

اللهم اغفر للمسلمين
والمسلمات وجميع المسلمين
الذين ماتوا في
الجزيرة العربية



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره‌ی کارشناسی ارشد نانو فناوری

مقایسه پوشش نانو ساختار DLC تولید شده در PACVD به روش معمول و روش توری

فعال

محمد عابدی

استاد راهنما:

دکتر امیر عبداله زاده

استاد مشاور:

دکتر فرزاد محبوبی

تابستان ۱۳۹۱



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

آقای محمد عابدی پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان مقایسه پوشش نانو ساختار
DLC تولید شده در PACVD به روش معمول و روش توری فعال در تاریخ
۱۳۹۱/۶/۲۷ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و
پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد نانو فناوری - نانو فناوری پیشنهاد می
کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر امیر عبدالله زاده	استاد	
استاد مشاور	دکتر فرزاد محبوبی	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر سهراب سنجابی	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر سیدمحمد مهدی هادوی	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر سهراب سنجابی	دانشیار	

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب.....دانشجوی رشته..... ورودی سال تحصیلی.....
مقطع دانشکده متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:.....

تاریخ:.....

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته نانو فناوری است که در سال ۱۳۹۱ در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر امیر عبد اله زاده، مشاوره جناب آقای دکتر فرزاد محبوبی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب محمد عابدی دانشجوی رشته نانو فناوری مقطع کارشناسی ارشد

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضا:

تقدیم

این پایان نامه را به خانواده عزیزم تقدیم می‌کنم که همیشه یار و یاور من در تمام طول زندگی بوده‌اند.

تشر و قدر دانی

با تشکر از الطاف مهندس کارگر، مهندس افتخاری، مهندس صحرا اییان، آرش سلطانی
و مهندس محمد رضا گرجی که مرا در انجام این پژوهش یاری فرمودند.

چکیده

در این تحقیق با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما جریان مستقیم (DC-PACVD) روی ASTM ۳۱۶L لایه کربن شبه الماس (DLC) به دو روش معمول و توری فعال پوشش داده شد. برای بهبود چسبندگی بین پوشش و فولاد، فولاد در دمای 520°C به مدت ۳ ساعت تحت عملیات نیتروکربن‌دهی قرار گرفت.

متغیرهای آزمایش شامل چرخه کاری، مدت زمان رسوب‌دهی، فرکانس، ولتاژ اعمالی و ترکیب گازهای نیتروژن، هیدروژن، آرگون و متان در مراحل اولیه تحقیق بهینه سازی شدند، سپس آزمایش‌های مورد نیاز فقط با دو متغیر دمای لایه نشانی و روش لایه نشانی طراحی شد. دمای عملیات لایه نشانی 120°C ، 150°C و 180°C و روش معمول و روش توری فعال در نظر گرفته شد. برای بررسی ساختار، خواص مکانیکی و خواص شیمیایی پوشش‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، آزمون ریزسختی سنجی، آزمون طیف سنجی رامان، آزمون چسبندگی، ضخامت سنجی و آزمون سایش استفاده شد.

نتایج نشان داد که در تمامی ساختارها، نانو ذرات الماس با اندازه میانگین 32 nm به طور یکنواخت در کل نمونه پراکنده شده است. پوشش ایجاد شده در روش معمول در دمای لایه نشانی 150°C با داشتن حداکثر 54% پیوندهای sp^3 ، $1/7\ \mu\text{m}$ ضخامت، سختی 7500HV و حداقل میزان تنش وارده به پوشش دارای بهترین خواص سایشی نسبت به نمونه‌های تولید شده در دماهای 120°C و 180°C است. این احتمالاً به دلیل فعال‌تر شدن مکانیزم آرایش مجدد نسبت به تنش حرارتی در این دما می‌باشد.

