

Bor Nitrür Üretimi

Production of Boron Nitride

Ö.F. Emrulloğlu & C.B. Emrulloğlu

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Afyon

S. Günaydın

ÖZET : Bor nitrür iyi kimyasal, elektriki ve termal özelliklere sahip olan beyaz renkli bir bileşiktir. Bor nitrürün kristal yapısı karbonunkine benzer. Bu nedenle bor nitrür beyaz karbon ya da beyaz grafit olarak diye de adlandırılır. Bor nitrür, farklı bor içeren bileşikler ve indirgeyici katkılar kullanılarak farklı üretim yöntemleri ile üretilebilir. Bor nitrür genellikle borik asit ya da bor oksit in karbon ve azot gazı veya organik karbon ve azot taşıyıcılarla reaksiyonu sonucu üretilir. Bu çalışmada tüp fırında karbotermik yöntemle laboratuvar ölçeğinde bor nitrür tozu üretimi ve karakterizasyonu anlatılmıştır. Laboratuvar çalışması; malzemenin karakterizasyonu, kuru preste şekillendirme, tüp fırında karbotermik reaksiyon ve ürünün XRD tekniği ile analizinden oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır; birinci aşamada karbon ve değişen oranlarda bor oksit içeren karışımlar kuru presleme tekniği ile şekillendirilmiştir. Borik asit karışıma eklenmeden önce bor oksite dönüştürmek amacı ile kalsinasyona tabi tutulmuştur. İkinci aşamada; şekillendirilmiş ürünler azot gazı atmosferinde, 2 saat süre ile 1400°C ve 1500°C lere reaksiyona tabi tutulmuşlardır.. Üçüncü aşamada reaksiyona tabi tutulmuş numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. Bor nitrür üretiminde etkisini görmek amacı ile karışımların bor oksit miktarları ve reaksiyon sıcaklığı değiştirilmiştir.

ABSTRACT : Boron nitride (BN) is a white compound which has good chemical, electrical and thermal properties . Crystalline structure of boron nitride is similar to carbon. Therefore it is also called as white carbon or white graphite. It is possible to produce boron nitride by means of different production method using different boron containing compounds and reducing agents. Boron nitride is usually produced by the reaction of boric acid or boron oxide with carbon and nitrogen gas or organic carbon and nitrogen carriers. This study describes the procedures and results of a laboratory scale production of boron nitride powder using carbothermic method in the tube furnace. The laboratory work essentially consist of characterization of the materials, shaping by dry pressing, carbothermic reaction in die tube furnace and characterization of the products, by means of XRD. Experimental studies consist of three steps; In the first step the mixtures containing carbon and different proportions of boron oxide was shaped using dry press. Boric acid was calcinated for transformation to boron oxide before addition to the mixtures. In the second step, shaped samples was reacted in the nitrogen atmosphere for two hours at the increasing temperatures from 1400C to 1500°C. In the third step; XRD analysis were applied to the sintered samples. Boron oxide amount of the mixtures and the reaction temperatures was changed to observe the effect on the boron nitride production.

1. GİRİŞ

Ülkemiz dünya bor rezervinin % 60 'ma sahiptir. Bor cevherleri ve kimyasallarından üretilen çok sayıdaki bor bileşikleri çok yüksek katma değere sahiptir, tleri teknoloji seramikleri içerisinde bor esaslı seramiklerin stratejik önemi büyüktür.

Örneğin BN, TiB₂, B₄C, CaB₆ gibi malzemeler endüstride teknik uygulamaları olan ileri teknoloji malzemelerinin bazılarıdır (Tekin, 1990, Şekerci, 2000, Üstün, 2002). Günümüzün ileri teknoloji malzemelerinin çoğunda bu bileşikler kullanılmakta ve maliyetinin 10-20 katma satılmaktadır, ülkemizde de bu ürünlerin bazıları

çeşitli kesme ve aşındırma malzemeleri olarak çok yüksek fiyatlarla ithal edilmektedir. Bu açıklanan dört bor bileşiğinin üretimi üzerine Afyon Kocatepe Üniversitesi Afyon Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü Teknoloji Geliştirme Merkezinde DPT destekli ve diğer projeler kapsamında yoğun olarak çalışılmış ve bu bileşikler üretilmiştir (Günaydın, 2002 ve Emnillohoğlu, 2002).

