چکیده

در این کار تحقیقاتی پس از سنتز نانوساختارهای کاربید بور به یکی از روش‌های مکانیکی – شیمیایی با مکانیزم VLS توام با واکنش‌های کربوترمال با انجام تست XRD مشاهده شد که نانو ذرات و نانووایرهای B_4C تولید شد، سپس با انجام آنالیز TEM، SEM، HRTEM و... مورفولوژی‌های متفاوتی برای این ماده سنتز شده به دست آمد که هر کدام از مورفولوژی‌ها به طور مفصل مورد بحث قرار گرفت.

با توجه به تحقیقات انجام گرفته در این کار تحقیقاتی مشاهده شده است که دما، اتمسفر سنتز، مدت زمان سنتز، نوع ترکیب کردن پودرها، نوع و سایز مواد اولیه به ویژه کاتالیست و پروسه تصفیه‌سازی محصولات سنتز مهمترین فاکتورها در ساخت این مواد می‌باشند که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه کار تحقیقاتی موردنظر نتیجه مهم و اساسی که حاصل شد آن بود که روش انتخاب شده دارای مزایای فراوانی نسبت به دیگر روش‌هاست که از این مزایا می‌توان به احیای مجدد کاتالیست واکنش در حین سنتز، بازده بالای این روش نسبت به سایر روش‌های موجود، زمان سنتز نسبتا کوتاه، صرفه اقتصادی مواد استفاده شده، دمای پایین‌تر نسبت به سایر روش‌ها، خلوص بالای نانوذرات سنتز شده در این روش و شاید مهم‌تر از همه این مزیت‌ها بتوان به تولید نانووایر علاوه بر نانوذرات اشاره کرد.

کلمات کلیدی: کاربید بور، نانوساختار، مکانوکمیکال، روش کربوترمال.

This document was created with Win2PDF available at http://www.daneprairie.com.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

مقدمه

کاربید بور به عنوان یکی از مواد استراتژیک دارای خواص بسیار جالبی از جمله استحکام و سختی بسیار بالا، مقاومت شیمیایی، خواص جذب نوترون و خواص ترموالکتریکی دما بالا می‌باشد. این خواص باعث کاربردهای گسترده این ماده در زمینه‌های نظامی، هسته‌ای، دیرگدازها و نیز مواد ساینده شده است. همچنین خواص الکترونیکی و الکتریکی کاربید بور در مقیاس نانومتری به شکل نانووایر و نانوفنر باعث گسترش کاربرد آن در مقولات نانوالکترونیک و نانومکانیک و ساخت حسگرهای NEMS شده است.

با کاهش اندازه ذره، سختی، تافنس و خواص مکانیکی مواد افزایش می‌یابد، بنابراین با تهیه ماده نانوسایز کاربید بور به ویژه نانووایرهای این ماده به عنوان یک فاز تقویت‌کننده بسیاری از خواص این ماده افزایش می‌یابد و می‌توان قطعات کامپوزیتی با خواص مکانیکی بالاتر تهیه کرد. یکی از مکانیزم‌های موفق و نسبتا ارزان و قابل توسعه صنعتی، سنتز نانووایرهای کاربیدی به ویژه نانووایرهای کاربید بور مکانیزم VLS توام با واکنش‌های کربوترمال می‌باشد. با توجه به تحقیقاتی که تاکنون صورت گرفته است به نظر می‌رسد.

دما، اتمسفر سنتز، مدت زمان، نوع ترکیب کردن پودرها، نوع و سایز مواد اولیه به ویژه کاتالیست و پروسه تصفیه‌سازی محصولات سنتز مهمترین فاکتورها در ساخت این مواد می‌باشند که در این پروژه مورد بررسی قرار می‌گیرند. البته شایان ذکر است که سنتز نانو وایرهای کاربید بور به دلیل شرایط بسیار حساس کنترل پروسه سنتز و همچنین ماهیت کاربیدی ماده مورد سنتز در مقایسه با سنتز نانوپودرهای اکسیدی و حتی سایر نانووایرهای اکسیدی در نوع خود از جمله سنتزهای بسیار دشوار محسوب می‌شود با توجه به کمبود کارهای تحقیقاتی صورت گرفته در این زمینه و نیز شرایط دشوار کنترل پروسه جهت سنتز این نانوماده و نیاز بخش‌های مختلف و به ویژه دفاعی کشور به این نانو ماده استراتژیک، امید است بتوان به پروسه‌ای موفق و با بازدهی بالا جهت سنتز نیمه صنعتی نانووایرهای کاربید بور دست یافت و زمینه لازم برای تولید نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر تقویت‌کننده نانووایر کاربید بور و سایر کاربردهای دیگر این نانو مواد که تا حدودی اشاره شد فراهم شود.

This document was created with Win2PDF available at http://www.daneprairie.com.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

فصل اول

مروری بر منابع مطالعاتی

۱-۱- نانو فناوری

نانو فناوری در حال تبدیل به یکی از زمینه‌های بسیار جالب علمی است. مراکز دانشگاهی و صنعتی بسیار زیادی جهت بررسی و تحقیق در زمینه مواد با ابعاد نانو گشایش یافته‌اند و پیشرفت‌های سریع در زمینه تولید مدارهای الکترونیکی کوچک‌تر در صنعت الکترونیک نیز مرهون این فناوری می‌باشد. امروزه فناوری نانو به یکی از مهمترین جنبه‌های تحقیقاتی تبدیل شده است.

فناوری نانو، توانمندی تولید مواد، ابزارها و سیستم‌های جدید با کنترل در سطح مولکولی و اتمی و استفاده از خواصی است که در آن سطوح ظاهر می‌شوند. از همین تعریف ساده بر می‌آید که فناوری نانو یک رشته جدید نبوده، بلکه رویکردی جدید در تمام رشته‌هاست. فناوری نانو عبارتست از شناخت خواص کوچکترین اجزاء مواد و بکارگیری این خواص در جهت ایجاد تکنولوژی‌های نوین و یا بهبود در سال‌های اخیر نانوتکنولوژی کیفیت تکنولوژی‌های پیشین [۱].

