

Hegzagonal Bor Nitrür Seramik Tozlarının Temel Endüstriyel Üretim Yöntemleri

Main Industrial Production Methods for Hexagonal Boron Nitride Ceramic Powders

Burcu ERTUĞ¹, Okan ADDEMİR¹

¹İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
ertugb@itu.edu.tr, addemir@itu.edu.tr

ÖZET

Hegzagonal bor nitrür, ısı iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık ve yağlayıcılık gibi özelliklere sahiptir. Bor nitrür seramik tozlarının üretiminde endüstriyel çapta uygulanan üç temel üretim yöntemi bulunmaktadır. Bu çalışmada, hegzagonal bor nitrür seramik tozlarının önemli bazı üretim yöntemleri incelenerek maliyet ve toz ürünlerin özellikleri açısından karşılaştırılmıştır. Ticari yöntemler dışında, hegzagonal bor nitrür tozlarının, azot plazması altında, borik asitten (H_3BO_3) eldesi de mümkündür. Plazma yönteminde, çok ince tane boyutuna sahip hegzagonal bor nitrür tozları üretilebilmektedir. Diğer bir yöntem de bor nitrür tozlarının bor oksidin karbotermik redüksiyonu sonucu üretilmesidir.

Anahtar kelimeler: Hegzagonal bor nitrür, toz üretimi, karbotermik redüksiyon.

ABSTRACT

Hexagonal boron nitride (α -BN) is a high temperature solid lubricant, chemically inert, good thermal conductor and electrical insulator. There are three industrial routes for hexagonal boron nitride powder synthesis. In this study, main industrial production methods for hexagonal boron nitride ceramic powders were investigated via a comparison among production routes dealing with the aspects of production costs and powder characteristics. Apart from the industrial methods, plasma process routes for hexagonal boron nitride (BN) powder production from boric acid (H_3BO_3) is applicable. Plasma process routes enable production of ultrafine boron nitride powders. Another method is the carbothermic formation of boron nitride.

Key words: Hexagonal boron nitride, powder synthesis, carbothermic reduction.

1.Giriş

Bor nitrür, düşük reaktifliği ve birçok uygulaması olan inorganik bir malzemedir. En sert insan yapısı malzemelerden bir tanesidir. Isıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, bir çok uygulaması vardır. Farklı uygulamalar ile kullanılmasını sağlayacak şekilde bu niteliklerin çok çeşitli kombinasyonlarını içerir. Malzeme mühendisleri, çok çeşitli elektronik ve elektrik uygulamalarında yararlı olan, mükemmel bir ısıl şok özelliğine ilave olarak elektriksel yalıtkanlığın, yüksek ısıl iletkenliğin alışılmadık beraberliğini bor nitrürde bulmuşlardır [1].

Bor nitrürün ilk sentezinin ardından bu konudaki çalışmalar uzun bir süre laboratuvar merakı olarak devam ettirilmiştir. Gelişmiş ülkelerde 1970'li yıllarda başlatılan ileri seramikler konusunda yapılan çalışmalar sırasında ise basınçsız olarak sinterlenmemesi sebebiyle diğer kovalent bağlı bileşikler gibi bir kenara terkedilmiştir. Daha sonraları çok yüksek sıcaklıklara ve basınçlara çıkabilen preslerin geliştirilmesiyle suni elmas üretilebilmiş ve bor nitrür tekrar ilgi odağı haline gelmiştir. Bor nitrür, kompozit malzemelerde katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Ancak kovalent bağlı olması sebebiyle sinterlenmesi için bazı katkı maddeleri gerektirmektedir. Sinterleme mekanizmasının daha iyi anlaşılması için hegzagonal

bor nitrürde kafes ve bağların oluşumu, kristalitlerin gelişimi gibi konuların aydınlatılabilmesi gerekmektedir [2].

