

## مروری بر روش‌های تولید بور و بررسی مزایا و معایب آن‌ها

سمانه محمدی<sup>۱</sup>، حمید کاردان‌حلوائی\*<sup>۲</sup>، محمد علی ذرعی<sup>۳</sup>، علی سیف اله زاده<sup>۴</sup>

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\*Email: kardan.hamid@gmail.com

(تاریخ وصول: ۹۳/۴/۱، تاریخ پذیرش: ۹۳/۹/۱۵)

### چکیده

بور به عنوان عنصری با دانسیته‌ی انرژی بالا شناخته می‌شود. این عنصر، سوخت مهمی برای پیشراندها و مواد منفجره محسوب می‌شود. از بین تمام عناصر شیمیایی، بور بالاترین حرارت حجمی احتراق (۱۴۰ کیلوژول بر سانتی‌متر مکعب) و سومین حرارت وزنی احتراق (۵۹ کیلوژول بر گرم) را پس از هیدروژن و برلییم دارد. علاوه بر این، عنصر مذکور برای تهیه بسیاری از ترکیبات آلیاژی استفاده می‌شود. بنابراین، مطالعه روش‌های تهیه‌ی این عنصر استراتژیک بسیار اهمیت دارد. بور دارای دو ساختار کریستالی و آمورف می‌باشد که هر کدام از این ساختارها کاربردهای خاصی دارد. بطور کلی، دو روش برای تهیه پودر بور عنصری وجود دارد، که شامل روش احیا و روش تجزیه‌ی حرارتی فاز گاز ترکیبات بور می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد که فرآیند مویسان (روش احیای حرارتی فلزی توسط منیزیم) روش رایج برای تهیه‌ی بور عنصری آمورف است. در این روش، بور با خلوص بیش از ۹۰٪، پس از اسید شویی و شستشو با آب می‌تواند به دست آید. ناخالصی‌ها شامل ترکیبات بور-اکسیژن-منیزیم مانند  $Mg(BO_2)_3$ ،  $MgB_2O_5$  می‌باشد. معمولاً بور عنصری کریستالی با خلوص بیش از ۹۹٪ نیز به کمک واکنش در فاز گازی تهیه می‌گردد. در این مقاله، انواع روش‌های مختلف برای تولید بور عنصری آمورف و کریستالی، مزایا و معایب آن‌ها بررسی شده است

واژه‌های کلیدی: بور عنصری، ساختارهای کریستالی و آمورف، مواد پراورزی، پیشرانده.

### ۱- مقدمه

براق تا خاکستری - نقره‌ای موجود است [۱ و ۲]. این ماده دارای دو ساختار اصلی کریستالی و آمورف است. بور کریستالی شامل آلفا-رومبوهدرال<sup>۱</sup> و بتا-رومبوهدرال<sup>۲</sup> می‌باشد. افزون بر این، چهار شکل تتراگونال برای این ماده ارائه شده است [۳ و ۴]. بور آمورف به آرامی در دمای  $1200^{\circ}C$  به بتا-رومبوهدرال و در دمای بالای  $1500^{\circ}C$  به آلفا-رومبوهدرال تبدیل می‌گردد. رفتار شیمیایی بور عنصری به مورفولوژی

بور ماده‌ای شیمیایی با علامت اختصاری B و عدد اتمی ۵ می‌باشد. این ماده، عنصری کمیاب در منظومه‌ی شمسی و پوسته‌ی زمین است و به دلیل میل ترکیبی بالا با بسیاری از عناصر، بویژه اکسیژن، به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود. بور، عنصری شبه فلز<sup>۵</sup> است که هم به صورت پودر بی‌شکل<sup>۶</sup> قهوه‌ای تیره تا سیاه، و جامد بلورین سیاه

۱- دانشجوی دکتری

۲ و ۳- پژوهشگر

۴- استادیار

7-  $\alpha$ -Rhombohedral

8-  $\beta$ -Rhombohedral

5- Metalloid

6- Amorphous

خواص منحصر به فرد بور عنصری و کاربردهای فراوان این ماده سبب شده است که در طی قرن اخیر روش‌های مختلفی جهت تهیه این ماده ارائه شود و این روش‌ها روز به روز در حال توسعه می‌باشند. هدف از این مقاله، بررسی انواع روش‌های موجود به منظور تهیه بور عنصری با ساختار آمورف و کریستالی و بررسی مزایا و معایب آن‌ها می‌باشد.

#### ۱-۱- کاربردهای عنصر بور

بور و ترکیبات گوناگون آن کاربردهای بسیار وسیع، راهبردی و مهمی در صنایع کوچک و بزرگ مختلفی مانند صنایع کشاورزی [۱۶]، دارویی و پزشکی دارند [۱۷ و ۱۸]، به طوری که به دلیل عدم وجود عناصر و مواد جایگزین برای آن، برخی از شاخه‌های صنعتی وابسته به عنصر مذکور در صورت عدم دسترسی به این عنصر راهبردی متوقف شده و یا با مشکلاتی اساسی روبه‌رو خواهند شد.

به طور کلی کاربردهای این عنصر در صنایع مختلف را می‌توان به دو دسته‌ی کلی تقسیم‌بندی کرد.

- کاربردهای نظامی.
- کاربردهای غیر نظامی.

بور افزودنی ارزشمندی جهت افزایش کارایی مواد منفجره‌ی قوی است [۱۹]. این ماده به شکل آمورف نیز کاربردهای گسترده‌ای در صنایع نظامی دارد. پودر بور آمورف به‌عنوان سوخت در ترکیبات پیرووتکنیکی تأخیری<sup>۵</sup>، فلیر<sup>۶</sup> [۲۰]، انواع آتش‌زنه‌ها و آغازگرهای پیرووتکنیکی [۲۱] به کار می‌رود. همچنین در انواع پیشراندها (از پیشراندهای انواع موشک‌ها و راکت‌ها گرفته تا پیشراندهای ویژه تفنگ‌های سرعت بالا و پیشراندهای توپ‌های برد بلند با کارایی ویژه)، به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است [۲۲]. در سال ۱۹۷۰ کشور آلمان غربی، برای اولین بار از بور به‌عنوان سوخت در راکت استفاده کرد. در ابتدا پودر بور در راکت‌های زمین به زمین به هوا کاربرد پیدا کرد. نخستین مشخصه‌ی بارز در استفاده از بور در این پیشراندها، دانسیته‌ی انرژی بالا نسبت به واحد جرم پیشرانده بود [۱۹]. از طرف دیگر افزایش انرژی قابل دسترس پیشرانده موجب افزایش کارایی آن از جمله ایمپالس ویژه‌ی آن گردید. بور به‌عنوان سوخت در نسل جدیدی از سیستم‌های پیشرانده تحت عناوین موتورهای رم‌جت<sup>۷</sup> یا رم‌راکت<sup>۸</sup> و داکت راکت‌ها<sup>۹</sup> توسعه یافته است [۲۳]. ایزوتوپ ۱۰ بور نیز یک جاذب قوی نوترون است که به‌عنوان کنترل میله‌های سوخت در راکتورهای هسته‌ای، محافظ تشعشعات رادیواکتیوی و تجهیزات آشکارسازی نوترون استفاده شده است [۲۴].

