

سنتز نانوساختارهای کاربید بور با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی و ارزیابی خواص آن

صاحبعلی منافی* و احسان حسنی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۹/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۲/۰۵

چکیده

در این پژوهش، نانوساختارهای کاربید بور با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شد. نانوساختارها با استفاده از نمک‌های هالوژنی، اکسید بور و عامل کاتالیستی کبالت تهیه شدند. ساختار و توزیع اندازه ذرات و مورفولوژی سطح این نانوذرات با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. الگوی XRD به وضوح تشکیل فاز کاربید بور و عدم وجود هرگونه فاز دیگری به غیر از کاربید بور را مورد تایید قرار داد. تصاویر SEM توزیع منظمی از اندازه ذرات تشکیل شده را به صورت لانه پرندگان نمایش داد. میانگین اندازه این ذرات ۲۵ نانومتر گزارش شد.

واژه‌های کلیدی: نانوساختار، فعال‌سازی مکانیکی، کاربید بور، آلیاژسازی مکانیکی.

۱- مقدمه

است [۵،۶]. به دلیل سختی بالا (3100 kg/mm^2)، دانسیته پایین و سطح مقطع جذب نوترون بالا، کاربید بور کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد [۷،۸]. کاربید بور دارای پیوند کوالانسی می‌باشد لذا استحکام بالایی دارد، از طرف دیگر دارای کمترین مقدار دانسیته در میان مواد فوق سخت می‌باشد از اینرو به عنوان سرامیکی کاربیدی با نسبت استحکام به وزن بالا استفاده می‌شود [۹]. از طرف دیگر این سرامیک استحکامش تا 1500°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 بالگردها و

کاربید بور (B_4C) متعلق به گروه مواد سخت غیرفلزی می‌باشد و پس از الماس و نیتريد بور مکعبی سخت‌ترین ماده است [۱،۲]. در بین کاربیدهای نسوز، بعد از تنگستن، تیتانیوم و سیلیکون، کاربید بور از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و به عنوان یک ماده استراتژیک بکار برده می‌شود [۳]. کاربید بور پودر کریستالی تیره مایل به سیاه است که دارای ساختار رمبوهدرال می‌باشد [۴]. کاربید بور دارای نقطه ذوب 2447°C بوده و مذاب حاصله در بالاتر از 3500°C می‌جوشد. دانسیته این ماده $2/52 \text{ gr/cm}^3$

* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

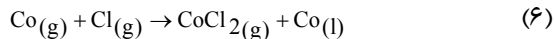
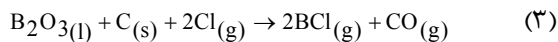
تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: ali_manafi2005@yahoo.com

نانوایر کربید بور و سایر کاربردهای دیگر این نانومواد که تا حدودی اشاره شد فراهم شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

در ابتدا تمامی مواد اولیه خام یعنی پودر کربن سیاه (C) حاوی ۲۱ درصد مواد فرار، اکسید بور (B_2O_3) که به صورت پودر درشت می‌باشد، کاتالیست فلزی کبالت (Co) و نمک هالوژنی مورد استفاده که کلرید سدیم (NaCl) می‌باشد به صورت خشک به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه بسته به نوع مخلوط کننده مورد استفاده، در یک میکسر برای رسیدن به یک پودر با حالت پفکی مخلوط می‌شوند [۱۹]. مخلوط پودری همگن‌سازی شده توسط آسیاب سیاره‌ای که حاوی مواد اولیه است در یک بوته گرافیتی استوانه‌ای با درپوش سوراخ‌دار ریخته می‌شود، دلیل انتخاب بوته گرافیتی سوراخ‌دار وجود روزه‌ای جهت سهولت تبادلات گازی است. محیط کوره دارای اهمیت فراوانی است با توجه به اینکه B_4C اکسیدی نیست سنتز آن در کوره‌های اتمسفری صورت می‌گیرد. معمولاً فرآیند سنتز در کوره‌های گرافیتی تحت اتمسفر نیتروژن و یا آرگون صورت می‌گیرد. مخلوط واکنش باید ظرف مدت زمان ۶۰ دقیقه به دمای مورد نیاز جهت سنتز رسانده شود. پس از رسیدن به دمای سنتز، مخلوط مورد نظر به مدت ۳ الی ۴ ساعت در کوره نگهداری می‌شود. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون المنت‌های کوره‌های گرافیتی حتماً باید تحت اتمسفر محافظ مورد استفاده قرار گیرند. سپس مخلوط واکنش داده را از کوره خارج کرده و در دمای محیط قرار می‌گیرد تا سرد شود. پس از سرد شدن مخلوط که دیگر کاملاً متفاوت از مخلوط اولیه است مشاهده می‌شود که علاوه بر پودر و نانوایرها، بعضی از محصولات حاوی ذراتی از جنس همان نانوایرها و نیز پودر کربن واکنش نکرده می‌باشد. کربن باقیمانده در محصولات سنتز ممکن است اثرات مخربی روی خواص مکانیکی کامپوزیت داشته باشد، یکی از این اثرات افزایش شکنندگی محصول بدست آمده است اما این کربن قابل حذف کردن است ولی در مورد ذرات از جنس همان نانوایرها چون از لحاظ جنس، دانسیته و حتی از لحاظ