2.Bor Nitrür Tozlarının Üretim Yöntemleri

Bor nitrür ilk olarak 1840'larda İngiliz Kimyacı, W.H.Balmain tarafından ergimiş borik asit ve potasyum siyanür kullanılarak hazırlanmıştır. Ne yazık ki, bu yeni bileşik kararlı değildi ve kararlı bir bor nitrür elde edebilmek için çok sayıda girişimlerde bulunulması gerekmiştir. Farklı üretim yöntemlerinin teknik zorlukları ve bu yapay yöntemlerle elde edilen malzemenin yüksek maliyeti nedeniyle bor nitrür ile ilgili çalışmalar yaklaşık 100 yıl boyunca laboratuvar araştırması boyutunda kalmıştır. 1950'lerde Carborundum ve Union Carbide Firmaları sanayi ölçeğinde bor nitrür tozu hazırlamayı başarmış ve şekil verilmiş bor nitrür parçalarını ticari uygulamalara uygun şekilde gelişmiş sıcak presleme teknikleri ile işlemiştir [3-6].

Malzeme bilimcilerinin bor nitrüre ilgileri, malzemenin eşsiz özelliklerine, bu özelliklerin ise farklı konularda geniş bir uygulama alanı sağlamasına bağlıdır. Tüm diğer malzemelerde olduğu gibi, bu mükemmel özellikler esas olarak B-N atomları arasında kurulan bağ tipine, malzemelerin farklı kristal yapılarına ve bu iki yapı arasındaki faz dönüşümlerine dayanır [3].

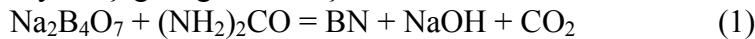
Bor nitrür ile ilgili kaynaklar 1842'ye dek uzanmaktadır. Ancak, Alfred Stock ve meslektaşlarının 60 yıl kadar önce yaptıkları ilham verici çalışmalar ve bor hidrürlerin araştırılmasında geliştirdikleri basit deneysel teknikler, bor azot türevlerinin detaylı incelemelerinin yapılması için gereken kaynağı sağlamıştır. 1926'da Stock ve Pohland diboranın amonyak ile girdiği ve borazın (-BH-NH)₃ "inorganik benzen" ile sonuçlanan tepkimesini incelediler. Bu olay modern bor azot kimyasının doğuşu olarak da nitelendirilebilir. Yine de 1950'lere dek bu konunun araştırılmasına çok az sayıda inceleme grubu gerçek anlamda katkıda bulunmuştur. 1960'lara kadar gerçekleştirilen çalışmaların ticari beklentiden bağımsız şekilde ve temel olarak basit araştırma güdüsüyle yapılmış olması ilgi çekicidir [5,7-9].

Ancak gelişmiş seramiklerin mühendislik veya diğer işlevsel malzemeler olarak kullanılması için yapılan ilk ticari araştırmalarda bor nitrür, diğer bazı kovalent bileşiklerle birlikte katkılar hakkındaki bilgilerin az, sıcak preslemenin ise pahalı bir yöntem olarak bilinmesi nedeniyle bir kenara bırakılmıştır. Daha sonraları, sıcak pres uygulamalarının yüksek sıcaklık ve basınçlara çıkabilmesiyle birlikte, kübik bor nitrür elde edilmiştir ve bor nitrür araştırmaları daha çok ilgi toplamaya başlamıştır [3].

2.1 Bor Nitrür Tozlarının Endüstriyel Üretimi

Bor nitrür seramik tozlarının endüstriyel üretiminde, borik asit (H₃BO₃) veya boraks (Na₂B₄O₇) gibi boratlar, amonyak veya üre ((NH₂)₂CO) gibi azot içeren bileşikler ile birlikte ısıtıldığında B-N bağı oluşturur. Boraks ve üre'den hegzagonal bor nitrür tozu üretimine ait

reaksiyon aşağıda gösterilmiştir:



Hegzagonal bor nitrür tozlarının iki temel endüstriyel üretim yöntemi mevcuttur. Üretim prosesleri benzer olup sırasıyla karıştırma, nitrüleme, öğütme, yıkama, kurutma,

kristalizasyon ve tekrar öğütme işlemleri sonucu hegzagonal bor nitrür tozu elde edilir. İlk yöntemde hammaddeler, borik asit (H_3BO_3), amonyak (NH_3) ve kalsiyum fosfattır ($Ca_3(PO_4)_2$). Borik asit eritildiğinde amonyakla reaksiyonda yüzey alanı küçük olduğundan reaksiyonu hızlandırıcı inert dolgu malzemesi olarak $Ca_3(PO_4)_2$ ilave edilir. Bu yöntemle yüksek saflıkta toz elde etmek için dolgu malzemesinden gelen Ca ve P kontaminantlarının yıkanması gereklidir ve bu işlem, prosesi karmaşık hale getirir. Elde edilebilecek saflık derecesi de sınırlıdır. İkinci yöntemde ise hammaddeler boraks (anhidrit) ($Na_2B_4O_7$), amonyak ve üre'dir. Bu yöntemde de proses ve kalite problemleri benzer olup borakstan gelen Na için yıkama yapılması gereklidir [10-12].

Yukarıda bahsedilen geleneksel yöntemler dışında üçüncü bir yöntem de, borik asit (H_3BO_3), bor oksit, azot gazı ve üre gibi azotlu organik bileşikleri hammadde olarak kullanarak h-BN tozu üretimidir. Bu proses karıştırma, nitrüleme, kristalizasyon, öğütme işlemleriyle toz üretimini içermektedir [10].

En çok kullanılan yöntem, akım şeması Şekil 1'de verilen borik asidin amonyak gazı ile inert bir dolgu malzemesi ile birlikte $900^\circ C$ 'de nitrülenmesidir. Tepkime sonrası saflaştırma ve ısıl işlem uygulanmaktadır [3].

Sonuçta oluşan bor nitrür hegzagonal yapıda, 1-10 μm boyut ve 0,1-0,5 μm kalınlığında tabakalardan oluşmaktadır. Saflaştırma, ürün $1500^\circ C$ 'nin üzerine ısıtma ile kalan bor oksit buharlaştırılarak yapılmaktadır. Tablo 1'de görüldüğü üzere, bor nitrür tozlarının konsantrasyonları, refrakterlik uygulamaları için %92'den seramik uygulamaları için $> 98,5$ 'e kadar değişmektedir. Yüksek saflıktaki tozlar $> 99,5$ BN içeriğine sahiptir. Yapıda B_2O_3 , karbon, oksijen (amorft bor oksinitrür yapıcı) ve metalik safsızlıklar da mevcuttur [13].

Tablo 1 Ticari bor nitrür tozlarının bileşimleri [13].

Bileşen	Bileşim (%)		
	Refrakterlik uygulamaları	Seramik uygulamaları	Yüksek saflıkta tozlar
BN	92-96	$>98,5$	$>99,5$
B_2O_3	5-7	0.1	$<0,03$
Oksijen*	5	0.5-1.5	0.3
Karbon	0.1	0.1	0.1
Metalik empüriteler	0.2	0.2	$>0,01$

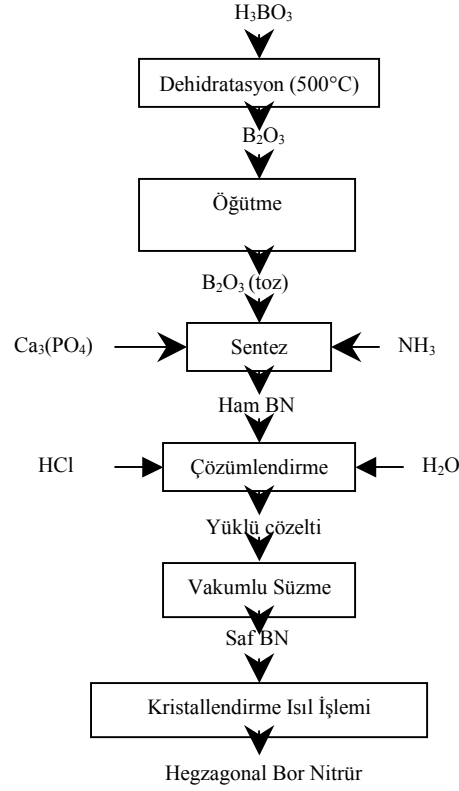
B_2O_3 'in oksijen içeriğini de göstermektedir.