Bor nitür iyi kimyasal, elektriki ve termal özelliklere sahip olan beyaz renkli bir bileşiktir. Bor nitirun kristal yapısı karbonunkine benzer (Ceramic Industry 1996). Bu nedenle bor nitür beyaz karbon ya da beyaz grafit olarak diye de adlandırılır. Bor nitür, farklı bor içeren bileşikler ve indirgeyici katkılar kullanılarak farklı üretim yöntemleri ile üretilebilir. Bor nitür genellikle borik asit ya da bor oksit, karbon ve azot gazı veya organik karbon ve azot taşıyıcılarla reaksiyonu sonucu üretilir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Deneysel Programı

Deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır; Birinci aşamada karbon ve değişen oranlarda bor oksit içeren karışımlar kuru presleme tekniği ile şekillendirilmiştir. Borik asit karışıma eklenmeden önce bor oksite dönüştürmek amacı ile kalsinasyona tabi tutulmuştur, ikinci aşamada; şekillendirilmiş ürünler azot gazı atmosferinde, 2 saat süre ile 1400°C ve 1500°C lerde reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Hammadde olarak değişik oranlarda bor oksit ve karbon içeren karışımlar kullanılmıştır. Borik asit kullanılmadan önce kalsinasyon işlemine tabi tutularak bor oksite dönüştürülmüştür. Üçüncü aşamada reaksiyona tabi tutulmuş numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. Bor nitür üretiminde etkisini görmek amacı ile karışımların bor oksit miktarları ve reaksiyon sıcaklığı değiştirilmiştir

2.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Borik Asit : Bu çalışmada kullanılan borik asit Etibank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından satın alınmıştır. Kullanılan bonk asilin kimyasal analizi Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Bonk asitü kimyasal analizi

Bileşen	%
B ₂ O ₃	56.25 (min)
SO ₄	3000 ppm (max)
Cl	50 ppm (max)
Fe	100 ppm (max)

Petkara Karbon Siyahı : Bu çalışmada oksijen alıcı olarak kullanılan Petkara PEF-N 550 kodlu karbon siyahı Yanmca (Kocaeli) Petkim Petrokimya Holding A.Ş.'den alınmıştır.

Polimil Alkol (PVA) : Merck marka PVA kullanılmıştır. % 1'lik çözelti hazırlanmış ve tozlara şekillendirme öncesi ağırlıkça % 10 oranında katılmıştır.

Azot Gazı : Azot gazı 45 kg/hk tüpler içerisinde Afyon piyasasından temin edilmiştir

2.3. Kullanılan Cihazlar

Kuyu fırın . Borik asitin kalsinasyonu işleminde kullanılmış olup AKÜ imkanları ile yapılmış, yaklaşık 50 lt iç hacimli, max. 1300°C 'ye çıkabilen elektrikli bir fırındır.

Tek Etkili Hidrolik Pres : Hidrolik marka max 5 ton kapasiteli bir prestir

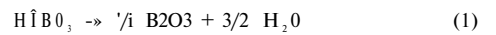
Tüp Fırın Protherm marka, yerli yapımı, max 1500°C 'ye çıkabilen, tüp çapı 50 mm olan kontrol atmosferli elektrikle ısıtılan SiC rezistanslı bir fırındır.

X-Isinlar Diffraktometresi Shimadzu marka XRD 6000 Model Japon yapımı bir diffraktometredir.

2.4. Deneysel Numunelerin Hazırlanması :

2.4.1. Borik Asit Kalsinasyonu

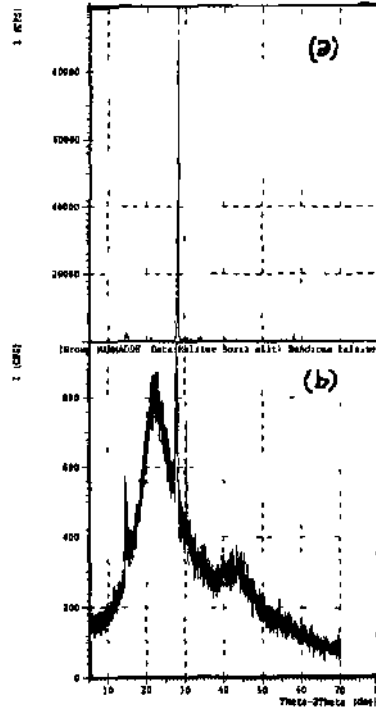
Borik asit aşağıdaki reaksiyona göre kalsinasyona tabi tutulmuştur.



Termodinamik hesaplamalara göre borik asitin normal kalsinasyon sıcaklığı 369°C olarak bulunur. Bu çalışmada ilk önce 650°C sıcaklıkta kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Borik asitin ve kalsine borik asitin XRD patemleri Şekil 1 'de verilmiştir. Fakat bu sıcaklıkta bor oksite dönüşümün tamamen gerçekleşmemesi üzerine kalsinasyon işlemi 900°C 'de gerçekleştirilmiştir. İçerisine toz halinde borik asit konulmuş metalden yapılmış pota, kuyu finn içerisine yerleştirilmiştir Fırın sıcaklığı önce 110°C 'ye çıkarılmış, bu sıcaklıkta 4 saat bekletildikten sonra firm sıcaklığı 400°C'ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklığa çıkış sırasında yoğun halde beyaz dumanlar çıkmıştır. Bu işlem sırasında köpürmeler de meydana gelmiş, bunları

gidermek ve taşmayı önlemek için zaman zaman fırın kapağı açılarak karışım metal çubuk ile karıştırılmıştır. 400°C de 1 saat bekletildikten sonra fırın sıcaklığı 900°C 'ye ayarlanmıştır. Bu sıcaklıkta da 1 saat bekletildikten sonra fırın kapatılmış ve karışım fırından çıkılarak henüz katılaşma olmadan metal bir plaka üzerine dökülmüştür. Camı yapıda bor oksit oluşmuştur.