ساخت جلیقه‌های ضد گلوله استفاده می‌شود [۱۰]. کاربرد 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 [۱۱]. این خواص باعث کاربردهای گسترده این ماده در زمینه‌های نظامی، هسته‌ای، دیرگدازها و نیز مواد ساینده شده است. همچنین خواص الکترونیکی و الکتریکی کاربرد بور در مقیاس نانومتری به شکل نانوایر و نانوفنر باعث گسترش کاربرد آن در مقولات نانوالکترونیک و نانومکانیک و ساخت حسگرها شده است [۱۲]. با کاهش اندازه ذره، سختی، تانفس و خواص مکانیکی مواد افزایش می‌یابد، بنابراین با تهیه ماده نانو سائز کاربرد بور به ویژه نانوایرهای این ماده به عنوان یک فاز تقویت کننده بسیاری از خواص این ماده افزایش می‌یابد و می‌توان قطعات کامپوزیتی بهتری با خواص مکانیکی بالاتر تهیه کرد [۱۳، ۱۴]. یکی از مکانیزم‌های موفق و نسبتاً ارزان و قابل توسعه صنعتی، سنتز نانوایرهای کربیدی به ویژه نانوایرهای کاربرد بور مکانیزم Vapor Liquid Solid (VLS) توام با واکنش‌های کربوترمال می‌باشد [۱۵]. با توجه به تحقیقاتی که تاکنون صورت گرفته است به نظر می‌رسد دما، اتمسفر سنتز، مدت زمان، نوع ترکیب کردن پودرها، نوع و سائز مواد اولیه بویژه کاتالیست و پروسه تصفیه‌سازی محصولات سنتز مهمترین فاکتورها در ساخت این مواد می‌باشند که در این پروژه مورد بررسی قرار می‌گیرند [۱۶، ۱۷]. البته شایان ذکر است که سنتز نانوایرهای کاربرد بور به دلیل شرایط بسیار حساس کنترل پروسه سنتز و همچنین ماهیت کربیدی ماده مورد سنتز در مقایسه با سنتز نانو پودرهای اکسیدی و حتی سایر نانوایرهای اکسیدی در نوع خود از جمله سنتزهای بسیار دشوار محسوب می‌شود [۱۸]. با توجه به کمبود کارهای تحقیقاتی صورت گرفته در این زمینه و نیز شرایط دشوار کنترل پروسه جهت سنتز این نانومواد و نیاز بخش‌های مختلف و به ویژه دفاعی کشور به این نانومواد استراتژیک، امید است بتوان به پروسه‌ای موفق و با بازدهی بالا جهت سنتز نیمه صنعتی نانوایرهای کاربرد بور دست یافت و زمینه لازم برای تولید نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر تقویت کننده