و اندازه‌ی ذرات آن بستگی دارد. به طور کلی، بور کریستالی نسبتاً غیر بی اثر است. این در حالی است که بور آمورف با سرعت بیشتری واکنش می‌دهد. تمام ساختارهای بور در دمای اتاق، نسبتاً در مقابل مواد شیمیایی مقاوم هستند [۳]. بور، عنصری بسیار سخت است که دارای خواصی مانند نقطه‌ی ذوب بالا، مقاومت شیمیایی مناسب و استحکام بالا، دانسیته‌ی کم و خاصیت نیم‌رسانایی می‌باشد. این خواص منحصر به فرد سبب شده است که این عنصر در صنایع گوناگون از متالورژی گرفته تا صنایع الکتریکی و دارویی و غیره کاربرد داشته باشد [۷-۵]. برخی از ویژگی‌های این ماده در جدول ۱، ارائه شده است. حوزه‌هایی که از این ماده استفاده می‌کنند شامل: سرامیک، پیشراندها، پیرووتکنیک، شیمی هسته‌ای (راکتورهای هسته-ای) [۹ و ۸] و غیره می‌باشند. بور در پیرووتکنیک‌ها و فلیرها<sup>۱</sup> جهت تولید رنگ سبز کاربرد دارد. از این ماده در برخی موشک‌ها به‌عنوان منبع اشتعال استفاده شده است [۳]. فیلامنت‌های (رشته، تار) عنصر مذکور به دلیل استحکام و مقاومت بالا و وزن کم، در صنعت هوا فضا نیز به کار می‌روند [۳]. بور عموماً به شکل عنصری آمورف، سوختی بسیار مورد توجه برای پیشراندها و مواد منفجره است و به‌عنوان سوخت در سیستم‌های پیشرانده هوا-تنفس<sup>۲</sup> نیز استفاده می‌گردد [۱۰ و ۱۱]. پودر بور آمورف، دانسیته‌ی انرژی حجمی<sup>۳</sup> بالاتری نسبت به سوخت‌های مرسوم مانند منیزیم، آلومینیوم، کربن و هیدروکربن‌ها دارند [۱۰]. از بور عنصری آمورف در ساخت بوریدهای مولیبدن که پتانسیل بالایی برای کاربردهای ساختاری نیازمند به استحکام و مقاومت در دمای بالا دارند نیز استفاده می‌شود [۱۲]. همچنین بور عنصری آمورف با خلوص بالا در تهیه‌ی ابر رساناهایی مانند منیزیم دی بورید<sup>۴</sup> کاربرد دارد [۱۳]. بور عنصری در ساخت برخی آلیاژها مانند  $Fe_{82}Nb_6B_{12}$  نیز به کار می‌رود [۱۴]. علاوه بر کاربردهای نام برده شده، از بور عنصری با خلوص بالا در تهیه‌ی اکسی نیتريد بور که یک دی الکتریک دما بالاست و در خازن‌های دما بالا می‌تواند به کار رود، بهره برده شده است [۱۵].

جدول ۱- خواص بور [۳].

عدد اتمی	۵
وزن اتمی	۱۰٫۸۱ g/mol
فاز	جامد
نقطه ذوب	۲۳۴۹ K
نقطه جوش	۴۲۰۰ K
دانسیته بور آمورف	$۲٫۳ \text{ g/cm}^3$ (در دمای محیط)
دانسیته بور کریستالی	$۲٫۳۳ \text{ g/cm}^3$ (در دمای محیط)

5- Daly  
6- Flare  
7- Ramjet  
8- Ramrocket  
9- Rocket Ducted

1- Flares  
2- Air-Breathing Propulsion  
3- Volumetric Energy Density  
4- Magnesium Diboride (MgB<sub>2</sub>)

دست آمده بالا بود اما این روش بسیار پرهزینه به شمار می‌رفت. علاوه بر این تمایل برای واکنش بور عنصری با فیلامنت وجود داشت. در ادامه شخصی به نام ون آرکل<sup>۷</sup>، روشی برای تجزیه‌ی برمید بور بر روی یک سطح به طور شیمیایی بی‌اثر نسبت به ماده‌ی اولیه ابداع کرد. در این فرآیند، دما به اندازه‌ی کافی جهت تجزیه برمید بور بالا برده شد. در سال ۱۹۲۹، آندریوس توانست به کمک الکترولیز بورات منیزیم مذاب بوری ناخالص تهیه کند. در طی سال‌های ۱۹۴۰ تا ۱۹۶۰، ثبت اختراع دیگری به منظور تهیه‌ی بور عنصری از اکسید بور توسط سوا ارائه شد که در آن بور آمورف از واکنش فلوربورات‌های فلزی گداخته با فلزات قلیایی و قلیایی خاکی تولید گردید. این محقق توانست بوری با خلوص ۷۰ تا ۸۴٪ با استفاده از فلوربورات پتاسیم توسط سدیم فلزی به دست آورد. در سال ۱۹۵۱، کوپر<sup>۸</sup> روشی را ارائه داد که در آن مخلوط مذابی از کلرید پتاسیم و فلوربورات پتاسیم به عنوان الکترولیت جهت انحلال اکسید بور استفاده شدند و بور بر روی کاتد مولیبدن الکترولیز گردید [۲۹]. در سال ۱۹۵۸، نیس<sup>۹</sup> و همکاران با استفاده از الکترولیز مخلوطی حاوی ۶۰٪ کلرید پتاسیم، ۲۵٪ فلورید پتاسیم و ۱۵٪ اکسید بور [۳۰] و مورفی<sup>۱۰</sup> و همکاران با استفاده از الکترولیز اکسیدهای فلز قلیایی و ترکیبات بور، توانستند بور عنصری را تولید کنند [۳۱]. در همان سال در روشی فلز روی جهت احیای هالیدهای بور استفاده شد [۳۲]. این روش نتوانست توجیه اقتصادی مناسبی پیدا کند. در سال ۱۹۵۹، روش منیزوترمی به کمک اکسید بور جهت تهیه‌ی بور عنصری توسط نیس و فاجانز<sup>۱۱</sup> ارائه شد. خلوص ماده حاصله ۹۲٪ گزارش شده است [۲۹]. در طی سال‌های بعد نیز، برخی از این روش‌ها پیشرفت کرده و توسعه داده شدند. اولین بار، در سال ۲۰۰۳، در یک ثبت اختراع توسط بویلی<sup>۱۲</sup> و همکاران سنتز مکانوشیمیایی بور عنصری طی یک واکنش حالت جامد در یک آسیاب گلوله‌ای پراثری بررسی گردید [۳۳]. تلاش‌ها همچنان ادامه دارد به طوری که در دهه‌ی اخیر، روش‌های مختلف جهت سنتز بور ارائه شده و برخی روش‌ها نیز بهبود یافته است [۳۴-۳۶].

در راستای تهیه‌ی نانو ذرات بور نیز می‌توان گفت، این نانو پودرها در سال ۲۰۰۳ از تجزیه‌ی دی بوران ( $B_2H_6$ )، در سال ۲۰۰۵ از احیای فاز گاز تری کلرید بور در پلاسما<sup>۱۳</sup> دو تایی القایی<sup>۱۳</sup>، در سال ۲۰۰۷ از احیای محلول تری برمید بور با سدیم نفتالید و در سال ۲۰۰۹ از پیرولیز فاز گاز دکابوران ( $B_{10}H_{14}$ )، با موفقیت تولید شدند [۳۷]. همچنین در سال ۲۰۰۹، نانو ذرات بور از آسیاب‌کاری ذرات دانه درشت بور به دست آمدند [۳۸].

علاوه بر آنچه که بیان شد، بور به دلیل سختی بالا و وزن کم در سال‌های اخیر برای ساخت سازه‌های نظامی مقاوم و کم وزن به طور گسترده‌ای به کار گرفته شده است. زره‌هایی که برای حفاظت‌های پرسنلی و سربازان در میداین جنگی مورد استفاده قرار می‌گیرد به دلیل عامل نفوذ ناپذیری و سبکی از جنس بور و ترکیبات بور ساخته می‌شوند [۲۵].