بر اساس نتایج به دست آمده از این تحقیق، با افزایش دمای رسوب‌گذاری از 120°C به 180°C ، در روش توری فعال میزان پیوندهای sp^3 ، ضخامت، سختی و تنش وارده به پوشش کاهش می‌یابد این امر به دلیل شکسته شدن بیشتر پیوندهای sp^3 در دمای بالاتر است که باعث کاهش خواص سایشی پوشش DLC تولید شده به روش توری فعال در دماهای بالا است.

با افزایش دمای رسوب‌گذاری از 120°C به 180°C ، اندازه نانو کریستال‌های الماس پوشش DLC در هر دو روش کاهش می‌یابد، که به دلیل شکسته شدن بیشتر پیوندهای sp^3 با افزایش دما می‌باشد. به طور کلی نمونه‌های پوشش دهی شده به روش معمول خواص سایشی بهتری نسبت به نمونه‌های پوشش دهی شده به روش توری فعال دارند.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ نزن ۳۱۶، نیتروکربن‌دهی پلاسمایی، رسوب شیمیایی از بخار به کمک پلاسما، PACVD، توری فعال، کربن شبه الماس و نانو ذرات الماس.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	فصل ۱- مقدمه.....
۲.....	۱-۱- پوشش DLC.....
۵.....	فصل ۲- مروری بر منابع.....
۵.....	۱-۲- ساختارهای کربنی.....
۷.....	۲-۲- دیاگرام فاز کربن.....
۸.....	۳-۲- ساختارهای کربنی.....
۱۳.....	۴-۲- تاریخچه لایه‌های نازک کربنی.....
۱۴.....	۵-۲- هیبریداسیون در اتم کربن.....
۱۵.....	۶-۲- کربن بیرخت.....
۱۶.....	۷-۲- ایزومرهای کربن و اوربیتال های مولکولی.....
۱۷.....	۱-۷-۲ اوربیتال های مولکولی.....
۱۹.....	۲-۷-۲ جنبه‌های نظری اوربیتالهای مولکولی.....
۱۹.....	۸-۲- لایه نازک DLC.....
۲۰.....	۹-۲- خواص پوششهای DLC.....
۲۰.....	۱-۹-۲ خواص الکتریکی.....
۲۴.....	۲-۹-۲ ویژگیهای مکانیکی.....
۲۶.....	۳-۹-۲ ویژگی‌های اصطکاکی لایه های DLC.....
۲۷.....	۴-۹-۲ رفتار الاستیک.....
۲۹.....	۵-۹-۲ سختی.....
۳۳.....	۶-۹-۲ چسبندگی.....
۳۴.....	۷-۹-۲ سایش.....
۳۶.....	۱۰-۲- رسوب دهی شیمیایی از بخار به کمک پلازما PACVD.....
۳۶.....	۱-۱۰-۲ مقدمه.....
۳۷.....	۲-۱۰-۲ مزایای استفاده از روش PACVD.....
۳۷.....	۳-۱۰-۲ اصول رسوب گذاری شیمیایی از فاز بخار به کمک پلازما.....
۳۸.....	۴-۱۰-۲ مراحل تشکیل پوشش.....
۳۸.....	۵-۱۰-۲ فرایندهای اولیه در تخلیه پلازما.....
۴۰.....	۱۱-۲- پوشش دهی توسط توری فعال.....
۴۰.....	۱-۱۱-۲ توری فعال.....
۴۱.....	۲-۱۱-۲ نقش اقتصادی توری فعال.....
۴۱.....	۳-۱۱-۲ تجهیزات.....