۱-۱-۱- اصول فناوری نانو

یک نانومتر عبارتست از $۱۰^{-۹}$ متر که به طور تقریبی معادل ۴ برابر قطر یک اتم است و تقریبا یک هزارم ضخامت تار موی انسان است. با توجه به اینکه در محدوده نانومتر اثرات کوانتومی نمود پیدا می‌کنند، خصوصیات گاها غیر منتظره‌ای در ساختارهای نانو مقیاس مشاهده می‌شود. به عنوان مثال مشخص شده است برخی خواص ذاتی مواد از قبیل دمای ذوب در ذرات نانومتری کاهش می‌یابد و یا با تغییر سایز ذرات یک نوع ماده در محدوده نانومتر بدون اینکه از لحاظ شیمیایی تغییری در ساختار ماده ایجاد شود، می‌توان رنگ‌های بسیار متنوعی را بدست آورد که این ویژگی منحصر به فرد برای صنایع تولید رنگدانه‌هاست.

یا حتی به عنوان مثال مشخص شده، خاصیت مغناطیسی برخی مواد در ساختارهای نانومتری از همان جنس تغییرات موثری می‌کند که پتانسیل‌های کاربردی فراوانی را منجر شده است. در برخی موارد حتی خواص رسانایی الکتریکی مواد نانومتری با ماده توده‌ای از همان جنس تفاوت‌های چشمگیری دارد. با توجه به نسبت بسیار بزرگ سطح به حجم در مواد نانومتری و ساختارهای نانوسایز، خواص ایده‌آلی در راستای کاربرد به عنوان کاتالیست و همچنین به عنوان فازهای تقویت‌کننده در مواد نانوکامپوزیت، مورد انتظار است. علاوه بر این، مواد نانوسایز به دلیل کاهش نواقص کریستالی از استحکامی در حد استحکام تئوری پیوندهای اتمی آن ماده برخوردار هستند [۲].

۱-۱-۲- نانومواد

هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن زیر ۱۰۰ نانومتر باشد، در محدوده نانومواد جای می‌گیرد. البته این بحث بیشتر شامل نانوذرات، نقاط کوانتومی، نانوسیم‌ها، نانوالیاف، نانوکپسول‌ها، نانوبلورها، مواد نانومتخلخل و مواد نانودانه و غیره است که روز به روز در حال گسترده شدن می‌باشند.

نانومواد دارای چشم‌انداز ویژه‌ای می‌باشد که می‌تواند در زمینه‌های وسیعی از کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. از مهمترین خواص مواد نانوسایز ابعاد آنها می‌باشد. مواد نانوسایز با خوشه‌ای از مولکول‌ها در حد یک نانومتر یا کمتر و یا با

چند عدد کریستال که دارای ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند، می‌باشد. اگر اندازه دانه با اندازه ذره یکی باشد به ذره نانو، تک کریستال گویند.

ذرات نانو بسته به ابعادشان به چهار دسته تقسیم می‌شوند [۳]:

- ذرات صفر بعدی (مانند ذرات کروی که قطر آنها زیر ۱۰۰ نانومتر باشد)
- ذرات یک بعدی (مانند نانووایرها)
- ذرات دو بعدی (مانند فیلم نازک وکفپوش‌ها)
- ذرات سه بعدی (مانند مواد با ساختار نانو که خود ماده نانو نیست بلکه ساختارهایش نانویی است)

نانوپودرها که بخش عمده‌ای از فعالیت‌های نانوتکنولوژی را به خود اختصاص داده‌اند، از نوع نانومواد صفر بعدی می‌باشند.

۱-۱-۳- خواص و کاربردهای نانوذرات

نانوذرات به طور گسترده‌ای در صنعت و پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در یک تقسیم‌بندی، عرصه‌های کاربردی (صنعتی) فناوری نانو در چهار سطح مرتب شده‌اند. این طبقه‌بندی به گونه‌ای تنظیم شده که همه صنایع را شامل شود:

- صنعت (مانند صنعت خودرو یا صنعت هوافضا و یا صنعت دفاعی)
- زیربخش‌های صنعتی (مانند سوخت یا مواد ساختمانی)
- مزیت‌های عملی فناوری نانو (مانند سوخت‌های راکت پرقدرت یا جلیقه‌های ضد گلوله و سبک)
- عناصر پایه (مانند نانوذرات آلومینیوم)

کاربردهای تجاری نانومواد در کوتاه مدت غالبا به شکل مواد تقویت شده با ذرات نانو و پوشش‌های انباشته شده از نانوذرات خواهد بود. تقویت مواد با نانوذرات باعث استحکام بیشتر و خصوصیات مطلوب دیگر می‌شود.

پوشش‌های انباشته شده از نانوذرات می‌توانند برای ایجاد سطوحی مقاوم در مقابل خراش، عدم بازتابش نور و مقاوم در مقابل خوردگی بر روی فلزات مختلف اعمال شوند [۴].

نانوذرات آلی که دارای نقاط مشترکی با بیوتکنولوژی هستند، دارای کاربردهای در زمینه نانوپوسته‌هایی با روکش طلا با قابلیت دارورسانی به سلول‌های خاص در بدن، حسگرهای سریع در جنگ‌های بیولوژیک و ساخت دریچه‌های مصنوعی مخصوص قلب با مواد نانوساختاری هستند.