عنصر بور دارای کاربردهای ویژه‌ای در تهیه فلزات آلیاژی، آلیاژهای استیل، آلومینیم، سوپرآلیاژها، فلزات سخت<sup>۱</sup> و آلیاژهای آن‌ها، آبکاری، ریخته‌گری آهن، برونزینگ<sup>۲</sup>، کامپوزیت‌های الیافی<sup>۳</sup>، کاتالیست، عکاسی و رنگ‌دانه‌ها می‌باشد [۲۶]. موارد نامبرده از جمله کاربردهای غیر نظامی بور می‌باشند. علاوه بر این بور آمورف در سیستم‌های ایمنی اتومبیل نیز استفاده می‌شود. اواخر دهه ۸۰ میلادی (قرن ۱۹) عرصه‌ی جدیدی برای کاربرد بور آمورف در سیستم‌های کیسه هوا<sup>۴</sup> اتومبیل‌ها بود. در این سیستم‌ها مخلوطی چگال از نیترات پتاسیم و بور که توسط یک پالس الکتریکی با سیم داغ فعال می‌شود، موجب تولید حرارت اولیه جهت تجزیه سریع قرص‌های آزید سدیم می‌گردند و در اثر تجزیه آزید سدیم گاز نیتروژن زیاد در کمتر از چند میلی ثانیه تولید شده و موجب پر شدن کیسه‌های ایمنی اتومبیل می‌گردد [۲۳]. بور به دلیل دانسیته انرژی بالا در واحد وزن، آغازگری سهل و در دسترس بودن در این سیستم‌ها به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹ و ۲۳].

این ماده در بسیاری از شاخه‌های علم و تکنولوژی کاربرد دارد. برخی از آن‌ها عبارت‌اند از باتری‌های حرارتی [۲۷]، کاتالیست در زئولیت‌های آلومینا، ترانزیستورهای ولتاژ بالا، کاتالیست‌های احتراق هیدروکربن‌ها، ساخت انواع لیزرها، خنثی کننده برخی ترکیبات شیمیایی و غیره [۲۸].

## ۲- تاریخچه‌ی روش‌های تولید بور عنصری

بور به عنوان یک عنصر توسط شیمیدان انگلیسی دیوی و شیمیدان فرانسوی گیلوساک در سال ۱۸۰۸ کشف شد. این ماده شامل ناخالصی‌های نسبتاً غیر قابل جداسازی مانند اکسیدها، بوریدها و غیره بود. در سال ۱۸۹۲، مويسان<sup>۵</sup> توانست به کمک واکنش احیای اکسیدهای بور با منیزیم محصولی با خلوص ۹۰٪ تولید کند. در اوایل قرن بیستم، وین‌تراب<sup>۶</sup> روشی را ارائه نمود که در آن بخارات تری‌کلرید بور بر روی یک فیلامنت داغ توسط گاز هیدروژن احیاء گردید. خلوص بور عنصری حاصله در حدود ۹۹٪ بوده است. اگرچه خلوص ماده به

7- Van Arkel  
8- Cooper  
9- Nies  
10- Murphy  
11- Fajans  
12- Boily  
13- An inductively coupled plasma

1- Hard Metals  
2- Bronzing  
3- Fiber Composites  
4- Air Bag  
5- Moissan  
6- Weintraub

### ۳- روش‌های تولید بور عنصری

تهیه‌ی عنصر خالص بور همراه با سختی‌های مخصوص به خود است. شرایط لازم برای تهیه‌ی این ماده باید به دقت مورد بررسی قرار گیرد زیرا بور با مواد بسیاری در دمای بالا واکنش می‌دهد و معمولاً محصولات شکل گرفته به سختی جدا می‌شوند. خواص بور عنصری به روش تولید آن بستگی دارد. این ماده در حال حاضر از ترکیبات خودش به روش‌های مختلفی تهیه می‌گردد. روش‌های سنتز بور عنصری به گروه‌های اصلی زیر تقسیم می‌شوند:

#### ۱- روش احیاء [۶]:

(الف) احیای ترکیبات بور (اکسید، هالوژنیدها، فلورو بورات‌ها)

توسط فلزات (روش احیای حرارتی فلزی).

(ب) احیای الکترولیتی ترکیبات بور (پتاسیم فلورو بورات،

منیزیم بورات، آلیاژهای مخلوط شده).

(ج) احیای هالوژنیدهای بور به وسیله‌ی هیدروژن.

۲- سنتز مکانوشیمیایی بور عنصری [۳۴].

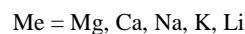
۳- روش تجزیه‌ی حرارتی بوران‌ها و هالوژنیدهای بور [۳۵].

ساختار بور شکل گرفته به دما و زمان واکنش بستگی دارد. بر طبق یک قاعده‌ی سرانگشتی، دمای زیر  $900^{\circ}\text{C}$  و زمان واکنش کوتاه، بور آمورف تولید می‌کند. پودر بور آمورف به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد برای کاربردهای نظامی مناسب است. با توجه به دو استاندارد نظامی ذکر شده در مراجع با دو کد MIL-B-51092 و MIL-B-51092، بور حاصل از روش احیاء حرارتی پاسخگوی نیاز صنایع دفاعی است. در حالی که دمای بالای  $1400^{\circ}\text{C}$  و زمان واکنش طولانی ساختار بتا-رومبوهدرال یا تتراگونال (کریستالی) می‌دهد. شرایط بهینه برای تشکیل آلفا-رومبوهدرال بور، بین این دو می‌باشد [۳۹و۴۰].

#### ۳-۱- روش احیاء

##### ۳-۱-۱- احیای حرارتی فلزی

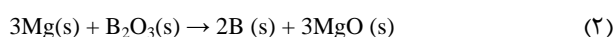
احیای حرارتی فلزی اکسید بور طبق واکنش ۱، انجام می‌شود:



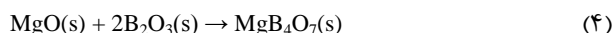
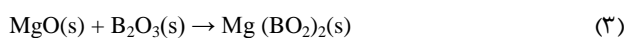
از آلومینیوم هم در برخی مراجع به عنوان احیاگر اکسید بور نام برده شده است [۴۱]. از آنجایی که بالاترین بازدهی در واکنش با منیزیم به دست می‌آید، معمولاً از این ماده به عنوان عامل احیاء کننده، استفاده می‌گردد. بازدهی بور تهیه شده توسط دیگر فلزات نسبتاً پایین بوده ( $50-75\%$ ) و جداسازی محصولات جانبی به دست آمده مشکل است [۳۶]. در برخی مراجع نیز واکنش‌هایی با استفاده از  $\text{CaC}_2$ ،  $\text{CaH}_2$  و WC (کاربید تنگستن) به عنوان عامل احیاء کننده، جهت سنتز

بور گزارش شده است [۳۹].