۴۳.....۴-۱۱-۲ مکانیزم نیتروژن دهی توسط توری فعال

۴۳.....۵-۱۱-۲ مقایسه دو روش ASPN و DCPN

فصل ۳- روش تحقیق..... ۴۶

۴۶.....۱-۳ فولاد مورد مطالعه

۴۶.....۲-۳ آماده سازی زیر لایه

۴۶.....۳-۳ دستگاه عملیات پلاسمایی

۴۶.....۱-۳-۳ پمپ خلأ

۴۷.....۲-۳-۳ منبع تغذیه

۴۷.....۳-۳-۳ کوره PACVD

۴۷.....۴-۳-۳ کنترل کننده دبی گاز ورودی

۴۷.....۴-۳ مراحل انجام فرآیندهای پلاسمایی

۴۸.....۱-۴-۳ ایجاد خلأ

۴۸.....۲-۴-۳ تنظیم فشار و ترکیب مخلوط گازی

۴۸.....۳-۴-۳ فرآیند تخلیه نورانی و گرم کردن قطعه کار

۴۹.....۴-۴-۳ شرایط سرد شدن پوشش

۴۹.....۵-۳ شرایط نیتروکربن دهی

۴۹.....3-6- شرایط لایه نشانی DLC

۵۱.....3-7- شرایط لایه نشانی DLC به روش توری فعال

۵۲.....۸-۳ مشخصه‌یابی پوشش

۵۲.....۱-۸-۳ آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

۵۲.....۲-۸-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

۵۳.....۳-۸-۳ آزمون ریز سختی سنجی

۵۳.....3-8-4 اندازه گیری ضخامت پوشش DLC

۵۳.....۵-۸-۳ چسبندگی

۵۳.....3-8-6 طیف سنجی رامان

۵۳.....۷-۸-۳ سایش

فصل ۴- نتایج و بحث..... ۵۵

۵۵.....4-1- طیف سنجی رامان

۵۸.....۱-۱-۴ محاسبه میزان پیوندهای sp^3

۵۹.....۲-۱-۴ اندازه‌گیری تنش وارده بر پوشش

۶۰.....۳-۱-۴ مقایسه اندازه صفحات گرافیتی

۶۱.....۲-۴ نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

۶۳.....۱-۲-۴ تعیین اندازه ذرات الماس با رابطه شرر

۶۴.....۲-۲-۴ محاسبه تنش وارده به نانو ذرات الماس

۶۶.....۳-۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

۷۲.....	توپوگرافی پوشش DLC به روش توری فعال	۴-۴-
۷۵.....	ضخامت پوشش DLC	4-5-
۷۸.....	ریز سختی سنجی	۴-۶-
۷۹.....	چسبندگی	۴-۷-
۸۳.....	سایش	۴-۸-
۹۵.....	نتیجه‌گیری و پیشنهادات	فصل ۵-
۹۵.....	نتیجه‌گیری	۵-۱-
۹۷.....	پیشنهادها	۵-۲-
۹۸.....	مراجع	فصل ۶-

فصل اول

مقدمه

فصل ۱ - مقدمه

از لحاظ کاربردی، فیزیک سطح و فصل مشترک را می‌توان به عنوان علم پایه برای تعدادی از شاخه‌های مهندسی و فناوری پیشرفته در نظر گرفت. درک بهتر فرایندهای خوردگی و بنابراین پیشرفت روش‌های حفاظت از سطح را می‌توان فقط بر اساس مطالعات سطح انتظار داشت [۱]. مفید بودن خصوصیات لایه‌های نازک و جالب توجه بودن مطالعه بر روی رفتار جامدهای دو بعدی باعث شده که چه از نظر عملی و چه از نظر فناوری به لایه نازک توجه ویژه‌ای شود [۲].

از دو دهه قبل درک این حقیقت که بسیاری از قطعات صنعتی در حین کار توسط یکی از مکانیزم‌های سایش، خوردگی و خستگی از بین می‌روند، سبب گسترش شاخه علمی-کاردی «مهندسی سطح» شده است. مهندسی سطح شامل گروه بزرگی از انواع فرایندها مانند آبکاری، رسوبدهی از فاز بخار، پاشش (حرارتی، پلاسمایی، و انفجاری) و پوشش‌دهی است که روی سطح حالت جامد هستند. در این فرایندها خواص جدید سطح قطعه، همان خواص ماده جدیدی نشانده شده است [۳].