۱-۲- آشنایی با برخی خواص مهم نانووایرها

۱-۲-۱- خواص الکتریکی نانووایرها

وقتی صحبت از خواص الکتریکی نانووایرها به میان می‌آید به دو دسته کلاسیک و کوانتومی تقسیم می‌شوند. در مورد نانووایرهای کوانتومی طول نانووایر از طول آزاد میانگین الکترون[۱] کوتاه‌تر بوده و قطر آن از طول موج فرمی الکترون کمتر است. در این حالت به دلیل کوتاه بودن طول نانوایر الکترون‌های هدایت با فوتون‌ها، ناخالصی‌ها و نواقص برخورد موثری نمی‌کنند از طرفی قطر بسیار کوچک نانووایر باعث می‌شود که اثرات کوانتومی بروز کند و در نهایت در صورتی که شرایط را ایده‌آل فرض کنیم رابطه هدایت الکترونی نانووایر به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$G=NG_0 \qquad (۱-۱)$$

$G_0=2e^2/h=77.5\mu s$ و کوانتوم هدایت نام دارد، N برابر تمام حالات کوانتومی ممکن انتقال الکترون از یک سر سیم به سر دیگر می‌باشد و با تعداد موج‌های پایدار در نازک‌ترین قسمت سیم مشخص می‌شود. در مورد نانووایرهای کلاسیک همان روابط کلاسیک در مقیاس‌های معمول حکمفرماست بسیاری نانووایرهای فلزی با اینکه ابعادشان نانومتری است ولی رفتار کلاسیک از خود بروز می‌کنند.

در این حالت

$$G=\sigma \frac{A}{L} \qquad (۱-۲)$$

G: میزان هدایت، L: طول، A: سطح مقطع و σ: ثابت ماده است.

۱-۲-۲- خواص مغناطیسی

نانووایرها دارای حد اشباع بسیار بالایی هستند. قابلیت مغناطیس شدن آنها بالا بوده و پس از حذف میدان مغناطیسی خواص مغناطیسی را در خود حفظ می‌کنند [۵]. نیروی مورد نیاز برای جا به جا شدن مرز حوزه‌های مغناطیسی موجود در نانووایرهای فرومغناطیس بسیار بسیار زیاد است، این خاصیت که نیروی وادارندگی خوانده می‌شود. بسته به نسبت ابعادی نانووایر $\frac{L}{\mathrm{d}}$ تغییر می‌کند با توجه به این مطلب می‌توان خواص مغناطیسی متفاوت و مطلوبی را از نانووایرها بدست آورد و از آنها در ادوات ضبط مغناطیسی استفاده نمود.

۱-۲-۳- خواص گسیل میدان نانووایرها

اثر گسیل میدان در سال ۱۹۸۲ برای اولین بار توسط فولر- نوردهایم[۲] در سیستمی از فلز- خلاء- فلز مطالعه شد. بر مبنای این اثر مشخص شده است که الکترون‌ها می‌توانند از موانع پتانسیلی در فلزها تونل‌زنی کنند و این موضوع تابعی از شدت میدان الکتریکی است.

در نوک نانووایرها به دلیل کوچک بودن ابعاد آنها شدت میدان بسیار زیاد می‌باشد و احتمال بروز پدیده تونل‌زنی افزایش می‌یابد [۶]. مهمترین کاربرد نانووایرهای گسیل‌دهنده میدان در تولید نمایشگرهای (FED)[۳] می‌باشد که می‌توان با رسوب دادن فلزات در داخل حفرات اکسید آندی آلومینیوم آرایه‌هایی از نانووایرهای گسیل دهنده میدان تولید کرد. در این قبیل نمایشگرها ضمن کمتر بودن مصرف انرژی، زاویه دید بازتر است و تصاویر از وضوح و شفافیت بالایی برخوردار هستند به علاوه قابلیت تحمل دما در آنها بهتر بوده و تصاویر پایدارتر است [۷].

1- Electron Mean Free Path
2- Fowler-Nordheim
3- Field Emitter Display

۱-۳- برخی موارد کاربرد نانووایرها

۱-۳-۱- کاربردهای مغناطیسی

در زمینه کاربردهای مغناطیسی به دو جنبه کاربردی از لحاظ ساخت محیط‌های ضبط مغناطیسی عمودی و ساخت حسگرهای مغناطیسی برای بررسی خواص مغناطیسی در ابعاد زیر میکرون می‌توان اشاره کرد.

امروزه با توجه به نیاز روزافزون افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی اطلاعات تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه صورت گرفته و می‌گیرد که حاصل آن تولید حافظه‌های با سرعت بالاتر، ظرفیت بیشتر و ابعاد کوچکتر است. مهمترین عامل محدود بر سر راه افزایش فشردگی اطلاعات این است که اگر اندازه دانه‌هایی که برای ذخیره‌سازی اطلاعات هر بیت استفاده می‌شود کوچکتر از حدی که موسوم به حد ناپایداری حرارتی است برسد ذرات مغناطیسی دیگر قابلیت حفظ اطلاعات را نخواهند داشت که به این اثر حد سوپر مغناطیس می‌گویند [۷].

یکی دیگر از راه حل‌هایی که برای مقابله با این اثر ارائه شده است استفاده از آرایه‌های منظم مغناطیسی با مقیاس نانومتری است که از طریق لیتوگرافی با اشعه الکترونی و روش بمباران یونی قابل انجام است. یک راه حل دیگر برای فشرده‌سازی بیشتر اطلاعات استفاده از روش ضبط عمودی به جای طولی است.

برای بهبود خواص در این قبیل محیط‌ها لایه مغناطیسی بایستی دارای ناهمسانگردی شدید مغناطیسی در راستای عمود بر سطح باشد تا جهت آسان مغناطیسش در جهت عمود بر سطح باشد بدین ترتیب وقتی نقطه‌ای از این محیط به صورت عمودی مغناطیسی شد جهت مغناطیسی خود را حفظ کرده و در این حالت اطلاعات دارای دوام بالاتری خواهند بود.