Bor nitrür üretim miktarları hakkında kesin bir istatistiksel veri olmamakla birlikte Batı'daki üretimin 1993 yılı rakamlarına göre 220 ton dolayında olduğu tahmin edilmektedir. Bor nitrürün refrakterlik uygulamaları için fiyatı 70-80\$/kg ve seramik uygulamaları için 100-120\$/kg ve yüksek saflıkta ise 200-400\$/kg civarındadır [13].

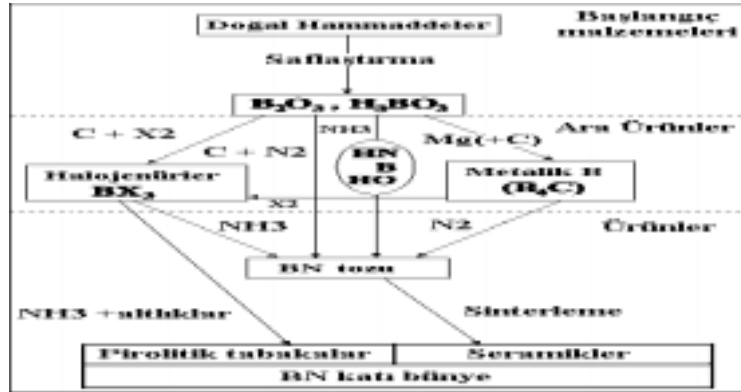
Şekil 2'de bor nitrür üretim yöntemleri genel bir şema üzerinde gösterilmiştir. Bu yöntemlerin çoğu, oksitli bir bor bileşiğinin amonyak gibi azot içeren bir bileşik ile nitrülenmesi, alkali metal oksit ve boratlarının veya bor oksidin karışımlarının mevcut olduğu ortamda, alkali veya toprak alkali borürlerinin silisyum ve/veya alüminyum veya bunların alaşımları ile azot atmosferinde $200-1200^\circ C$ sıcaklık aralığında reaksiyona sokulması, karbotermik redüksiyon, ($B_3N_3H_6$) borazinin basınçlı pirolizi vb gibi pahalı başlangıç malzemelerinin hazırlanmasına ihtiyaç gösteren yöntemlerdir [14].

2.2 Bor Nitrür Tozlarının Plazma Prosesi İle Üretilmesi

B-O-C-H-N sisteminin termodinamik açıdan incelenmesi sonucunda, bor oksidin (B_2O_3) bor



Şekil 1 Hegzagonal Bor Nitrürün Üretim Akım Şeması [3].

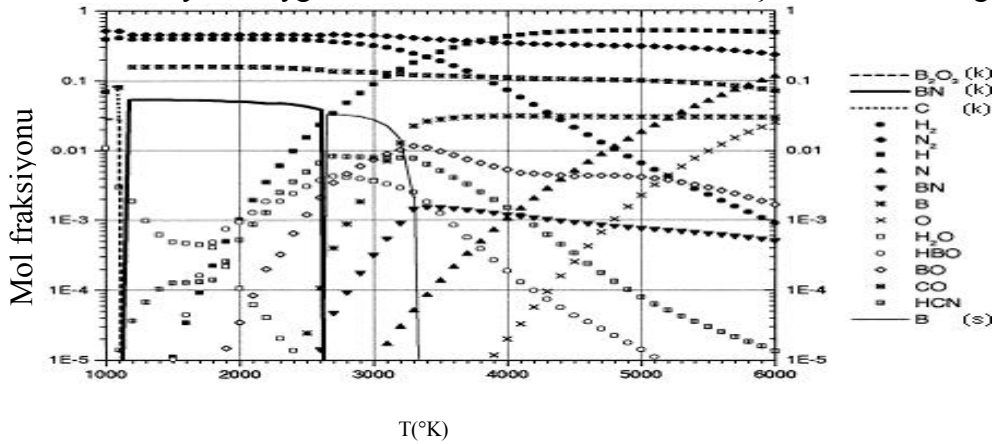


Şekil 2 Bor Nitrür Üretimine Ait Genel Akım Şeması [14].