گاز ایجاد شده از NaCl باعث ایجاد ترکیبات واکنشی گازی شکل می‌شود. نمادهای (Co-C) و (Co-C-B) و نماینده کربن و بور حل شده در کاتالیست مذاب است. Co بوسیله گاز کلر تشکیل $\text{CoCl}_2(\text{g})$ می‌دهد و مدام در حال تبدیل و بازیافت است، پس از اینکه Co مجدداً بازیافت شد با کربن وارد واکنش می‌شود. بور و کلر تشکیل $\text{BCl}(\text{g})$ می‌دهند و در نهایت یک آلیاژ Co-C-B تشکیل می‌شود که رشد نانوویار از این آلیاژ صورت می‌گیرد.



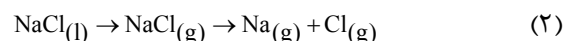
شکل ۱: دیاگرام تهیه نانو ساختارهای کاربرد بور به روش آلیاژسازی مکانیکی.

سایز، در دو بعد کاملاً مشابه نانوویارها هستند جداسازی عملاً بسیار دشوار است. برای حذف کربن اضافی ابتدا محصول بهم زده می‌شود تا اینکه ذرات کلوخه شده از هم جدا شوند. سپس آب و اتر نفتی به آن افزوده می‌شود و بهم زده می‌شود به دلیل خاصیت آبگریزی کربن، پودر کربن از آب خارج می‌شود و وارد فاز اتر می‌شود ولی نانوویارها غالباً در آب باقی می‌مانند. حال با کمی حرارت دهی به آب و مخلوط با توجه به اینکه دمای جوش و بالطبع دمای تبخیر آب خیلی کمتر از کاربرد بور است آنچه باقی می‌ماند ذرات و نانوویارهای کاربرد بور است [۲۰]. در نانوذرات و نانوویارهای بدست آمده مقدار ناچیزی فلز کاتالیست باقیمانده است که معمولاً در نوک نانوویارها و یا سطح آنها وجود دارد که برای حذف این میزان کاتالیست اضافی نیاز به اسیدشویی احساس می‌شود. اسیدشویی ذکر شده با ۱٪ HCl و در مدت زمان کوتاهی حدود ۱۰ دقیقه صورت می‌پذیرد. حال ترکیب باقیمانده به طور کامل و خالص نانو ساختارهای کاربرد بور از جمله نانوذره و نانوویار است که با تست XRD این مسئله اثبات شده است. شکل ۱ ترتیب مراحل تهیه پودر را به صورت فلوجارت نشان می‌دهد.

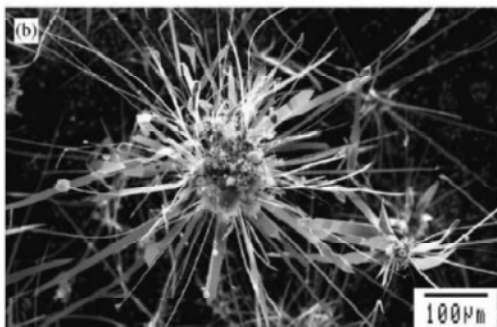
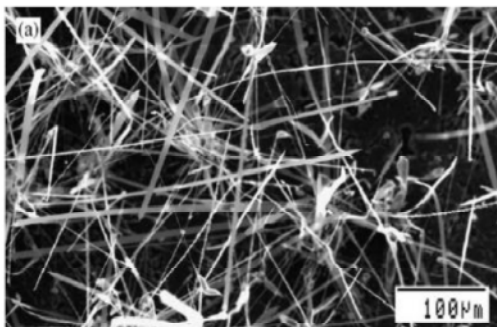
نمونه‌های سنتز شده توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (Philips, X'pert-MPD) با طول موج $1/54$ آنگستروم بررسی شد. جهت تعیین مورفولوژی سطح از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. میانگین اندازه دانه پودر، بر اساس الگوی پراش اشعه X بوسیله فرمول شرر طبق معادله ۱ تخمین زده می‌شود [۲۱]:

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۱)$$

که D اندازه کریستالیتها برحسب nm، λ (۰/۱۵۴ nm) طول موج اشعه ایکس برحسب nm، β پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع برحسب رادیان و θ زاویه تفرق بلندترین پیک برحسب درجه می‌باشند. مکانیسم واکنش به صورت زیر می‌باشد [۲۲].