علاوه بر بهبود خواص مواد، امروزه از فناوری لایه نازک در ساخت وسایل نوری و الکترونیکی و اپتوالکترونیک، آینه‌های لیزر و قطعات آکوستیکی نیز استفاده می‌شود. همچنین برای بالا بردن تمرکز مدارهای مجتمع، فناوری ساخت لایه‌های نازک نقش بسزایی در صنعت الکترونیک ایفا می‌کند [۲].

فرایندهای رسوبدهی از فاز بخار از جمله روش‌هایی هستند که امروزه توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. این فرایندها به دو دسته کلی فرایندهای رسوبدهی فیزیکی از بخار (PVD)^۱ و رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)^۲ تقسیم می‌شوند. فرایندهای PVD و CVD به طور متداول برای ایجاد پوشش‌های مختلف روی قطعات فولادی در صنعت به کار می‌روند. فرآیند PVD ماهیتی جهت‌دار^۳ دارد و امکان پوشش‌دهی قطعات با اشکال هندسی پیچیده را فراهم نمی‌کند. البته دمای لایه نشانی در این فرایند نسبتاً پایین است [۴]. در حالی که فرایند CVD دمای فرآیند در حدود ۹۰۰°C است که بالای دمای برگشت (تمپر) فولادهاست و باعث کاهش استحکام زیر لایه بعد از فرآیند می‌شود [۵]. دو محدودیت ذکر شده در بالا توجیه کننده استفاده از پلاسما در جریان رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار است. پلاسما در جریان رسوبدهی شیمیایی از بخار با تولید یون‌ها و رادیکال‌های فعال باعث کاهش دمای فرآیند می‌شود. به این منظور امروزه فرآیند رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما (PACVD)^۴ ایجاد لایه‌های سخت مقاوم به خوردگی و سایش از جمله DLC^۱ روی قطعات فولادی با اشکال هندسی پیچیده و زیر دمای برگشت آن‌ها را فراهم می‌کند [۶].

1 Physical Vapor Deposition (PVD)

2 Chemical Vapor Deposition (CVD)

3 Line-of-Sight

4 Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD)

۱-۱- پوشش DLC

در سال ۱۹۵۴، الماس توده‌ای با اندازه کوچک، از گرافیت با استفاده از روش کاتالیزور حلال تولید شد. دمای مورد نیاز بیش از 1500°C و فشاری بالغ بر 50 kTorr بود. برای بهبود رشد از کاتالیست (Ni، Cr، Ta، Mg، Co، کریستالی این الماس‌ها به ساختار الماس نزدیک است، ولی مقداری گرافیت به صورت آلودگی (رنگ سیاه این الماس‌ها) در آن‌ها باقی می‌ماند [۶].

امروزه تولید الماس صنعتی کاری متداول و رایج است. بسیاری از آزمایشگاه‌ها در حال رشد دادن الماس (با قطر حد اکثر 17mm) با خلوص بالا با این تکنولوژی هستند، اما این روش هزینه بالایی دارد و نمی‌تواند تجاری شود. در سال ۱۹۶۱ روش موج انفجاری نیز به عنوان روش دیگری برای تولید مواد شامل الماس از گرافیت با ایجاد فشار زیاد ارائه شد. این روش بسیار شبیه روش موج انفجاری است که در تولید c-BN استفاده می‌شود [۱].

نزدیک به ۳۰ سال است که شدیداً روی پوشش‌های کربن شبه الماس DLC تحقیق می‌شود. این پوشش‌ها کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلفی از جمله پوشش‌های محافظ مکانیکی با سختی بالا، ضریب اصطکاک کم و مقاومت بالا در برابر سایش کاربرد دارند. پوشش‌های DLC به روش‌های متنوعی پوشش دهی می‌شوند. از جمله این روش‌ها می‌توان به PACVD، کندو پاش^۲ از گرافیت، قوس الکتریکی، لایه نشانی پالس لیزر و رسوب به کمک پرتو یونی اشاره کرد [۷].