در صورتی که از منیزیم به عنوان فلز فعال استفاده گردد، این روش با نام منیزوترمی شناخته می‌شود. اساس روش مذکور بر طبق واکنش احیاء ترکیبات مختلف بور (به ویژه اکسید بور) توسط پودر فلزی منیزیم در اثر حرارت می‌باشد. در این روش با توجه به نوع و خلوص محصول، پودرهای Mg و  $\text{B}_2\text{O}_3$  با دانه‌بندی‌های مختلف و نسبت‌های متفاوت با هم مخلوط شده و تحت شرایط مختلف حرارت داده می‌شوند. حرارت اولیه  $400-700^{\circ}\text{C}$  بوده و سپس طبق گرمازا بودن واکنش، دما تا  $800^{\circ}\text{C}$  بالا می‌رود. مدت زمان انجام واکنش از ۱۰ دقیقه در مرحله پیش گرم تا ۸ ساعت در مرحله واکنش گزارش شده است [۴۲و۴۳]. احیای اکسید بور توسط منیزیم که به "فرآیند مویسان"<sup>۱</sup> معروف است، مرسوم‌ترین فرآیند تجاری برای تهیه‌ی بور عنصری آمورف است [۳۹]. واکنش اصلی روش احیای حرارتی فلزی عبارت است از:



همزمان اکسید منیزیم می‌تواند با اکسید بور (اضافی) واکنش داده و محصولات جانبی واکنش ۳ و ۴ را تولید کند [۳۹و۴۴]:



واکنش‌های ۳ و ۴ خیلی سریع بوده و به شدت گرماده هستند و حتی ممکن است واکنش به صورت انفجاری اتفاق افتد [۳۹]. همچنین در طی فرآیند ممکن است واکنش‌های ملایم‌تری با مقادیر اضافی از اکسید بور نیز انجام شود و محصولات جانبی ناخواسته تولید گردد [۳۹]:

مقدار بهینه‌ی اکسید بور به منیزیم در این روش در حدود  $1/8$  به ۳ می‌باشد [۳۹و۴۵]. با توجه به واکنش‌های مذکور، می‌توان دریافت که در فرآیند نامبرده در هر صورت محصول جانبی وجود داشته و محصول به دست آمده نیازمند روش مناسب جهت خالص سازی (معمولاً اسید شویی و شستشو با آب [۴۶]) می‌باشد.

لازم به ذکر است که روش احیای منیزوترمی متعلق به روش سنتز دما بالای خود انتشار<sup>۲</sup> می‌باشد. این روش برای تهیه‌ی بسیاری از مواد به کار می‌رود. باید توجه داشت که کنترل این فرآیند به دلیل اثرات گرماده‌ی بالا، مشکل بوده و دمای بالا سبب ایجاد برخی ناخالصی‌ها شامل ترکیباتی از اکسیژن، بور و منیزیم مانند  $\text{Mg}_x\text{B}_2\text{O}_{(x+1)}$  می‌گردد و این امر منجر به کاهش خلوص و ایجاد اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌گردد [۱۰]. در برخی از مراجع به منظور جلوگیری از افزایش دمای ناگهانی، استفاده از افزودنی‌هایی مانند  $\text{KBH}_4$  جهت بهبود فرآیند و

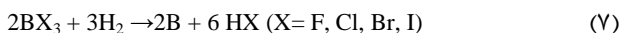
1- Moissan

2- Self-propagating high-temperature synthesis

الکترولیز بورات‌های مذاب و یا  $KBF_4$ ، روشی تجاری برای تهیهی بور نمی‌باشد با این حال مقالات بسیاری در ارتباط با این روش ارائه شده است [۴۵].

### ۳-۱-۳- احیای هالوژنیدهای بور توسط هیدروژن

احیای هالوژنیدها به کمک هیدروژن مطابق واکنش ۷، انجام می‌شود:



در این روش به طور معمول از تری برمید بور و تری کلرید بور استفاده می‌گردد. احیای حرارتی تری برمید بور در دمای  $650^\circ C$  و احیای حرارتی تری کلرید بور در دمای بالای  $1000^\circ C$  آغاز می‌شود. مهم‌ترین مزیت این روش، تولید مستقیم و آسان فاز جامد بور در دمای سنتز است در حالی که دیگر مواد موجود در واکنش در حالت گازی شکل هستند [۳۶].

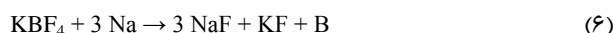
از روش‌های پلاسما حرارتی نیز می‌توان جهت انجام این واکنش‌ها و تهیهی نانو ذرات بور عنصری استفاده کرد (در دماهای بالا با استفاده از تجهیزات مخصوص) [۳۷ و ۱۱]. در گزارشی که در سال ۲۰۱۰، توسط گروهی از محققان چینی ارائه شده است، به کمک روش پلاسما حرارتی به ذراتی با متوسط قطر ۵۰ نانومتر و خلوص بالای ۹۰٫۲۹٪ همراه با بازدهی در حدود ۵۰٪ دست یافته‌اند. در این روش گاز هیدروژن، آرگون و تری کلرید بور با خلوص ۹۹٫۹۹٪ مورد استفاده قرار گرفته است. دستگاه پلاسما به کار رفته از یک برق DC با توان ۵۰ کیلووات و تولید کنندهی پلاسما حرارتی با هیدروژن و آرگون به عنوان گاز تخلیه ساخته شده است. یک راکتور لوله‌ای آب سردکنندهی خروجی و یک لوله‌ی گرافیت در داخل به تولید کننده پلاسما متصل شده است. در ادامه یک جمع کنندهی پودر شامل یک خروجی گاز قرار دارد. در این فرآیند، ابتدا گاز آرگون وارد تولید کنندهی پلاسما شده و محیط را از هوا شستشو می‌دهد و برق DC پلاسما را تولید می‌کند. هنگامی که میزان تخلیه پایدار شد گاز هیدروژن به تولید کنندهی پلاسما افزوده گردیده و چندین دقیقه بعد سیستم واکنش گرم می‌شود و بخار تری کلرید بور (تبخیر شده به وسیلهی تجهیزات حرارتی) از بالای راکتور لوله‌ای تزریق می‌گردد و واکنش اتفاق می‌افتد. در نهایت محصول بور حاصله بر روی جمع کننده رسوب می‌کند (شکل ۱). در این روش بوری با ساختاری کریستالی (مخلوطی از آلفا-رومبوهدرال و تتراگونال) همراه با مقادیر اندکی بور آمورف حاصل شده است [۱۱]. در گزارش دیگری مربوط به سال ۲۰۱۱، با استفاده از روش پلاسما حرارتی و با مواد واکنش دهندهی تری کلرید بور و هیدروژن با خلوص بالای ۹۹٫۹۹٪، به بور عنصری با اندازهی ذراتی در حدود ۳۰ تا ۷۰ نانومتر دست یافته‌اند [۳۷].

کاهش ناخالصی‌ها پیشنهاد گردیده است. امکان دستیابی به بوری با خلوص بالای ۹۰٪ در روش سنتز دما بالای خود انتشار وجود دارد [۴۶].

بور همچنین می‌تواند به وسیلهی احیای حرارتی فلزی (توسط سدیم، پتاسیم و منیزیم) هالوژنیدهای بور<sup>۱</sup> (فلوئور، کلر، برم) مطابق واکنش-های ۵، سنتز شود [۲۷ و ۲۰]. این واکنش‌ها نیز گرماده بوده و امکان رسیدن به خلوص بالا در به کارگیری این مواد وجود دارد [۲۹]. از آن-جایی که هالوژنیدهای بور سمی و خورنده هستند، استفاده از آنها نیازمند احتیاط کافی می‌باشد.



احیای فلوئورو بورات‌ها مانند  $KBF_4$ ، نیز روشی برای تهیه بور است که مطابق واکنش ۶، امکان پذیر است. این روش برای تولید تجاری بور در آلمان تا سال ۱۹۵۰، مورد استفاده قرار گرفته است [۳۹].