شکل لانه پرندگان دیده می‌شود. جداسازی ویسکریایی که به شکل ساختارهای لانه پرنده‌ای تجمع کرده‌اند به این صورت انجام می‌شود که ابتدا کربن اضافی به وسیله یک الک در حالت خشک جدا می‌شود در ادامه محصول واکنش در آب ریخته می‌شود و پس از افزودن سورفکتانت توسط همزن اولتراسوند همزده می‌شود. در مرحله آخر محلول حاوی دانه‌های ریز کربن معلق با عبور از میان یک سری شبکه‌های بسیار ریز نایلونی فیلتر می‌شود. محصولات فرآیند سنتز مورد اشاره دارای چندین مورفولوژی ویسکری هستند، که از ناووایرها گرفته تا اشکال سوزنی شکل و بشقاب‌های نانومتری متغیر است و همانطور که قبلاً هم اشاره شد اکثر ویسکرها به طور موضعی در مخلوط واکنش تجمع‌هایی شبیه آشیانه پرندگان تشکیل می‌دهند (شکل ۳). شکل ۳a نشان دهنده آنالیز SEM انواع مختلف مورفولوژی‌های کریستال‌های کاربرد بور است که بر روی یک سطح گرافیتی در بالای مخلوط واکنش و در دمای 1700°C درجه ایجاد شده است و در شکل ۳b که نمونه‌ای از رشد به صورت آشیانه پرنده‌ای را نشان می‌دهد ذرات کاتالیست در نوک بسیاری از ویسکرها قابل تشخیص است.

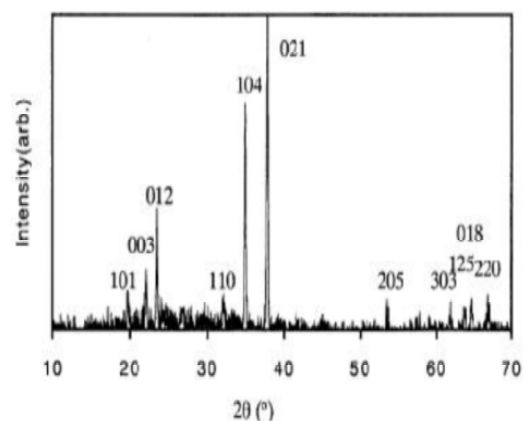


شکل ۳: آنالیز SEM کاربرد بور.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تغییرات فازی

جهت آنالیز فازی و تعیین اندازه کریستالیت‌ها از پودر نانوسنتز شده، طیف XRD گرفته شد (شکل ۲). پیک‌های حاصل با پیک‌های استاندارد کاربرد بور مطابقت مناسب دارد. سه پیک اصلی برای B_4C پیک‌های (۰۲۱)، (۱۰۴) و (۰۱۲) است که در تصاویر بدست آمده از آنالیز XRD نمونه سنتز شده به خوبی این پیک‌ها قابل تشخیص است، همانگونه که در الگوهای استاندارد برای B_4C آمده است. پیک‌های اشاره شده نشان‌دهنده تطابق کامل با الگوی استاندارد و در نتیجه خلوص بالای نانوذرات سنتز شده می‌باشد. با قرار دادن بلندترین پیک یعنی (۰۲۱) بر حسب رادیان و زاویه 2θ ، 38° درجه در معادله ۱ اندازه ذرات با استفاده از این معادله، 25 nm بدست می‌آید. با توجه به اندازه ذرات بدست آمده در این سنتز، از این نانوذرات با این ابعاد می‌توان در صنایع با تکنولوژی بالا و کاربردهای حساس خصوصاً صنایع نظامی و جذب نوترون در تاسیسات هسته‌ای استفاده کرد [۲۳].



شکل ۲: الگو پراش اشعه ایکس نانوساختارهای کاربرد بور.