اگر محیط ضبط به صورت نانووایرهای عمود بر سطح تهیه شود و ماده مغناطیسی نانووایر دارای ناهمسانگردی کریستالی درجهت نانووایر باشد، ناهمسانگردی کریستالی و شکلی همدیگر را در جهت عمود بر سطح تقویت می‌کنند، که در این حالت فشردگی اطلاعات تا ۷۰۰ گیگابایت بر اینچ مربع می‌تواند برسد.

۱-۳-۲- سنسورهای مغناطیسی

اساس کار حسگرهای مغناطیسی مبتنی بر نانووایر بر پایه خاصیت مقاومت مغناطیسی MR[1] می‌باشد بر مبنای این اثر با تغییر میزان و یا تغییر جهت میدان مغناطیسی مقاومت الکتریکی تغییر می‌کند [۷].

این خاصیت می‌تواند در ساخت هدهای مغناطیسی دیسک‌های سخت کاربرد فراوانی داشته باشد بدین ترتیب با عبور هد از روی هر بیت یک سیگنال الکتریکی ایجاد می‌شود. البته اثر مقاومت مغناطیسی زمانی به حد کافی قوی خواهد بود که فیلم مغناطیسی در حد یک تک حوزه مغناطیسی باشد لذا با تغییر هماهنگ جهت مغناطیسش در عرض یک فیلم بسیار نازک مغناطیسی می‌توان تغییرات مقاومت الکتریکی ناشی از میدان مغناطیسی را به نحو موثری اندازه‌گیری کرد. از آنجایی که در یک نانووایر با خاصیت فرومغناطیسی تنها یک حوزه در سطح مقطع نانووایر وجود دارد خاصیت مقاومت مغناطیسی (MR) در این مورد، بسیار بهتر از یک فیلم نازک مشاهده خواهد شد [۳].

با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی می‌توان نانووایرهای نازک متشکل از لایه‌های یک در میان فرومغناطیس و پارامغناطیس را ایجاد کرد [۷،۳]. در این حالت خاصیت مقاومت مغناطیسی زیاد (GMR) بروز می‌کند چرا که هر لایه فرومغناطیس تشکیل‌دهنده نانووایر به دلیل ضخامت و قطر بسیار کم مطلقا تک حوزه‌ای است [۴]. و این مسئله باعث می‌شود این ساختار نانووایری دارای حساسیتی بسیار زیاد در اندازه‌گیری کمترین تغییر میدان مغناطیسی داشته باشد و با کاربرد آن در هدهای GMR و استفاده توأم از محیط‌های ضبط عمودی مبتنی بر آرایه‌های نانووایری گنجایش یک ترابایت اطلاعات در اینچ مربع را بدست آورد [۵].

۱-۳-۳- سنسورهای بیولوژیک و شیمیایی مبتنی بر نانووایرها

معمولا مهمترین علت استفاده از نانووایرها در حسگرهای شیمیایی نسبت سطح به حجم بالای آنها و همچنین تغییر مقاومت شیمیایی آنها در مواجهه با مواد مختلف است، مثلا در حسگرهای هیدروژن مبتنی بر نانووایرهای پالادیم به دلیل ساختار ویژه نانووایر پالادیم که به صورت زنجیره‌ای از ذرات با شکاف‌هایی در حد نانومتر است. هیدروژن به درون ساختار پالادیم رسوخ کرده و به صورت اتمی در شبکه آن جای می‌گیرد که باعث انبساط آن و بسته شدن شکاف‌های مذکور و لذا

1- Magneto Resistance

کاهش مقاومت می‌شود به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد زمان جواب‌دهی بسیار کوتاه است. این قبیل نانووایرها نسبت به آلودگی‌های رایج ناشی از متان، اکسیژن و مونوکسید کربن کمتر حساسند و این مزیتی است که حسگرهای مبتنی بر نانووایر نسبت به حسگرهای معمولی دارند.

با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی می‌توان فلزات مختلف را بطور منظم و متوالی و در بازه‌های زمانی کنترل شده در نانو حفره‌ها رسوب داده و نانووایرهای چند جزئی تولید کرد [۶]. این نانووایر ها را می‌توان به عنوان سنسورهای بیولوژیکی بکار برد، به نحوی که هر یک از قسمت‌های تشکیل‌دهنده نانووایر ملکول‌های خاصی را به صورت انتخابی جذب کنند. با توجه به تفاوت‌های فلزات مختلف از لحاظ فعالیت شیمیایی این نانووایرهای چند جزئی را می‌توان بهینه‌سازی کرد مثلا طلا شدیدا با ترکیبات گوگردی و پلاتین شدیدا با ایزوسیانید واکنش می‌دهد.

عکس‌العمل ملکول‌های کامل‌کننده این نانووایرها که بر روی اجزای مختلف قرار داده می‌شوند این امکان را فراهم می‌کند که نانووایرها الگوهای خاصی را روی سطوح ایجاد کنند [۷] یا مثلا با استفاده از نانووایرهای پلیمری مبتنی بر سیلیکون رسانا می‌توان حسگرهای فوق العاده حساس مواد منفجره را تولید کرد، به نحوی که بتوانند یک قسمت ماده منفجر را در یک میلیارد قسمت هوا تشخیص دهند، اساس کار این‌گونه است که درخشش این نانووایرها در زیر نور ماوراءبنفش تحت تاثیر مقادیر حتی بسیار اندک مواد منفجره متوقف می‌شود و از این اصل برای حس کردن مواد منفجره استفاده می‌شود [۳].

۱-۳-٤- ساخت کریستال‌های فتونی

اگر در درون آرایه‌های منظم اکسیدی آلومینیوم آندی ماده‌ای رسوب داده شود و یک پرتو الکترومغناطیسی وارد این شبکه بشود و با نانووایر ها واکنش دهد، طول موج‌های خاصی جذب و طول موج‌های دیگری از آن عبور می‌کنند شکل طیف جذبی این شبکه فتونی وابسته به فاصله میان نانووایرها، مقدار و جهت مغناطیسی آنها می‌باشد.