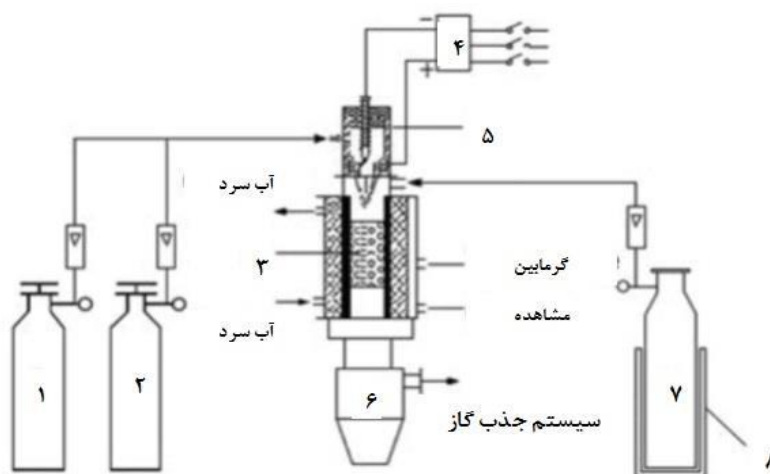


لازم به ذکر است که مشکل رایج احیای حرارتی فلزی، در واکنش ناکامل و تشکیل بوریدهای فلزی غیرقابل حذف می‌باشد [۲۹].

### ۳-۱-۲- احیای الکترولیتی ترکیبات بور

احیای الکترولیتی بورات مذاب در دمای ۸۰۰ تا  $1000^\circ C$  انجام می‌شود و منجر به تولید بور عنصری می‌گردد (فرآیندهای آندریوس<sup>۲</sup> و کوپر). در روش آندریوس (الکترولیز منیزیم بورات مذاب)، احیای الکترولیتی مذاب بورات در دمای مذکور منجر به آزاد شدن گاز اکسیژن در آند و تشکیل مقادیر قابل ملاحظه‌ای از یک فلز در کاتد می‌گردد. با توجه به طبیعت فلز فعال امکان احیای اکسید بور در همسایگی کاتد و تولید بور، مخلوطی از بور و بوریدها و یا مخلوطی از بوریدها به تنهایی وجود دارد [۴۷]. در این روش بازدهی محصول به شکل آمورف پس از خالص‌سازی تا ۹۲٪ گزارش شده است [۳۶]. علاوه بر این، بور عنصری توسط الکترولیز مخلوط‌های مذاب  $KBF_4-KCl$  یا  $KBF_4-KF-KCl$  یا  $KBF_4-KCl-NaCl$  و غیره نیز به دست می‌آید [۳، ۷]. در سال ۲۰۱۰، گزارشی در ارتباط با الکترولیز نمک مذاب بور در سیستمی شامل  $MgF_2-NaF-LiF$  همراه با  $B_2O_3$  (به عنوان منبع بور)، ارائه گردیده است. محصول به دست آمده از این روش، بور توده‌ای با ساختار کروی بوده است. در این سیستم، بخشی از بور عنصری تولید شده در داخل کاتد نفوذ کرده (برونیزه شدن آهن) و بوری دارای خلوصی کمتر از ۹۰٪ حاصل شده است [۳۹]. باید توجه داشت که مهم‌ترین اشکال روش الکترولیتی، محتوای بالای کربن و فلزات در محصول و پیچیدگی و زمان‌بر بودن فرآیند خالص‌سازی می‌باشد [۳۶]. در برخی مراجع این مطلب عنوان شده است که

1- Boron halogenides  
2- Andrieux



شکل ۱- نمایی از سیستم مورد استفاده جهت تهیه پودر بور به روش پلاسما (۱- سیلندر آرگون، ۲- سیلندر هیدروژن، ۳- راکتور لوله‌ای، ۴- برق DC، ۵- تولید کننده پلاسما، ۶- جمع کننده پودر، ۷- سیلندر تری کلرید بور، ۸- حرارت دهنده گاز) [۱۱].

اولیه‌ی پودری شکل، ضربه، اصطکاک و سایش، علاوه بر کاهش اندازه ذرات، سطح انرژی مواد را به میزان لازم بالا برد و امکان انجام واکنش جانمایی در دمای اتاق (بدون نیاز به منبع حرارتی) را فراهم نمود [۵۰ و ۵۱]. در روش نامبرده، بور عنصری به وسیله‌ی آسیاب‌کاری پرنرژی مخلوط‌هایی شامل مقادیر استوکیومتری از اکسید بور به عنوان منبع بور و عوامل احیا کننده‌ای مانند منیزیم، کلسیم و آلومینیوم تهیه می‌شود [۳۳-۳۵]. بر طبق مراجع موجود، اولین بار در سال ۲۰۰۳، ثبت اختراعی مرتبط با سنتز بور کریستالی به کمک آسیاب گلوله‌ای پر انرژی SPEX 8000 توسط بویلی و همکاران [۳۳] ارائه شد. ترکیبات بوری که در این روش به کار رفته‌اند شامل: اکسید بور، اسید بوریک، سدیم بورات و سدیم تترا بورات انیدرید بوده است. البته تری اکسید بور ترجیح داده شده است. همچنین در این روش آلومینیوم، منیزیم و یا کلسیم می‌توانند به عنوان احیاءکننده به کار روند (ترجیحاً منیزیم). فعال‌سازی مکانیکی در محیط بی اثر با استفاده از گاز آرگون جهت جلوگیری از اکسید شدن بور عنصری و عامل کاهنده صورت گرفته است (به‌دلیل میل ترکیبی بالای بور با محیط‌هایی مثل هوا و نیتروژن). ترکیبات لازم برای خالص‌سازی محصول نهایی با توجه به نوع عامل احیا کننده تعیین می‌شوند. معمولاً ناخالصی‌ها شامل اکسید عوامل احیاءکننده بوده و برای حذف آن‌ها از روش لیچینگ (با اسید و یا باز) و یا دیگر روش‌های خالص‌سازی استفاده می‌گردد. به طور کلی جهت حذف منیزیم از اسید کلریدریک (HCl)، به منظور حذف آلومینیوم از هیدروکسید سدیم (NaOH) و یا هیدروکسید پتاسیم (KOH) و جهت حذف کلسیم از اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) و یا اسید هیدروکلریدریک استفاده می‌شود (خالص‌سازی با آب و اسید هرکدام به مدت ۴ تا ۵ ساعت) [۳۳].

از جمله معایب روش‌های گازی آن است که اکثر این فرآیندها، خطرناک هستند و شامل واکنش‌های بین دو گاز با خاصیت واکنش پذیری بالا (مانند هیدروژن و تری کلرید بور) بوده و دارای محصولاتی گازی با خوردگی بالا (مانند اسید هیدروکلریدریک) می‌باشند. لازم به ذکر است که از نقطه نظر تجاری، واکنش‌های گازی گران قیمت‌تر هستند. از این رو، بور کریستالی با خلوص بالا در حدود ۱۶ دلار به ازای گرم قیمت گذاری شده است (سیگما-آلدریج ۲۰۱۱) این در حالی است که روش منیزیوترمی تولید کننده بور آمورف با خلوص بین ۹۵ تا ۹۷٪ انرژی در حدود ۲۶۵۵ دلار به ازای هر گرم داشته است (سیگما-آلدریج ۲۰۱۱) [۴۸].