پوشش‌های DLC معمولاً با پلاسمای فرکانس رادیویی تولید می‌شوند ولی هزینه تولید این روش زیاد است و برای پوشش دادن قطعات پیچیده و حجیم مناسب نیست. به وسیله فناوری PACVD پالسی جریان مستقیم می‌توان پوشش‌های DLC با سختی بالا را با سرعت لایه نشانی بالا و قیمت کم تولید کرد که این فناوری را به روش اقتصادی برای تولید پوشش‌های DLC تبدیل می‌کند [۷].

فولاد ASTM316L مقاومت به خوردگی بالایی دارد به همین دلیل کاربردهای زیادی در صنایع دریایی، نفت، گاز، هوا فضا و داروسازی دارد. یکی از معایب این فولاد مقاومت به سایش پایین آن است که استفاده از این فولاد را در مکان‌هایی که سایش زیاد است محدود می‌کند.

در این تحقیق برای افزایش مقاومت به سایش فولاد ASTM316L پوشش نانو ساختار DLC روی به روش PACVD پالسی جریان مستقیم لایه نشانی می‌شود. پوشش DLC سختی و مقاومت به سایش بالایی دارد به همین دلیل پوشش مقاوم به سایش خوبی محسوب می‌شود. به دلیل اختلاف زیاد در سختی پوشش و فولاد ASTM316L پوشش چسبندگی خوبی نخواهد داشت. برای افزایش سختی

¹ Diamond Like Carbon

² Sputtering

سطح فولاد قبل از لایه نشانی یک مرحله فرایند نیتروکربن دهی پلاسما روی فولاد انجام می‌شود. برای ایجاد پوشش DLC از گازهای Ar و CH₄ استفاده می‌شود. پوشش DLC به دو روش معمولی و توری فعال^۱ در سه دمای ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. در نهایت این پوشش‌ها با یکدیگر از نظر خواص مقایسه می‌شوند تا شرایط بهینه برای تولید پوشش DLC با خواص سایشی بهتر مشخص شود.