۳-۲- بررسی ریزساختاری با SEM

یکی از مورفولوژی‌هایی که در میان محصولات ویسکری با نسبت ابعادی بالا دیده می‌شود مورفولوژی ناووایری است که با تصاویر SEM کاملاً قابل آنالیز می‌باشد. تقریباً بیش از ۳۰٪ وزنی محصول ایجاد شده از فرآیند مورد اشاره به صورت تجمع‌های موضعی ویسکرها در ساختارهایی به

۴- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی پس از سنتز نانوساختارهای کاربرد بور به یکی از روش‌های مکانیکی- شیمیایی با مکانیزم VLS توام با واکنش‌های کربوترمال با انجام تست XRD مشاهده شد که نانوذرات و نانویایرهای B_4C تولید شد، سپس با انجام آنالیز SEM مورفولوژی‌های متفاوتی برای این ماده سنتز شده بدست آمد.

مورفولوژی‌های مختلفی از نانوساختارهای B_4C به وسیله مکانیزم انتخاب شده و مدنظر VLS و در محدوده دمایی $1300^\circ C$ تا $1800^\circ C$ ایجاد شده است. بهترین نتایج برای سنتز با ترکیب $B_2O_3:C:NaCl:Co$ در اتمسفر آرگون و دمای $1700^\circ C$ بدست آمده است و محصولات بدست آمده حاوی ذرات از جمله نانویایرهای با ضخامت‌های نازک، نسبت ابعادی بالا و نانوذرات می‌باشد.

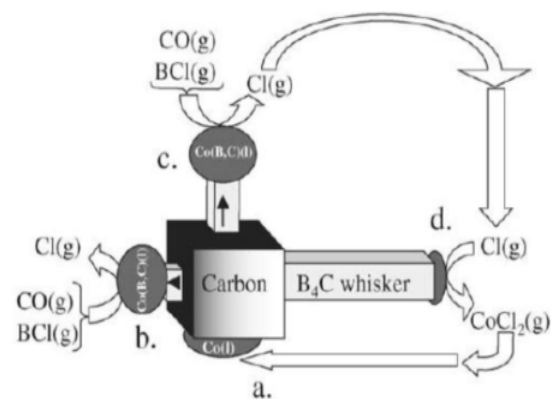
بیشتر نانویایرهایی که از این شیوه سنتز بدست آمده‌اند به صورت تجمعی موضعی به شکل آشیانه پرنندگان بوده است. مدلی که برای رشد نانویایرها در این روش پیشنهاد شده است به این صورت می‌باشد که نطفه اولیه نانویایر از یک قطره کاتالیست مذاب بر روی سطح یک ذره کربن رسوب می‌کند، سپس رشد ادامه یافته و نوک نانویایر ایجاد شده در حالیکه قطره کاتالیست به همراه آن حمل می‌شود از سطح ذره کربن فاصله می‌گیرد. فرآیند رشد به وسیله فوق اشباع شدن محیط اطراف قطره کاتالیست با $BCl(g)$ و رسوب کربن از گاز CO افزایش می‌یابد. روش انتخاب شده دارای مزایای فراوانی نسبت به دیگر روش‌ها است که از این مزایا می‌توان به احیای مجدد کاتالیست واکنش در حین سنتز، بازده بالای این روش نسبت به سایر روش‌های موجود، زمان سنتز نسبتاً 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 نانویایر علاوه بر نانوذرات اشاره کرد.

مراجع

- [1] A. Lipp, *Technological Review*, **14**, 1995, 23.
- [2] G. Savage, *Metals and materials*, **59**, 1990, 205.
- [3] M. Bouchacourt, F. Thevenot, *Journal of Materials*, **20**, 1985, 237.
- [4] K. Hong, F. Yang, K. Liu, *J. Appl. Phys.*, **8**, 2003, 6184.