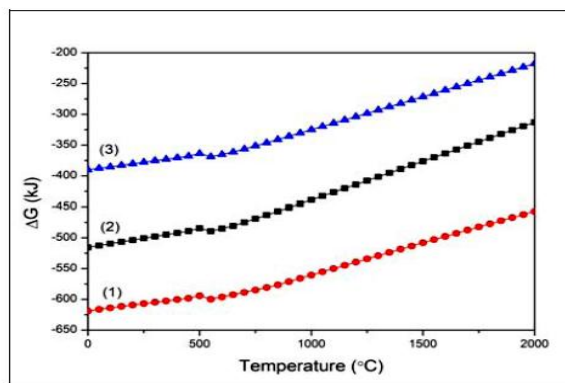
### ۳-۱-۴- روش مکانوشیمیایی

واکنش‌های حرارتی فلزی برای شروع، نیاز به یک انرژی فعال‌سازی دارند. در بیشتر موارد از انرژی حرارتی نظیر شعله یا جرقه، برای فعال ساختن این واکنش‌ها استفاده می‌شود. انجام واکنش‌های شیمیایی به کمک کار مکانیکی، یکی دیگر از روش‌های فعال‌سازی برای واکنش‌های گرمازا می‌باشد [۴۹]. در این روش مواد از طریق وقوع واکنش شیمیایی به کمک فعال‌سازی مکانیکی سنتز می‌شوند. تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی شیمیایی، زمینه‌ی انجام فرآیند را فراهم می‌آورد که این روش را به عنوان سنتز مکانوشیمیایی<sup>۱</sup> معرفی می‌کنند. از جمله ویژگی‌های فرآیندی مواد سنتز شده مکانیکی آن است که میزان انرژی آزاد (انرژی گیس) منفی این واکنش‌ها بالا بوده و گرماده می‌باشند (واکنش‌های خود به خودی). این خصوصیت سبب می‌شود تا بتوان با استفاده از آسیاب‌هایی نظیر آسیاب‌های گلوله‌ای دارای انرژی‌دهی بالا و در اثر انرژی حاصل از برخورد گلوله‌ها با مخلوط مواد

1- Mechanochemical synthesis



بر طبق نتایج ارائه شده در این مقاله، پس از شستشوی مخلوط پودری اکسید بور و کلسیم آسیاب شده به مدت ۶ ساعت در نسبت وزنی ۱۰ به ۱ از گلوله به پودر بر پایه‌ی فرضیات (بر پایه تئوری) بر اساس مخلوط پودری و مقدار بور موجود در مایع شستشو دهنده، بازدهی تبدیل اکسید بور در حدود ۹۵/۵٪ محاسبه شده است. در مورد مخلوط اکسید بور و منیزیم که به مدت ۱۰ ساعت در نسبت وزنی ۱۰ به ۱ از گلوله به پودر آسیاب شده است، بازده تبدیل در حدود ۹۷٪ محاسبه گردیده است. اگرچه بازدهی تبدیل بالای برای اکسید بور به دست آمده اما باید توجه داشت که مقداری بورات منیزیم و کلسیم در ساختار نهایی وجود دارند. در نتیجه، نه تنها بور عنصری بلکه بورات‌ها نیز به سبب مقاومت آن‌ها به اسید هیدروکلریدریک در بازدهی محاسبه شده‌اند [۳۵]. طبق آن‌چه ارائه گردید، نتایج ارائه شده در ارتباط با این روش دارای برخی کمبودها بوده و نیازمند بررسی‌های علمی و عملی بیشتر و تعیین اثر انواع متغیرها بر فرآیند و محصول نهایی می‌باشد. به نظر می‌رسد یکی از مزایای مهم این روش عدم نیاز به استفاده از سیستم‌های حرارتی (منبع حرارتی خارجی) و فراهم نمودن دمای بالا می‌باشد. همچنین به کمک آسیاب مکانیکی می‌توان به اندازه ذرات در حد میکرو و حتی نانو دست یافت و از پدیده‌ی کلوخه شدن که ممکن است در اثر دما و سرعت بالای واکنش که در روش احیای حرارتی فلزی ایجاد می‌شود، جلوگیری نمود و این از جمله‌ی مزایای روش نامبرده می‌باشد. لازم به ذکر است که به دلیل وجود متغیرها موثر فراوان بر فرآیند مکانوشیمیایی، اثرگذاری آن‌ها بر ساختار و حتی محصول نهایی و نوع فرآیند، این روش از پیچیدگی-های مخصوص به خود برخوردار می‌باشد. روش مذکور، در هیچ مرجعی به عنوان روش تجاری معرفی نشده است.



شکل ۲- تغییرات انرژی آزاد گیبس با دما برای معادلات جانشینی ۱۱-۱۳ [۳۵].

برخی از نتایج ارائه شده توسط بویلی و همکاران در جدول ۲، قابل مشاهده است.

جدول ۲- نتایج ارائه شده جهت سنتز مکانوشیمیایی بور عنصری توسط بویلی و همکاران در سال ۲۰۰۳ پس از خالص سازی (جنس گلوله و ظرف: فولاد سخت شده) [۳۳].

میزان بور پس از خالص سازی	زمان واکنش (ساعت)	نسبت گلوله به پودر	مواد اولیه (گرم) با خلوص بالای ۹۹٪
۹۱٪	۳	۳،۳ به ۱	۳،۸ منیزیم + ۳،۲ اسید بوریک
—	۲۰	۳،۲ به ۱	۲،۳ منیزیم + ۳،۲ Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + ۱،۵ کلرید منیزیم خالص
۹۴٪	۲۰	۳،۳ به ۱	۳،۶ منیزیم + ۳،۴ اکسید بوریک
—	۱۰	۳،۱ به ۱	۴،۶ کلسیم خالص + ۲،۴ اسید بوریک + ۲،۲ اسید استتاریک

با توجه به جدول ۲، در این روش نیز واکنش بین اکسید بور و منیزیم بالاترین خلوص را حاصل نموده است.

ریسری و ماتیاژی در مرجع دیگری در سال ۲۰۰۳، سنتز مکانوشیمیایی بور توسط واکنش جانشینی اکسید بور و منیزیم در یک آسیاب گلوله‌ای پراورزی را تأیید کردند. آن‌ها اظهار داشته‌اند که بور حاصله دارای خلوص بالایی بوده و در این فرآیند بازدهی معمولی‌ای در حدود ۸۲٪ به دست آمده است [۳۴].

در سومین مرجع موجود مرتبط با روش مذکور که توسط آگانوگولیاری<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۰، ارائه شده است، اثر سه عامل زمان آسیاب‌کاری، نسبت وزنی گلوله به پودر و عوامل احیاءکننده بر سنتز بور تعیین گردیده است (به صورت مختصر و ناکامل). در این مقاله، امکان تهیه‌ی بور عنصری به وسیله‌ی آسیاب‌کاری پراورزی مخلوط‌هایی شامل مقادیر استوکیومتری از اکسید بور به عنوان منبع بور و عوامل احیاءکننده‌ای مثل منیزیم، کلسیم و آلومینیوم بررسی شده است. واکنش در یک آسیاب با نام تجاری SPEX 8000 D با سرعت ۱۲۰۰ دور بر دقیقه با نسبت وزنی متفاوت گلوله به پودر در مقادیر ۱۰ به ۱ و ۳۰ به ۱ انجام شده است. بور عنصری حاصله نیز دارای ساختاری آمورف بوده است. به منظور بررسی امکان احیای اکسید بور با عوامل کاهنده‌ی کلسیم، منیزیم و آلومینیوم، ارتباط بین تغییرات انرژی آزاد گیبس با دمای واکنش‌های جانشینی ۹-۱۱ و ۱۱ در شکل ۲، نشان داده شده است. واکنش‌های مذکور دارای تغییرات انرژی گیبس منفی بوده و به این به آن معنی است که به صورت خود به خودی اتفاق می‌افتند و به لحاظ ترمودینامیکی در دمای اتاق امکان پذیرند. از طرفی، تغییرات انتالپی منفی این واکنش‌ها، بر این امر دلالت دارند که در طی آسیاب‌کاری به سبب گرماده بودن واکنش‌ها، حرارت آزاد می‌شود و دمای ظرف به طور موثری افزایش می‌یابد [۳۵].

