزایش دمای کوره  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در نظر گرفته شد. بعد از اتمام زمان تف جوشی اجازه داده شد تا کوره به طور طبیعی تا دمای محیط سرد شود. به منظور بررسی اثر مواد افزودنی در روند اکسایش غیر ایزوترمال کاربید بور از آنالیز های حرارتی کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی دمایی (TG) استفاده شد. در تمامی آزمایشات اکسایش غیر ایزوترمال کاربید بور، سرعت افزایش دما  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  است.

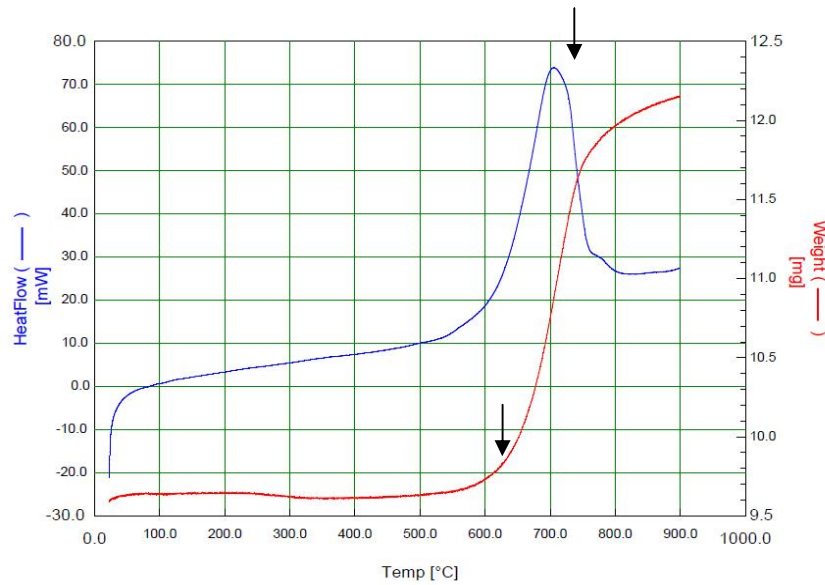
نتایج

شکل (۱) مربوط به آنالیز حرارتی قرص کاربید بور خالص تف جوش شده در دمای  $2000^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد، تحت اتمسفر هوا است. این شکل منحنی های کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی دمایی (TG) مربوط به این ماده را نشان می‌دهد. براساس منحنی TG، شروع کاهش وزن و یا به عبارت دیگر شروع فرایند اکسایش از دمای  $500^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد است و اوج کاهش وزن یا به عبارت دیگر حداکثر اکسایش و تولید  $\text{B}_2\text{O}_3$  در دمای  $710^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد صورت گرفته است. بر اساس گزارشات تولید ذرات  $\text{B}_2\text{O}_3$  در سطح کاربید بور اثر بازدارندگی ایی بر اکسایش کاربید بور در دماهای بالاتر تحت بخار آب نشان می‌دهد [۸].

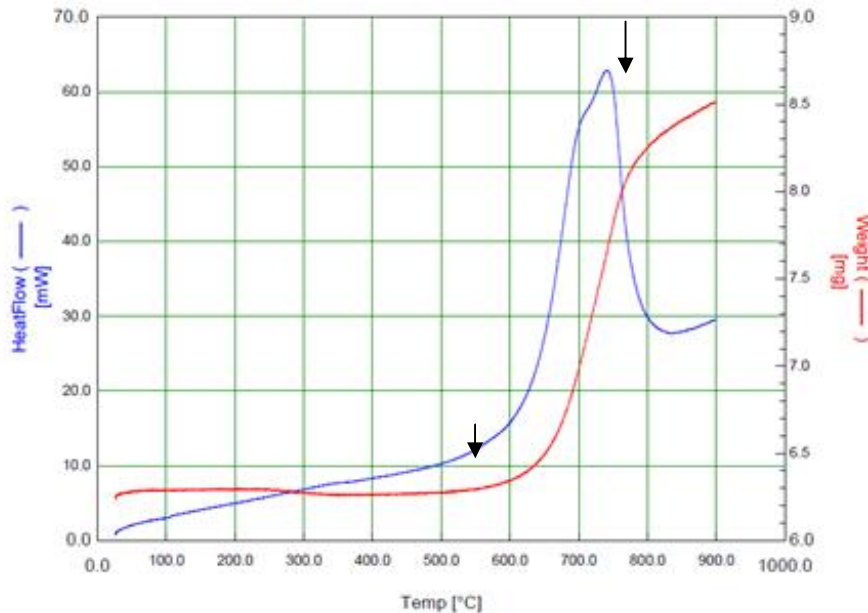


# بیت ویکین کنفرانس هتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان



شکل (۱) منحنی های کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی دمایی (TG) قرص کاربید بور خالص



شکل (۲) منحنی های کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی دمایی (TG) قرص کاربید بور با افزودنی ۵ درصد کربن  
شکل (۳) مربوط به آنالیز حرارتی قرص کاربید بور با افزودنی ۵ درصد کربن، تحت اتمسفر هوا است. این شکل منحنی های کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) و وزن سنجی دمایی (TG) مربوط به این ماده را نشان می دهد. براساس منحنی TG، شروع کاهش وزن از دمای ۵۲۵ درجه سانتیگراد است و اوج کاهش وزن در دمای ۷۴۵ درجه سانتیگراد صورت گرفته است.  
بحث و نتیجه گیری



# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

مقایسه شکل های ۲ و ۳ نشان می دهد که شروع اکسایش کاربید بور خالص ۵۱۰ درجه سانتیگراد است در حالیکه دمای شروع اکسایش در قرص کاربید بور با افزودنی ۵ درصد کربن ۱۵ درجه سانتیگراد بیشتر است. همچنین این مطالعات نشان داد که نقطه اوج اکسایش در کاربید بور خالص ۷۱۰ درجه سانتیگراد است در حالیکه نقطه اوج اکسایش در نمونه های کاربید بور با افزودنی ۵ درصد کربن ۳۵ درجه سانتیگراد بیشتر است. مطالعات اکسایش غیر ایزوترمال قرص کاربید بور خالص در مقایسه با قرص های کاربید بور حاوی افزودنی نشانگر به تعویق افتادن فرایند اکسایش در اثر الحاق مواد افزودنی به قرص است. بنابراین با مطالعات گسترده تر و انتخاب افزودنی مناسب به کاربید بور می توان قرص های کاربید بور مقاومتر در مقابل اکسایش تهیه نمود.

مراجع

- [1]. 1. W. Kermit and J. S. Theilackers, "Neutron Absorber Materials for Reactor Control," Atomic Energy Commission, 1962, pp 183-201.
- [2] Y. Li, T. Qiu, Materials Science and Engineering A.2007, 444 , 184.
- [3] V. A. Lavrenko, Yu. G. Gogosti, Oxidation of Metals, Vol. 29, 1988
- [4] T. Sato, K. Haryu, T. Endo, M. Shimada, Jpn. J. Mater. Sci. 37 (1988)77–82.
- [5] L.M. Litz, R.A. Mercuri, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 921–925.
- [6] M. Steinbrück, Journal of Nuclear Materials 400 (2010) 138–150.
- [7] T. N. Nazarchuk, L. N. Mekhanoshina, Translated from Poroshkovaya Metallurgia, No.2 (20) pp. 46-50, 1964.
- [8] P. Matje, K.A. Schwetz, in: H. Hausner, G.L. Messing, S. Hirano (Eds.), Ceramic Powder Processing Science, Proceedings of the 2nd International Conference, Berchtesgaden, FRG, 1988, pp. 377–384.