nitür tozlarının üretimini teşvik ettiği ortaya çıkmıştır. Ancak özellikle amorf yapıda bor oksidin higroskopik olması nedeniyle, normal şartlar altında katı ve kuru B_2O_3 bulunmaz ve bu durumda bor nitür toz üretim prosesinde borik asit (H_3BO_3) kullanımı daha avantajlıdır. B-O-C-H-N sisteminde B_2O_3 (k), C (k), ve B (s) yoğun fazları mevcuttur. Saf bor nitür tozları BN (k), Şekil 3'de de gösterildiği gibi, geniş bir sıcaklık aralığında ($1200^\circ K < T < 2600^\circ K$) üretilebilmektedir. $2600-3300^\circ K$ sıcaklık aralığı, saf bor nitür üretimi arzu edildiğinde, B (s) damlacıklarının yoğunlaşmasının çin hızlıca geçilmelidir. Tüm diğer bileşenler gaz fazındadır [15].

Plazma yönteminde bor nitür tozları, iki aşamada üretilmektedir; ilk aşamada borik asit tozunun azot plazması içine püskürtülmesi sonucu buharlaştırılması ve ayrıştırılması işlemi sonucunda azot plazması kısmen soğumakta uygun B-O-H-N sistemini vermektedir. İkinci

aşamada B-O-H-N sistemine, soğutucu ve indirgeyici olarak, uygun miktarda metan püskürtülmektedir. Böylece uygun B-O-C-H-N sistemi ve elverişli sıcaklık aralığında



Şekil 3 B-O-C-H-N sisteminin denge durumunda ana bileşenler [15].

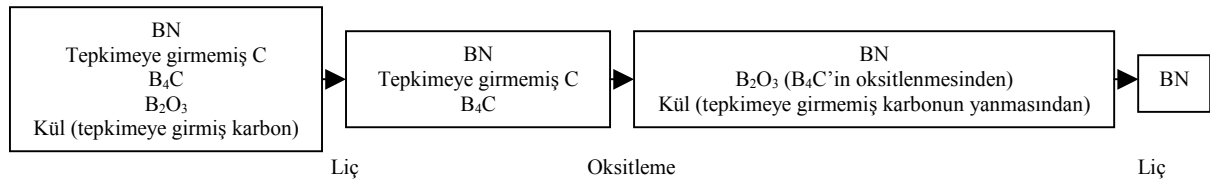
(1200°K < T < 2600°K) bor nitrür tozları üretilmektedir [15].

2.3 Bor Nitrür Tozlarının Karbotermik Redüksiyonu

Bor nitrür tozlarının bor oksidin karbotermik redüksiyonu sonucu üretilmesi, B₂O₃ ile aktive edilmiş karbon karışımlarının azot atmosferi altında 1500°C’de 120 dakika süre ile tutulması yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. (2) nolu tepkimeye göre azot gazı ortamında bor oksidin karbonla indirgenmesi bor nitrür oluşumunu sağlamaktadır [16].



Tepkime ürünleri Şekil 4’deki işlemler sonucunda külden ve tepkimeye girmemiş B₂O₃’den arındırıldıktan sonra saf BN tozu üretilmiştir. Bunun için çözümlendirme(liç)-oksitleme-çözümlendirme yöntemi kullanılmıştır [16].



Şekil 4 Karbotermik redüksiyon sonucunda oluşan üründen bor nitrürün saflaştırılması [16].

Bor nitrür oluşumunun tamamlanmadığı durumlarda B₄C ara ürün olarak bulunmaktadır. Sıvı B₂O₃ ve katı karbonun, bor nitrür oluşumu sırasında temas halinde bulunması şartı yoktur. HCl ile yapılan ilk çözümlendirme işlemi sonucunda kül ve B₂O₃ giderilmektedir, ikinci aşamada çözümlendirme ürünündeki karbon yakılmış ve B₄C, B₂O₃ halinde oksitlenmiştir. Bu aşama sonunda karbon veya B₄C kalmamalıdır. Son aşamada B₄C’in oksitlenmesi sonucu açığa çıkan kül ve B₂O₃, HCl ile çözümlendirme yoluyla giderilerek saf bor nitrür üretilmiştir [16].