### ۳-۲- تجزیه‌ی حرارتی هالوژنیدهای بور و بوران‌ها

تجزیه‌ی حرارتی هالوژنیدهای بور (معمولاً  $BBr_3$  و  $BI_3$ ) بر طبق واکنش ۱۲، انجام می‌شود:



تری برمید بور در دمای ۱۰۰۰ تا ۱۶۰۰ °C تجزیه می‌شود. با توجه به روش گرمادهی، بور به صورت گرد و غبار وسیع بر روی هیتر و یا به عنوان پودرهای ریز بر دیواره‌ی محفظه‌ی واکنش، رسوب می‌کند. تجزیه‌ی حرارتی تری یدید بور نیز در دمای ۸۵۰ تا ۱۱۰۰ °C اتفاق می‌افتد. در یک مرجع مربوطه، بازدهی در حدود ۹۹٫۹۹٪ برای تولید بور به این روش ارائه شده است [۳۶].

به طور معمول، بور آمورف توسط تجزیه‌ی حرارتی دی بوران بر روی یک فیلامنت داغ در دمایی در حدود ۷۰۰ °C به دست می‌آید. عموماً روش‌های تجزیه حرارتی برای تهیه‌ی محصول با خلوص بالا به کار می‌روند و برای تولید میزان زیاد محصول، استفاده نمی‌شوند [۳۶]. از جمله معایب این روش آن است که حفظ ایمنی و سلامتی در این روش پیچیده است. در حقیقت لازم است تا حامل بور گازی (دی بوران) به دلیل واکنش‌گری بالا و احتمال تشکیل سریع شعله در هوا و یا احتمال انفجار با اکسیژن خالص با احتیاط حمل شود [۵۲].

به کمک این روش، نانو ذرات بور آمورف با توزیع اندازه ذرات بین ۲۵ تا ۵۰۰ نانومتر، اولین بار توسط حرارت دهی کوره‌ی گرمایشی دی بوران در دمای ۷۰۰ °C سنتز شدند. همچنین نشان داده شده است که با استفاده از حرارت دهی لیزری دی بوران در دمای ۱۴۰۰ °C، می‌توان به نانو ذرات بور آمورف با پهنای توزیع ذرات وسیع دست یافت [۴۴]. نتایج ارائه شده در برخی مقالات در سال‌های اخیر (۲۰۰۹) نشان داده است که گذراندن بخار دکابوران در محیط آرگون و در فشار یک اتمسفر از میان یک منطقه‌ی داغ در حدود ۷۰۰ تا ۹۰۰ °C، بوری قهوه‌ای رنگ با خلوص بیش‌تر از ۹۷٪ فراهم می‌آورد [۴۸].

### ۴- نتیجه‌گیری

بنابر آنچه که بیان شد، می‌توان روش‌های تولید بور عنصری کریستالی و آمورف را به دو روش کلی تقسیم نمود: (۱) روش احیاء-

سنتز بور به این شیوه را به سه دسته می‌توان تقسیم نمود: الف- احیای ترکیبات بور مانند اکسید بور به وسیله‌ی پودرهای مانند منیزیم، کلسیم و یا آلومینیوم به کمک حرارت دهی اولیه در دمای بالا، فعال‌سازی مکانیکی (سنتز مکانوشیمیایی) و غیره. ب- الکترولیز نمک‌های مذاب مانند  $KBF_4$ -KCl و ج- احیای هالوژنیدهای بور توسط هیدروژن. (۲) روش تجزیه حرارتی- در این روش یکی از ترکیبات بور (به‌عنوان مثال دی بوران) را در دماهای بالا مورد تجزیه حرارتی قرار داده و عنصر بور را با خلوص بیش از ۹۹٪ تهیه می‌کنند. با توجه به نکات ارائه شده، رایج‌ترین روش موجود جهت تهیه بور عنصری آمورف (روش صنعتی)، احیای حرارتی فلزی دما بالا به کمک واکنش بین منیزیم و اکسید بور بوده که این روش با نام فرآیند "موسان" مشهور می‌باشد. لازم به ذکر است که بر طبق مراجع موجود، خلوص محصول نهایی به دست آمده از این روش نسبت به سایر روش‌ها (در مقایسه با روش‌های به کار رفته جهت تهیه‌ی بور کریستالی) کمتر بوده (در حدود ۹۰ تا ۹۷٪) و محصول نهایی نیازمند چندین مرحله خالص-سازی خواهد بود. این در حالی است که واکنش‌های گازی نام برده معمولاً بوری با خلوص بالای ۹۹٪ تولید می‌کنند اما استفاده از این روش‌ها، به دلیل فعالیت بالا و واکنش پذیری مواد اولیه گازی شکل نیازمند احتیاط همه جانبه می‌باشد. لازم به ذکر است که روش‌های تهیه بور در فاز گازی عموماً نیازمند صرف هزینه‌ی بالا می‌باشند (محیط خورنده، مواد اولیه گران قیمت) و جهت تهیه در مقیاس بالا چندان به صرفه نیستند. قابل ذکر است که انتخاب روش مناسب جهت تهیه‌ی بور عنصری به نوع کاربرد، ساختار مد نظر و میزان محصول مورد نیاز (فرآیند بچ و پیوسته) و امکانات موجود در کشور بستگی دارد. در صورت استفاده از بور با کاربرد خاص در ارتقاء قابلیت سوخت و یا ماده‌ی منفجره، بور با ساختار آمورف (نسبت سطح به حجم بالا) مورد نیاز هست که در دمای کمتر از ۱۰۰۰ °C تهیه می‌گردد. با توجه به دو استاندارد نظامی ذکر شده در مراجع با دو کد MIL-B-51092 و MIL-B-51092، بور حاصل از روش احیاء حرارتی (روش منیزوترمی) پاسخگوی نیاز صنایع دفاعی است ولی در صورت نیاز به محصول با خلوص بیشتر جهت کاربردهای هسته‌ای، دارویی و غیره بسته به خلوص مورد نیاز می‌توان از دیگر روش‌های ذکر شده استفاده نمود.

### مراجع

- [1] Kostick, D. S. "Mineral Yearbook: Boron." United States Geological Survey, 2007.
- [2] "Boron.," [http://tarek.kakhia.org/periodic\\_table/english/Boron\\_05.Tarek\\_Kakhia\\_\(Pdf\).2013,25-28](http://tarek.kakhia.org/periodic_table/english/Boron_05.Tarek_Kakhia_(Pdf).2013,25-28).
- [3] Demirsar, Y. "Investigation of the Reaction of Boron Oxide with Aluminum Powder and Method Development for Boron Determination in the Reaction.," MS Thesis, 2007.
- [4] Shalamberidze, S. O.; Kalandadze, G. I.; Khulelidze, D. E.; Tsurtsunia, B. D. "Production of  $\alpha$ -Rhombohedral Boron by Amorphous Boron Crystallization.," J. Solid State Chemistry. 2000, 154, 199-203.
- [5] Matkovich, V. I. "Boron and Refractory Borides.," Springer. 1977, 13, 214-226.
- [6] Agaoguliani, D.; Balci, O.; Duman, I.; Ovecoglu, M. L. "Synthesis of  $\alpha$  and  $\beta$ -rhombohedral Boron Powders via Gas Phase Thermal Dissociation of Boron Trichloride by Hydrogen.," J. Metall Mater Trans B. 2011, 42, 568-574.
- [7] Taylor, P. R. "Synthesis of Boron Using Molten Salt Electrolysis.," US Patent 0294670A1, 2010.
- [8] Oganov, A. R.; Solozhenkoc, V. L. "Boron: a Hunt for Superhard Polymorphs.," J. Superhard Materials. 2009, 31, 285-291.