^۱ Active Screen

فصل دوم

مروری بر منابع

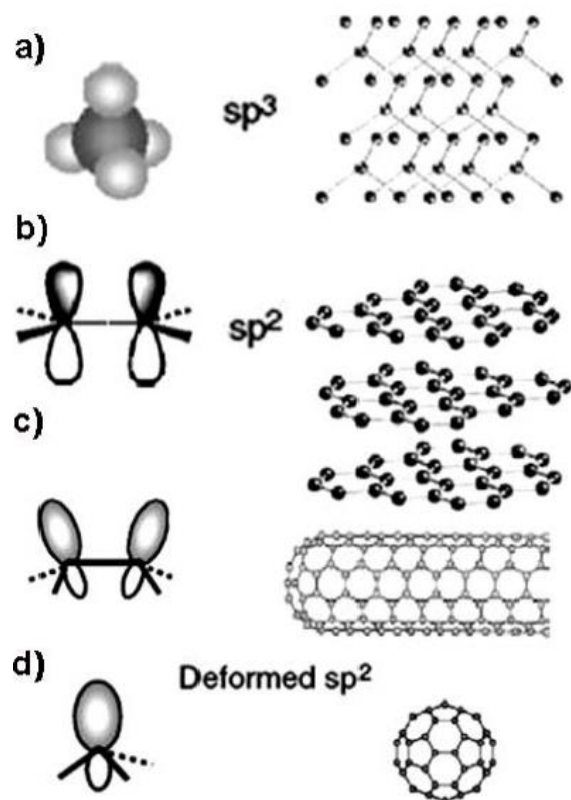
فصل ۲ - مروری بر منابع

۲-۱ - ساختارهای کربنی

به منظور درک بهتر ساختار و خواص کربن شبه الماسی، ابتدا ساختار باند و خواص اتم‌های کربن را بررسی می‌شود. عنصر کربن دارای خاصیت چند شکلی است. یعنی چندین ساختار دارد طوری که هر یک از آن‌ها در محدوده مناسبی از دما و فشار پایدارند. در این جا ساختارهای چند شکلی کربن که بیشتر در طبیعت وجود دارند (الماس و گرافیت) بررسی می‌شوند. اختلافات زیاد در طبیعت نیروهای پیوندی در ساختارهای مختلف کربندجود دارد. هر اتم کربن ۶ الکترون دارد که دو الکترون اوربیتال ۱s را اشغال می‌کنند و چهار الکترون دیگر به صورت هیبرید sp^2 و sp^3 آرایش می‌یابند که مربوط به ساختار پیوند گرافیت، الماس و یا فولرین می‌باشند [۸].

در الماس چهار الکترون ظرفیت اتم‌های کربن، اوربیتال های هیبرید sp^3 را پر کرده و چهار پیوند کووالانسی یکسان σ را به وجود می‌آورند. این چهار الکترون با الکترون‌های چهار اتم همسایه در چهار راستای عمود برهم پیوند کووالانسی تشکیل داده و ساختار سه بعدی الماس را به وجود می‌آورند که سخت‌ترین ماده در طبیعت است. از آن جا که تمامی الکترون‌های نوار ظرفیت پیوند کووالانسی σ تشکیل می‌دهند و پیوند π در این ساختار وجود ندارد، الماس از نظر خواص الکتریکی خنثی است. در ساختار الماس تمامی الکترون‌های ظرفیت توسط پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های کربن محکم نگه داشته می‌شوند. این الکترون‌ها نور را در ناحیه مرئی جذب نمی‌کنند و فقط جذب‌هایی در ناحیه فرابنفش دارند، لذا الماس بسیار شفاف به نظر می‌رسد. الماس ضریب شکست بسیار بالایی دارد که به آن زیبایی و تلالؤ بسیار خیره کننده‌ای داده است. از دیگر خصوصیات الماس می‌توان به ظرفیت گرمایی بسیار بالای آن اشاره کرد.

در گرافیت سه الکترون موجود در پوسته بیرونی اتم‌ها اوربیتال هیبرید sp^2 مسطح را پر می‌کنند و سه پیوند صفحه‌ای σ و یک اوربیتال خارج از صفحه π را تشکیل می‌دهند که منجر به تشکیل شبکه شش گوشه لایه لایه‌ای مسطح می‌شود. صفحات شامل شبکه‌های لانه زنبوری طول پیوندهای σ ، ۰.۱۴ nm و انرژی پیوندهای آن‌ها ۴۲۰ Cal/mol می‌باشد، در صورتی که در هیبرید sp^3 طول پیوندهای σ ، nm ۰.۱۵ و انرژی پیوندی آن‌ها ۳۶۰ Cal/mol است. بنابراین پیوندهای موجود در صفحات گرافیت محکم‌تر از پیوندهای الماس هستند. به علاوه اوربیتال π خارج از صفحه الکترون در تمام صفحه گرافیت توزیع شده و سبب هدایت گرمایی و جذب الکتریکی آن شده است. به علت واکنش الکترون اوربیتال π با نور در ناحیه مرئی و جذب آن، گرافیت کدر دیده می‌شود. نیروی ضعیف واندروالس بین صفحات گرافیت نیز علت نرم و روان بودن آن است. شکل ۲-۱ نشان دهنده انواع ساختارهای کربنی است [۹].