انواع مختلف دیگری مورفولوژی در آنالیز مواد سنتز شده وجود دارد که تشریح برخی از این مورفولوژی‌ها در قالب مکانیزم VLS دشوار است. ممکن است بشقابک‌های کشیده نانومتری با مکانیزم موردنظر VS تشکیل شوند ولی بقایای قطرات کاتالیست که معمولاً در بررسی‌های SEM در نوک نانویایرها مشاهده می‌شود، نشانه رشد VLS است. بر اساس بررسی‌های صورت گرفته روی نانویایرهای ایجاد شده بر سطوح بوته‌های گرافیتی که دارای قطره کاتالیستی در سر نانویایر بوده‌اند مکانیزم رشد این نانویایرها مطابق شکل ۴ پیشنهاد شده است این مکانیزم تا حد زیادی مشابه مکانیزم رشد ویسکریهای سیلیکون از یک قطره طلا بر روی زیر لایه سیلیکونی است.

شکل ۴ مکانیزم پیشنهادی برای تشکیل ویسکریهای کاربرد بور را نشان می‌دهد. همانطور که در مرحله a شکل ۴ مشاهده می‌شود کاتالیست فلزی بر روی سطح کربن متراکم می‌شود و به عنوان یک جاذب برای اجزای گازی رفتار می‌کند. مثلاً $BCl(g)$ و نیز یک سطح برای تجزیه $CO(g)$ عمل می‌کند و آلیاژی به صورت CO-B-C تشکیل می‌دهد. قسمت b و c در شکل ۴ زمانی را نشان می‌دهد که حد خاصی از ذره کربن رشد می‌کند و قسمت d نشان دهنده رشد ویسکر در زمانی است که غلظت اجزای گازی تشکیل دهنده ویسکر در اطراف قطره کاتالیست از یک حد بحرانی کمتر می‌شود، که در این حالت و بعد از این زمان قطره کاتالیست شروع به خورده شدن توسط گاز کلر می‌کند [۲۴].



شکل ۴: مکانیزم پیشنهادی برای تشکیل ویسکریهای کاربرد بور [۲۴].

- [14] K. Xia, T.G. Langdon, *J. Mat. Sci.*, **12**, 2004, 5227.
- [15] A. Sawaguchi, K. Toda, *J. Amer. Ceram.*, **74**, 1991, 1142.
- [16] R. Katal, E. Hasani, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **57**, 2012, 374.
- [17] J.M. Bonard, J.P. Salvetat, *Apple.Phys.Lett*, **73**, 2007,918.
- [18] Y. Chen, J. Pan, X. Huang, *J. Crystal Growth*, **98**, 2008, 1711.
- [19] M. Johnsson, M. Nygren, *J. Materials Research*, **12**, 2004, 2419.
- [20] J. Moore, H.J. Feng, *Progress in Mat. Eng.*, **39**, 1996, 243.
- [21] A. Sawaguchi, K. Toda, *J. Amer. Ceram.*, **91**, 2001, 1551.
- [22] A.K. Kundsén, G.L. Messing, *American Ceramic Society*, **26**, 1997, 263.
- [23] C.H. Jung, M.G. Lee, *J. Mater. Letter*, **58**, 2004, 609.
- [24] L. Takaces, *Prog. Mater. Sci.*, **47**, 2002, 355.
- [5] Y. Wang, L. Zhang, C. Liang, *Chemical Physics Letters*, **357**, 2002, 314.
- [6] S. Lee, N. Wang, *Materials Science and Engineering*, **286**, 2000, 16.
- [7] F. Thevenot, *J. Euro. Ceramic*, **6**, 1990, 205.
- [8] R.V. Krishnarao, *J. Euro. Ceramic*, **18**, 1998, 1470.
- [9] K.A. Schwetz, W. Grellner, *Journal of the Less Common Metals*, **82**, 1981, 37.
- [10] J. Engliu, P. Durrel, *J. Am. Ceram.*, **74**, 1991, 674.
- [11] T. Raja Pilladi, G. Panneerselvam, S. Anthonysamy, V. Ganesan, *Ceramics International*, **38**, 2012, 3723.
- [12] D.W. Richardson, *The American Ceramic Society*, **17**, 2000, 590.
- [13] B.S. Lee, S. Kang, *Materials Chemistry and Physics*, **67**, 2001, 249.