- [9] Ylidran, H.; Guler, S. D. "The Production of Elemental Boron (Amorphous and Crystalline) in a Simple and Economical Method."; World Intellectual Property Organization Patent, International publication number WO 2006 /135350, 2006.
- [10] Wang, J.; Gu, Y.; Wang, W.; Fu, Z. "Synthesis of Nano-sized Amorphous Boron Powders through Active Dilution Self-propagating High-temperature Synthesis Method."; *J. Mater Res Bull.* 2013, 48, 2018-2022.
- [11] Zhijun, H.; Qingyou, W.; Xiang, L.; Shuyong, S.; Xiaoyan, D.; Yongxiang, Y. "Synthesis and Characterization of Nano-sized Boron Powder Prepared by Plasma Torch."; *Plasma Science and Technology.* 2010, 12, 577-580.
- [12] Kudaka, K.; Iizumia, K.; Okadab, S. "Mechanochemical Synthesis of  $\text{MoB}_2$  and  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ ."; *J. Alloy Compd.* 2001, 315, 104-107.
- [13] Sinha, B. B.; Chung, K.C.; Kim, D. S.; Cho, Y. S.; Jang, S. H.; Kamble, A. S. "Plasma Arc Synthesis of Nano-Boron Towards the Synthesis of  $\text{MgB}_2$  Superconductors."; *J. Supercond Nov Magn.* 2013, 26, 1503-1506.
- [14] Caamano, Z.; Perez, G.; Zamora, L. E.; Surinach, S.; Munoz, J. S.; Baro, M. D. "Influence of the Milling Conditions on the Amorphization of  $\text{Fe}_2\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  Alloy."; *J. Non-Crystalline Solids.* 2001, 287, 15-19.
- [15] Badi, N.; Morales, M.; Boney, C.; Bensaoula, A.; Zomorrodian, A. "Determination of Optical Constants and Stoichiometry of  $\text{B}_x\text{O}_y\text{N}_z$  Films Deposited by ECR-PVD."; *J. Non-Crystalline Solids.* 2013, 382, 1-4.
- [16] Tanaka, M.; Fujiwra, T. "Physiological Roles and Transport Mechanisms of Boron: Perspectives from Plants."; *Eur. J. Physiol.* 2007.
- [17] Barth Rolf, F.; Graca, H. V.; Thoma, E. B. "Boron Neutron Capture Therapy of Cancer: and Future Prospects."; *Clinical Cancer Research.* 2005, 11, 3987-4002
- [18] Luessenhop, A. J.; Gallimore, J. C.; Sweet, W. H.; Struxness, E. G.; Robinson, J. "The Toxicity in Man of Hexavalent Uranium Following Intravenous Administration."; *American J of roentgenology, radium therapy, and nuclear medicine,* 1958, 79 (1), 83-100.
- [19] Agrawal, J. P. "High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics."; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010, 5, 331-412.
- [20] Barnes, P.; Griffiths, T. T.; Charsley, E. L.; Hider, J. A.; Warrington, S. B. "The Properties and Reactions of the Boron-Potassium Nitrate Pyrotechnic Systems."; 11th International Pyrotechnics Seminar, Vail, CO, USA. 1986, 27, 7-11.
- [21] Berger, B. "Military Pyrotechnics."; *Chimia.* 2004, 58, 363-368.
- [۲۲] زارعی، علیرضا. کاردان حلوانی، حمید. ذرعی، محمدعلی. رضوی، سیدمرتضی. "مطالعه رفتار احتراقی فلز بور به عنوان سوخت فلزی در پیشراندهای جامد". علمی - ترویجی "تحقیق و توسعه مواد پرانرژی"، سال هشتم، شماره ۲، شماره پیاپی ۱۷، پاییز و زمستان ۱۳۹۱.
- [23] Starck, C. "Boron - from Eye Drops to Rocket Propellants."; GmbH, 2001.
- [24] Subramanian, C.; Suri, A. K.; Murthy, T. S. R. Ch. "Development of Boron-based Materials for Nuclear Applications."; *Technology Development Article.* 2010, 313, 14-22.
- [25] Cooke, T. F. "Inorganic Fibers—A Literature Review."; *J. The American Ceramic Society.* 1991, 74 (12), 2959-2978.
- [26] Dutta, S. K. "Calcium Oxide and Boron Powder."; US Patent 4017577 A, 1977.
- [27] Dallek, S.; Larrick, B. F.; Szwarc, R. "Proceedings of 30th Power Sources Symposium."; *The Electrochemical Society.* 1982, 42, 7-12.
- [28] Woods, W.G. "An Introduction to Boron: History, Sources, Uses and Chemistry."; *Environmental Health Prespective, Combustion, Explosion and Shock Waves.* 2008, 44, 671-680.
- [29] Neelameggham, R. "Elemental Boron by Reduction of Boron Halides by Metal and Their Borides."; US Patent 0045152 A1, 2013.
- [30] Nies, N. P.; Fajans, E. W. "Electrolytic Production of Elemental Boron."; US Patent 2832730 A, 1958.
- [31] Murphy, N. F.; Tinsley, R. S. "Electrochemical Preparation Boron."; US Patent 2848396, 1958.
- [32] Finn, J. M. "Chemical Process for Producing Elemental Boron."; US Patent 2850494, 1958.
- [33] Boily, S.; Alamdary, H. D.; Dubuc, R.; Gaudet, J. "Process for the Production of Elemental Boron by Solid State Reaction."; World Intellectual Property Organization Patent, International Publication Number WO 03/051773, 2003.
- [34] Ricceri, R.; Matteazzi, P. "Mechanochemical Synthesis of Elemental Boron."; *Int. J. Powder Metallurgy.* 2003, 39, 48-52.
- [35] Agaogullari, D.; Balci, O.; Duman, I. "Mechanism & Effects of Various Reducing Agents on the Fabrication of Elemental Boron."; *Roznov pod Radhostem, Czech Republic, EU,* 2010.
- [36] Tavadze, G. F.; Shteinberg, A. S. "Production of Advanced Materials by Methods of Self-propagating High Temperature Synthesis."; *Springer Berlin Heidelberg.* 2013, 1, 1-42.
- [37] Shin, W. G.; Calder, S.; Ugurlu, O.; Girshick, S. L. "Production and Characterization of Boron Nanoparticles Synthesized with a Thermal Plasma System."; *J. Nanopart Res.* 2011, 13, 7187-7191.
- [38] Devener, B. V.; Perez, J. P. L.; Jankovich, J.; Anderson, S. L. "Oxide-free, Catalyst-coated, Fuel-soluble, Air-stable Boron Nanopowder as Combined Combustion Catalyst and High Energy Density Fuel."; *Energy Fuels.* 2009, 23, 6111-6120.
- [39] Neelameggham, R. "Elemental Boron and Magnesium Boride Synthesis."; *J. Manuf. Sci. Prod.* 2012, 12, 155-160.
- [40] Aubele, A.; Sailer, B. "Method for Manufacturing Externally Pure Amorphous Boron, in Particular Superconductors."; US Patent 0215559 A1, 2010.