شکل ۱-۲ ساختار پیوند (a) الماس (b) گرافیت (c) نانو لوله کربنی (d) فولرین [۸]

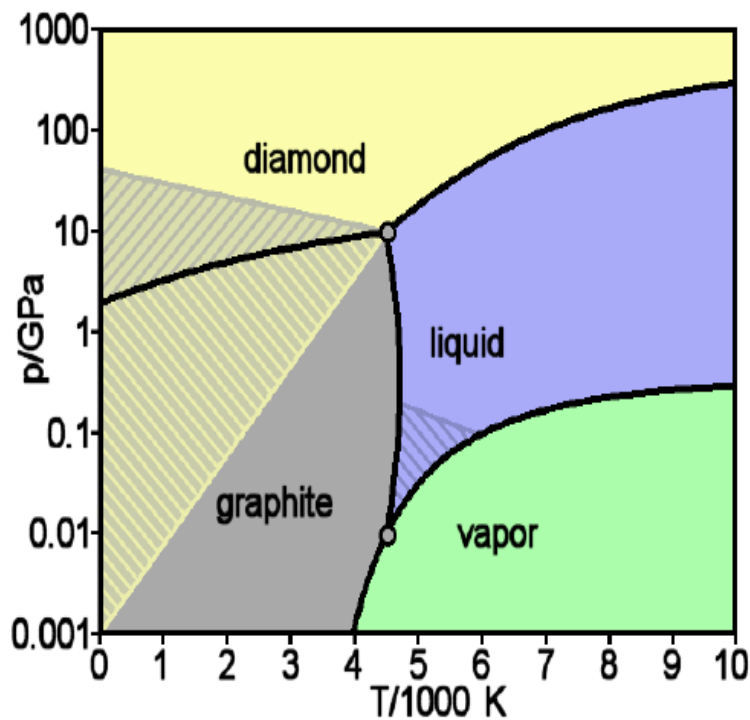
پایه فولرین‌ها صفحات موجود در گرافیت می‌باشد با این تفاوت که در ساختار اتمی فولرین‌ها به جای شش ضلعی‌های منظم موجود در صفحات گرافیت، یک سری شش ضلعی و پنج ضلعی منظم وجود دارد که به صورت یک در میان در کنار هم قرار گرفته و کره فولرین را تشکیل داده‌اند. قرارگیری این پنج ضلعی‌ها و شش ضلعی‌ها در کنار هم برای شکل دادن یک ساختار کروی ضروری است. در حقیقت بدون حضور پنج ضلعی‌ها در ساختار گرافین نمی‌توان از صفحات گرافین ساختارهای کروی به دست آورد. فولرین‌ها را با توجه به تعداد اتم‌های موجود در ساختمانشان شناسایی می‌کنند. برای نام‌گذاری فولرین‌ها از یک حرف C استفاده می‌شود که بیان‌گر اتم کربن موجود در ساختار آن‌هاست. بعد از حرف C تعداد اتم‌های موجود در واحد شبکه کروی فولرین ذکر می‌شود. مثلاً مولکول C_{60} دارای ۶۰ اتم کربن است و از ۲۰ شش ضلعی و ۱۲ پنج ضلعی ساخته شده است. تعداد اتم‌ها در فولرین‌های تولید شده تاکنون از ۲۸ عدد تا صدها اتم کربن می‌باشد. ساختار پیوند فولرین‌ها sp^2 است ولی به دلیل انحنای زیاد موجود در ساختارشان، برخی از خواص مربوط به هیبرید sp^3 را نیز دارند. ویژگی‌های منحصر به فرد فولرین‌ها از قبیل گذار نارسانا - فلز، بستگی مغناطیسی غیرعادی و خواص اپتیکی و الکتریکی مطلوب آن‌ها همگی ناشی از ساختار پیوندشان می‌باشد [۸، ۹ و ۱۰].