3.Sonuçlar

Bor nitrür seramik tozlarının endüstriyel amaçlı üretiminde üç farklı sentez yöntemi mevcuttur. Borik asit, bor oksit, azot gazı ve üre gibi azotlu organik bileşikleri hammadde

olarak kullanarak h-BN tozu üretimi geleneksel endüstriyel üretimlere göre daha avantajlıdır. Bu yöntem, BN bileşiği içerisinde alkali veya P gibi kalıntı empürütelerin kalmasını önleyecek bileşenler içermektedir ve saflığı çok yüksek hammaddeler kullanılmaktadır. Bu nedenle, nitrürleme ve kristalizasyon aşamaları arasında öğütme, yıkama ve kurutma adımlarına gerek yoktur ve bu durum, üretim prosesini basitleştirmekte ve kısaltmaktadır. Ayrıca, bu yöntem ile yüksek saflıkta toz üretimi mümkündür [10-12].

Hegzagonal bor nitrür tozlarının ticari üretimi dışında plazma yöntemi ile üretim de mümkündür. Plazma prosesinde, çok ince tane boyutuna sahip hegzagonal bor nitrür tozları, borik asidin azot plazması altında ayrıştırılmasını takiben soğuk metan veya propan-bütan gazı ile soğutulması yöntemiyle üretilmektedir [15].

Bor nitrür tozlarının karbotermik redüksiyonu, saf hegzagonal bor nitrür tozu üretiminde diğer bir yöntemdir. Bu yöntemde, bor nitrür tozlarının bor oksidin karbotermik redüksiyonu sonucu üretilmesi, B₂O₃ ile aktifleştirilmiş karbon karışımlarının azot atmosferi altında 1500°C'de 120 dakika süre ile tutulması sonucu başarıyla gerçekleştirilmektedir [16].

Kaynaklar

- [1] **Weimer, A.W.**, 1997. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman and Hall, London,.
- [2] **Pekin, Ş.**, 1992. Hegzagonal Bor Nitrür Sentezinde Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Aşamalar ve Turbostratik-Hegzagonal Yapı Geçişi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Alkoy, S.**, 1994. Turbostratik Bor Nitrürün Kristalizasyon Davranışı ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Lelonis, D.A., Tereshko, J.W. and Andersen, C.M.**, 2001. Boron Nitride Powder-High Performance Alternative for Solid Lubrication, Adv. Cer. Corp., OH.
- [5] **Niedenzu, K. and Dawson, J.W.**, 1965. Boron-Nitrogen Compounds, p.147-153, Academic Press Inc., NY.
- [6] **Kempfer, L.**, 1990. The Many Faces of Boron Nitride, *Mat. Eng.*, **107**, 41-44.
- [7] **Kalafatoğlu, E.**, 1987. Bor Nitrür Literatür Taraması, *TÜBİTAK-MAM Raporu 87/6*, Kocaeli.
- [8] **Stock, A.**, 1933. Hydrides of Boron and Silicon, p.58, Cornell University Press, NY.
- [9] **Stock, A. and Pohland, E.**, 1926. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **59**, 2215.
- [10] **Lipp, A., Schwetz, K.A. and Hunold, K.**, 1989. Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Application, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 3-9.
- [11] **Johnson, D.W.**, 1980. Non-conventional Powder Preparation Techniques, *ACERS Bulletin*, **60**, 221-224.
- [12] **Funahashi, T., Koitabashi, T., Uchimura, R., Koshida, T., Yoshida, A. and Ogasawara, T.**, 1992. Development and Application of High-Purity Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Powder, *Kawasaki Steel Giho*, **24**, 135-141.
- [13] **Rudolph, S.**, 1994. Boron Nitride, *American Ceramic Society Bulletin*, **73**, 89-90.
- [14] **Hubacek, M. and Ueki, M.**, 1996. Chemical Reactions in Hexagonal Boron Nitride System, *J. Solid State Chem.*, **123**, 215-222.
- [15] **Kostic, Z.G., Stefanovic, P.L., Pavlovic, P.B., Cvetinovic, D.B. and Sikmanovic, S.D.**, 2000. Optimal plasma process routes for boron nitride (BN) powder production from boric acid (H₃BO₃), *Ceramics International*, **26**, 165-170.
- [16] **Aydoğdu, A. and Sevinç, N.**, 2003. Carbothermic formation of boron nitride, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 3153-3161.