لذا یکی از موارد کاربرد این شبکه‌ها ساخت فیلترهای الکترومغناطیسی قادر به جذب طول موج‌های خاصی از طیف می‌باشد [۳] و نیز از موارد دیگر می‌توان به ساخت فیلترهای الکترومغناطیسی اشاره کرد که طیف جذبی آنها را می‌توان با اعمال میدان مغناطیسی کنترل کرد زیرا با اعمال میدان مغناطیسی جهت بردار مغناطیسی نانووایرها و طبیعتا طیف جذابی تغییر

می‌کند [۷]. معمولا موادی که در ساخت کریستال‌های فتونی به کار گرفته شده است در دسته نیمه هادی‌ها قرار دارند. از قبیل Bi [۸]، Z_nS [۱۰]، In_2O_3 [۱۱]، Si [۱۲]، CdS [۱۲].

۱-٤- کاربید بور

کاربید بور متعلق به گروه مواد سخت غیر فلزی می‌باشد و پس از الماس و نیترید بور مکعبی سخت‌ترین ماده است. در بین کاربیدهای نسوز، بعداز تنگستن، تیتانیم و سیلیکون، کاربید بور[1] از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و به عنوان یک ماده استراتژیک، به علت سختی بالا، دانسیته پایین، سطح مقطع بالا برای جذب نوترون، پایداری شیمیایی و ... بکاربرده می‌شود.کاربید بور پودر کریستالی تیره مایل به سیاه است که دارای ساختار رمبوهدرال[2] می‌باشد. کاربید بور دارای نقطه ذوب ۲۴۴۷°C بوده و مذاب حاصله در بالاتر از ۳۵۰۰°C می‌جوشد. دانسیته این ماده $2/52\ cm/gr^3$ است.

به دلیل سختی بالا ($3100\ Kg/mm^2$)، دانسیته پایین ($2/54\ gr/Cm^2$) و سطح مقطع جذب نوترون بالا، کاربید بور کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد. کاربید بور دارای پیوند کوالانسی می‌باشد لذا استحکام بالایی دارد، از طرف دیگر دارای کمترین مقدار دانسیته در میان مواد فوق سخت می‌باشد از این رو به عنوان سرامیکی کاربیدی با نسبت استحکام به وزن بالا استفاده می‌شود. از طرف دیگر این سرامیک استحکامش تا ۱۵۰۰°C کاهش پیدا نمی‌کند بنابراین در صنایع با تکنولوژی بالا و کاربردهای حساس قابل استفاده می‌باشد. از صفحات زرهی سبک وزن کاربید بور برای حفاظت هلی‌کوپترها و ساخت جلیقه‌های ضد گلوله استفاده می‌شود.

از دیگر خواص استراتژیک کاربید بور مسئله جذب نوترون توسط آن است این خصیصه به همراه دیرگدازی بالای آن سبب کاربرد وسیع آن در ساخت تاسیسات هسته‌ای و به عنوان سپر راکتورها شده است. بدلیل چسبندگی خوب و مقاومت به دمای بالا و اثرات شیمیایی، از کاربید بور به عنوان پوشش برای گلویی‌های گرافیتی نازل موشک استفاده می‌کنند. سرامیک B_4C بدلیل خواص منحصر بفردی که در بالا ذکر شد، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع به ویژه در صنایع نظامی یافته است. این سرامیک پتانسیل ویژه‌ای برای کاربرد در ساخت مواد مقاوم به ضربه و مقاوم به سایش دارا می‌باشد. کاربید بور یکی از

[1] -Boron Carbide
[2] -Rombohedral

پایدارترین ترکیبات است و آنتالپی استاندارد تشکیل آن پایین است. این ماده در مقابل محلول‌های آبی اکثر قلیائی‌ها و اسیدهای معدنی معمولی مقاوم است. در صنعت هوافضا، کاربید بور در کنار وزن مخصوص پایین به خاطرگرمای احتراق بالایی (۵۱۹۰۰ j/g) که در هنگام ترکیب با اکسیژن تولید می‌کند، این ماده را به عنوان یک سوخت جامد مفید برای موشک‌ها مطرح ساخته است.

کامپوزیت‌های سرامیکی بر پایه B_4C دارای خواص سختی بالا، مقاومت سایشی خوب و وزن مخصوص پایین می‌باشد، ولی خاصیت زینتزپذیری ضعیف کاربید بور بدلیل وجود پیوند کووالانت[۳] درون شبکه کریستالی و دمای زینتر بالای آن از اشکالات تولید و کاربرد کاربید بور می‌باشد [۱۲].

۱-٤-۱- کاربردهای کاربید بور

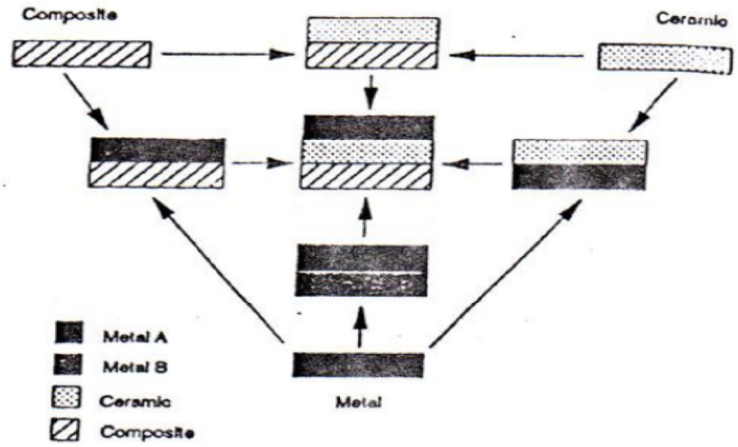
۱- پوشش‌های دیرگداز: کاربید بور بدلیل داشتن خواص نظیر سختی فوق‌العاده زیاد، وزن کم، مقاومت به سایش، مقاومت به حملات شیمیایی و مقاومت به درجه حرارت بالای گازهای خروجی موشک، همچنین داشتن ضریب انبساط حرارتی نزدیک به گرافیت و چسبندگی خوب به گرافیت، به عنوان یک پوشش مناسب برای گلویی‌های گرافیتی نازل موشک‌ها بکار می‌رود.