۲-۲- دیاگرام فاز کربن

عنصر کربن دارای خاصیت چند شکلی است به طوری که تحت شرایطی به هم تبدیل می‌شوند. به گذار از یک شکل به شکلی دیگر تبدیل چند شکلی می‌گویند. رابطه میان این چند شکلی یک رابطه ترمودینامیکی و سینتیکی است. شکل ۲-۲ دیاگرام مرزهای فازی را نمایش می‌دهد. در میان این مرزها مطالعات بیشتر بر روی مرز بین الماس و کربن انجام گرفته است زیرا این مساله در تولید الماس‌های مصنوعی مهم بوده است و می‌توان گفت مهم‌ترین اطلاعاتی که از این مرزها به دست می‌آید با معادله ۱-۲ بیان می‌شود:

معادله ۱-۲

$$P = 19.4 + 0.025T(^{\circ}\text{C})$$



شکل ۲-۲ دیاگرام فازی کربن [۳]

همان طور که گفته شد مواد کربنی را می‌توان به صورت‌های مختلف از جمله الماس، گرافیت، فیبرهای کربنی، فولرین‌ها و نانو لوله‌های کربنی مشاهده کرد. کربن، خود در طبیعت به صورت کریستالی و بی‌ریخت وجود دارد. الماس و گرافیت دو گونه کریستالی کربن هستند. [۱۱ و ۱۲]

الماس یکی از قدیمی‌ترین مواد مهندسی است. از حدود ۳۰۰ سال قبل از میلاد، بشر از الماس به عنوان مواد ساینده استفاده کرده است. ترکیب کربن الماس اولین بار توسط آنتوان لائووازیه^۱ شیمیدان فرانسوی، از طریق تست محصولات حاصل از احتراق الماس مطالعه شد. ویلیام براگ^۲ و پسرش ساختار مکعبی آن را از طریق پراش پرتو ایکس تعیین کردند.

وقتی دیاگرام فاز تعادلی کربن محاسبه شد، سنتز الماس از طریق انتقال فاز تعادلی میسر شد. در سال ۱۹۹۵ جنرال الکتریک^۳ یک فرآیند صنعتی برای سنتز الماس در دمای بالا و فشار بالا^۴ گزارش کرد. محدوده فشار در این فرآیند ۶۵۰۰۰-۵۰۰۰۰ اتمسفر و محدوده دمایی آن ۱۷۰۰-۱۳۰۰ درجه سانتی-گراد بود.

۳-۲- ساختارهای کربنی

شکل ۳-۲ نشان دهنده ساختار الماس و گرافیت است. الماس کریستالی یک ساختار کامل ۴ وجهی از پیوندهای sp^3 اتم‌های کربن می‌باشد. ثابت شبکه در ساختار کریستالی الماس ۳.۵۷ آنگستروم و طول پیوند آن ۱.۵۴ آنگستروم است. الماس دارای پیوندهای کاملاً sp^3 و بلوری است و اتم‌های کربن در یک ساختار fcc قرار دارند. الماس دارای خواص مهم چگالی اتمی بالا، گاف انرژی بالا، رسانش گرمایی بالا، ضرایب جذب پایین برای نورهای UV و IR، ضریب اصطکاک پایین و خوردگی بسیار ضعیف می‌باشد [۱۳].

رده بندی الماس بر اساس تفاوت‌های موجود در خواص الماس انجام شده که به طور خلاصه برخی از این تفاوت‌ها در جدول ۱-۲ آمده است.

خواص خوب الماس آن را به عنوان ماده مهندسی خوب با کاربردهای متنوع، مطرح کرده است. جدول ۲-۲ تعدادی از خواص الماس و کاربردهای وابسته را نشان می‌دهد. الماس سخت‌ترین ماده طبیعی زمین است. دمای ذوبش حدود ۴۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است. هدایت گرمایی آن در دمای اتاق بیشترین مقدار و تقریباً ۵ برابر هدایت گرمایی مس است.

گاف انرژی الماس صفر درجه کلوین eV ۴/۵ می‌باشد و این باعث می‌شود که الماس در ناحیه فرابنفش تا فروسرخ دور شفاف باشد. ضریب شکست الماس در طول موج $5/0 \mu m$ حدود $n=2/42$ بوده و ثابت دی الکتریک استاتیک آن $k=5/5$ است.

¹ Antoine-Laurent de Lavoisier

² William Henry Bragg

³ General Electric Company (GE)

⁴ High Temperature High Pressure (HTHP)