۲- زره: مواد سرامیکی دیگری نظیر آلومینا، کاربید سیلیسیم و مخلوط کاربید سیلیسیم- کاربید بور نیز در تولید زره بکار می‌روند. آلومینا سنگین‌ترین و ارزان‌ترین و کاربید بور سبک‌ترین و گران‌ترین آنهاست و کاربید سیلیسیم حد وسط این دو می‌باشد. بنابراین آلومینا در جاهایی استفاده می‌شود که وزن مهم نیست یا جایی که تحرک زیاد ضروری نیست. کاربید بور در جاهایی که وزن یک فاکتور مهم است و تحرک بالایی نیاز است مورد استفاده قرار می‌گیرد. در شکل ۱-۱ تکامل سیستم زره‌ها بر اساس مواد فلزی، سرامیکی و پلیمری نشان داده شده است.

زره کاربید بور در سال ۱۹۶۵ ساخته شد. سایر مواد دیرگداز مورد استفاده در زره سبک شامل آلومینا، کاربید سیلیسیم و مخلوط کاربید سیلیسیم- کاربید بور می‌باشد. این چهار ماده برای سیستم‌های زره بر اساس قیمت و مهمتر از آن وزن زره‌های سرامیکی مورد توجه هستند، آلومینا سنگین‌ترین و ارزان‌ترین و کاربید بور سبک‌ترین و گران‌ترین آنهاست، کاربید

[3] -Covalent

سیلیسیم غالبا حد وسط این دو است. بنابراین آلومینا در جاهایی استفاده می‌شود که وزن مهم نیست یا جایی که تحرک زیاد ضروری نیست. سیستم‌های سرامیکی آلومینایی به طور عمده برای حفاظت هلیکوپتر استفاده می‌شود. کاربید بور در جاهایی که وزن یک فاکتور مهم است و در جاهایی که باید تحرک بالا باشد مورد استفاده قرار می‌گیرد و به همین دلیل است که برای ساخت جلیقه‌های ضد گلوله از کاربید بور استفاده می‌شود [۱۳]. در شکل ۱-۱ زره‌های پیشرفته تهیه شده از کامپوزیت‌های فلز، سرامیک و پلیمر نشان داده شده‌اند [۱۳].



شکل ۱-۱: تکامل مواد مونولیتیک برای سیستم زره‌ها [۱۳].

در سال ۱۹۶۵ زره کاربید بور ساخته شد. این زره‌ها بدلیل سبکی در سپر هواپیماها و جلیقه‌های ضد گلوله مورد استفاده قرار می‌گیرند. در تانک‌ها سیستم این سپر چند لایه است، پس از بدنه فولادی تانک لایه‌ای از فایبرگلاس یا کولار وجود دارد روی این لایه‌ای از کاربید بور وجود دارد و در قسمت خارجی یک بافته فابریک قرار دارد. هر کدام از این‌ها وظیفه خاص خودشان را دارند. لایه‌ای از B_4C به ضخامت ۰/۶ Cm بدنه را از گلوله‌های تنگستنی با کالیبر ۳۰ محافظت می‌کند. لایه‌ای از B_4C به ضخامت ۵ Cm بدنه را در برابر انواع موشک‌های ضد زره محافظت می‌کند.

۳- ساینده: کاربرد عمده کاربید بور به شکل پودر در ساخت ساینده‌ها می‌باشد. کاربید بور به عنوان عامل پولیش‌کننده و خردکننده برای مواد سختی همچون کاربیدهای سمانته، سرامیک‌های مهندسی و غیره بکار می‌رود.

۴- قطعات زینتر شده کاربید بور به عنوان اجزاء مقاوم به سایش برای نازل‌های سند بلاست استفاده می‌شوند.

۵- نازل‌های سرامیکی از جنس کاربید بور برای برش و جت آب بکار می‌روند.

۶- هاون و دسته هاون تهیه شده از کاربید بور برای خرد کردن مواد سخت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۷- از کاربید بور پودری در الکترودهای جوشکاری جهت ایجاد سطوحی سخت و مقاوم در برابر سایش استفاده می‌شود. ذرات پودر کاربید بور هنگام جوشکاری در منطقه جوش پخش می‌شوند و باعث ایجاد سطحی سخت و مقاوم در برابر سایش می‌شوند.

۸- پودر کاربید بور جهت ایجاد بور داخل لایه سطحی فولادها و دیگر مواد آهنی بکار می‌رود. دراثر نفوذ بور داخل لایه سطحی، لایه نازک ($۱۰-۱۰۰۰\mu m$) سخت و مقاوم به سایش بورید آهن (Fe_2B) تشکیل می‌شود. سطح فولاد آلیاژ شده سختی ویکرز ۲۴۰۰ HV دارد که در حد کاربید تنگستن یا $a\text{-}Al_2O_3$ است.

کاربید بور سمانته (Tac-Co/ Ni/ Fe ,Wc-Tic ,Wc-*Co*) می‌تواند به وسیله بور سخت شود. پودر کاربید بور با اندازه ۲μm گرمای احتراق زیادی دارد و در سوخت جامد موشک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و انرژی زیادی تولید می‌کند.

کاربید بور به همراه گرافیت به عنوان ترموکوپل بکار می‌رود و تحت اتمسفر گاز خنثی یا خلاء تا دمای ۲۲۰۰°C مورد استفاده قرار می‌گیرد.

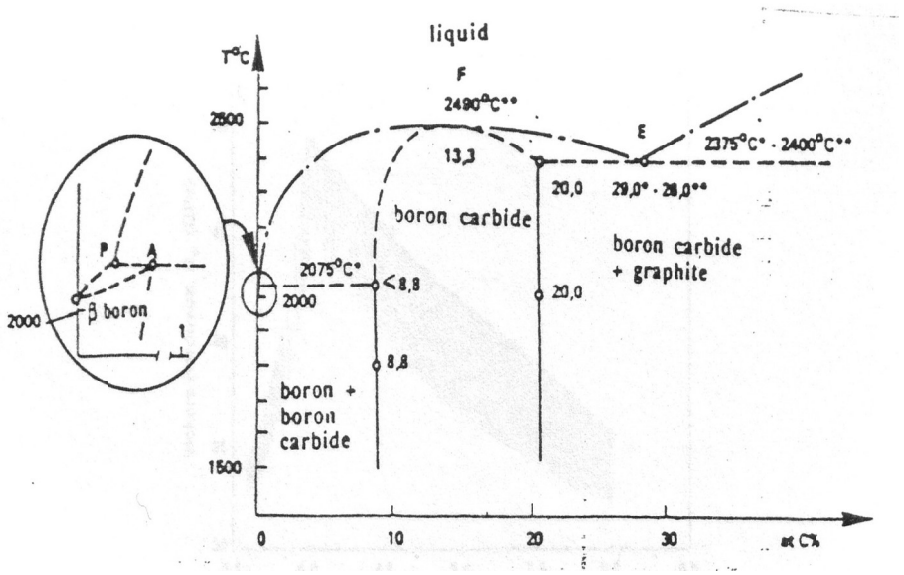
از کاربید بور به عنوان ماده خام برای تولید سایر بورایدها استفاده می‌شود. کاربید بور در حضور کربن قادر است اکسید سایر فلزات را به بوراید آنها تبدیل کند. برای مثال واکنش تولید بوراید تیتانیوم به شکل زیر می‌باشد:

$$2TiC + B_4C + 3C \longrightarrow 2TiB_2 + 4CO \qquad (۳-۱)$$

از کاربید به عنوان آنتی اکسیدانت در نسوزها استفاده می‌شود. متداول‌ترین کاربرد از این نوع در نسوزهای منیزیتی است. از کاربید برای ایجاد سطوح سخت، مقاوم در برابر سایش و مقاوم در برابر خوردگی در فرآیند برنایزینگ استفاده می‌شود. کاربید بور نقش تولیدکننده بور اتمی را داراست [۱۴].

۱-٤-۲- دیاگرام فاز بور- کربن

همان طور که در شکل ۱-۲ دیده می‌شود کاربید بور در محدوده ترکیب به فرمول $B_{12}C_3$ و ترکیب به فرمول $B_{13}C_2$ قرار دارد. بنابراین کاربید بور خالص می‌تواند از ترکیبی با ۷۸/۲۵ درصد اتمی بور به فرمول B_4C تا ترکیبی با ۸۵/۴ درصد اتمی بور با فرمول $B_{6.5}C$ وجود داشته باشد. کاربید بور مهمترین ترکیب در دیاگرام فازی بور-کربن محسوب می‌شود. حداقل درصد بور در کاربید بور خالص ۷۸/۲۵ درصد اتمی است ولی در کاربید بور تجاری به دلیل وجود کربن به صورت فاز ثانویه، این نسبت می‌تواند کمتر از مقدار ذکر شده باشد که اثرات منفی بر خواص کاربید بور دارد. طبق نمودار دردمای ۲۳۷۵°C و مقدار ۲۹ درصد مولی کربن، بین گرافیت و B_4C یوتکتیک تشکیل می‌شود. همچنین برای ترکیبات غنی از بور وجود یک استحاله فازی پریتکتیک همراه با یک محلول جامد کربن در ساختار رمبوهدرال گزارش شده است [۱۲،۱۴و ۱۵].

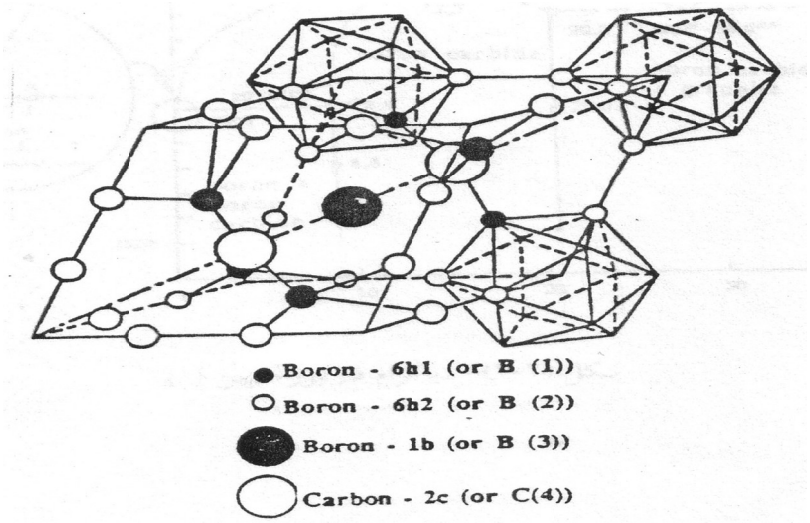


شکل۱-۲: دیاگرام دوتایی فاز بور-کربن [۱۵].

کاربید بور دارای ساختار رمبوهدرال می‌باشد که سلول واحد آن ۱۵ اتم دارد که با $B_{12}C_3$ متناظر است کاربید بور براساس رابطه پائولینک دارای پیوندی کووالانسی می‌باشد. از این رو اتصال محکمی در ابر شبکه کاربید بور وجود دارد [۱۵،۱۲]. ساختاری کاربید بور در شکل ۱-۳ نمایش داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود ساختار کاربید بور به شکل

مکعبی است که در راستای یکی از قطرهایش کشیده شده است. سه اتم کربن بـر روی ایـن قطـر کشـیده شـده جـای داده شده‌اند و دوازده اتم بور بر روی اضلاع با آرایشی مطابق شکل قرار گرفته‌اند. بنـابراین در ایـن حالـت فرمـول سـلول واحـد $B_{12}C_3$ است. اتم‌های کربن دارای دو موقعیت A و B هستند. اگر اتم موقعیت B توسط یک اتم بور جایگزین شـود فرمـول سلول واحد $B_{12}C_2$ می‌شود. به بیان دیگر می‌توان گفت که سلول واحد کاربید بور به شکل یک دوازده وجهی منـتظم اسـت که در آن دوازده اتم کربن در رئوس قرار گرفته‌اند [۱۴].

مطالعات انجام گرفته روی $B_{12}C_3$ نشان می‌دهد که در زنجیره خطی C-C-C مکان کربن وسطی توسـط اتـم بـور اشـغال شده است و زنجیره بصورت C-B-C درآمده است.



شکل ۱-۳: ساختار سلول واحد کاربید بور [۱۴].

۱-۵- خواص کاربید بور

کاربید بور رمبوهدرال در محدوده $B_{10.4}C$ (۸/۸ درصد کربن) تا B_4C (۲۰ درصد کربن) تشکیل می‌شـود. کاربیـد بـور پـودر کریستالی سیاه‌رنگی است که ساختار رمبوهدرال دارد ساختارش شبیه دوازده وجهی منظم می‌باشد که هر دوازده اتـم بـور در

رئوس و سه اتم کربن در یک زنجیره خطی بیرون دوازده وجهی می‌باشند، که خواص آن بطور کلی در جدول ۱-۱ نشان داده شده است. کاربید بور دارای خواص ویژه‌ای بوده که کاربردهای متنوعی برای آن ایجاد کرده است [۱۶].

جدول ۱-۱: خواص عمومی کاربید بور [۱۴و۱۶].

Density ($g.cm^{-3}$)	2.52
Melting Point (°C)	2445
Hardness (Knoop 100g) ($kg.mm^{-2}$)	2900-3580
Fracture Toughness ($MPa.m^{-½}$)	2.9 - 3.7
Young's Modulus (GPa)	450 - 470
Electrical Conductivity (at 25°C) (S)	140
Thermal Conductivity (25°C) (W/m.K)	30 - 42
Thermal Expansion Co-eff. $x10^{-6}$ (°C)	5
Thermal neutron capture cross section (barn)	600

۱-۵-۱- خواص مکانیکی

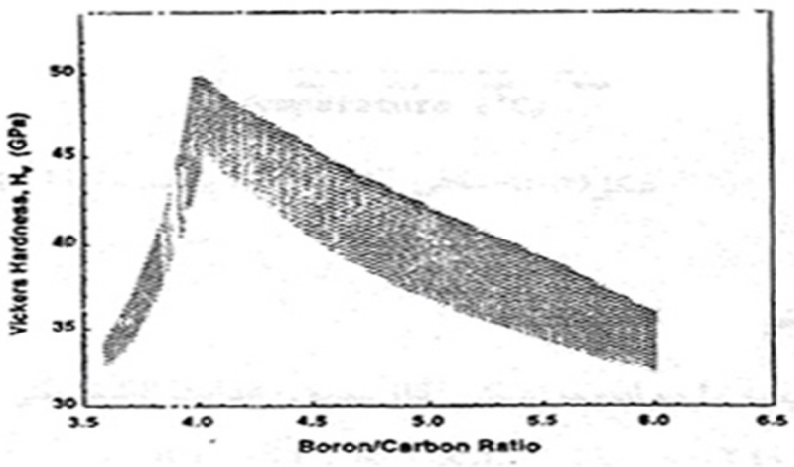
۱-۵-۱-۱- سختی و مقاومت به سایش

قابل توجه‌ترین خاصیت کاربید بور سختی فوق‌العاده آن می‌باشد. کاربید بور پس از الماس و نیترید بور مکعبی سخت‌ترین ماده موجود در پوسته زمین می‌باشد. سختی کاربید بور در اشل موس ۹/۶ می‌باشد. سختی کاربید بور در مقایسه با تعدادی از مواد سخت در جدول شماره ۱-۲ آورده شده است [۱۴].

جدول ۱-۲: مقایسه سختی تعدادی از سرامیک‌ها [۱۴و۱۷].

Materials	Vickers microhardness(GPa)
Hot pressed B_4C	34
Sintered SiC	21
Hot pressed SiC	23
TiB_2	27
Al_2O_3	22
WC	24
TiN	23

سختی این ماده با افزایش درصد کربن کاهش پیدا کرده که این اثری نامطلوب برای کاربردهای سایشی محسوب می‌شود. کنترل نسبت B/C جهت بدست آوردن خواص بالاتر کاربید بور مهم می‌باشد. همان طور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است وقتی نسبت استوکیومتری چهار باشد، کاربید بور ماکزیمم سختی را دارد سختی این ماده در درجه حرارت‌های بالا قابل توجه می‌باشد، زیرا این ماده دیرگداز است و مقاومت دمایی خوبی دارد. در اندازه‌گیری‌های غیر استاتیک سختی کاربید بور تا ۱۳۰۰ °C کاهش نشان نمی‌دهد.



شکل ۱-۴: اثر نسبت B/C روی سختی کاربید بور [۱۴].