File Name : HAMMADE\Borik asit
 Sample Name : Bandırma
 Date & Time : 10-16-01 08:48:31
 Condition
 X-ray Tube : Cu(1.54060 Å) Volt
 Scan Range : 5.0000 <-> 80.0000 d
 Count Time : 0.60 sec Slit DS



Şekil 1 Borik Asit (a) ve Kalsine Borik Aşırın (b) XRD Patterleri

2.4.2 Bileşim Hazırlama

Kalsinasyon sonucu elde edilen camı yapıdaki bor oksit ön kırma işleminden sonra jet değirmende alumina bilya kullanılarak 1.5 saat süre ile kuru

olarak öğütülmüştür. Öğütülen tozlar 297 mikronluk elekten elenmiştir. öğütme sonrası elde edilen bor oksit değişik oranlarda PEF N-550 kodlu karbon siyahı ile belirtilen reçete oranlarında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi yine jet değirmende, kuru olarak ve alumina bilye kullanılarak 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada karbon miktarı sabit tutulmuş, bor oksit miktarı aşağıda açıklandığı gibi değiştirilmiştir.

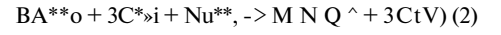
1 reçete	1 mol B ₂ O ₃ + 3 mol C
2 reçete	2 mol B ₂ O ₃ + 3 mol C
3 reçete	3 mol B ₂ O ₃ + 3 mol C

2.4.3. Şekillendirme

Şekillendirme işlemi kuru presleme tekniği ile ve her karışımdan 5 'er adet olacak şekilde yapılmıştır. Bağlayıcı olarak PVA kullanılmıştır. Şekillendirme ancak 10 bar basınçla gerçekleştirilebilmiştir. Numunelerin şekillendirilmesinde 2.5 cm çaplı silindirik kalıp kullanılmış olup bu kalıpta 2.5 cm çapında, 2 cm yüksekliğinde silindirik numuneler üretilmiştir.

2.4.4. Sinterleme

Sinterleme sırasında bor oksit ile karbon ve azot gazları arasında aşağıda verilen reaksiyon gerçekleşmektedir.



Bu reaksiyonun standart Gibbs enerji değişimi şöyledir.

$$\Delta G = 382.400 - 297.7 T \text{ (Joule)}$$

Buradan yukarıda görülen reaksiyonun 1 atmosfer azot gazı basıncı altında 1012°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşebileceği hesaplanabilir (Günaydın, 2002).

Tabletler halinde şekillendirilen numunelerin her birisinden iki adet alınarak AKÜ Seramik Mühendisliği Bölümünde slip döküm tekniği ile üretilmiş yan çapı 4 cm, çapında 13 cm uzunluğu zirkonya ile toklaştırılmış müllit kayıklar içerisinde sinterlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığı olarak 1400 ve 1500 °C seçilmiştir. Fırın ısıtma hızı 10 °C/dak. olarak ayarlanmıştır. Çıkan sıcaklıkta 2 saat süre ile

beklenmiş, daha sonra fırın kapatılarak soğumaya bırakılmıştır.

2.4.5 Karbon Uzaklaştırma

Azot atmosfer indirgen bir atmosfer olduğu için bünyede reaksiyona girmeyen fazla karbon yanmadan kalmaktadır. Bu nedenle sinterlenmiş numuneler reaksiyona girmeden kalan fazla karbonu uzaklaştırmak için 700 °C 'de normal atmosferli fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Numuneler fırına konmadan önce havanda öğütülmüş ondan sonra her birisi ayrı kayıkta olacak şekilde karbon giderme işlemine tabi tutulmuştur. Numuneler 700 °C de iki saat bekletilmiştir.

2.4.6. Asitle Yıkama

Karbon giderme işlemi yapılan ürünler HCl asit ile yıkanır. Ash ile yıkama, elde edilen tozlardaki yabancı maddeleri, serbest karbonu ve bor oksiti uzaklaştırmak amacı ile yapılır.

2.4.7. Deney Numunelerinin Karakterizasyonu

Sinterlenen numunelerin incelenmesinde XRD tekniği kullanılmıştır..

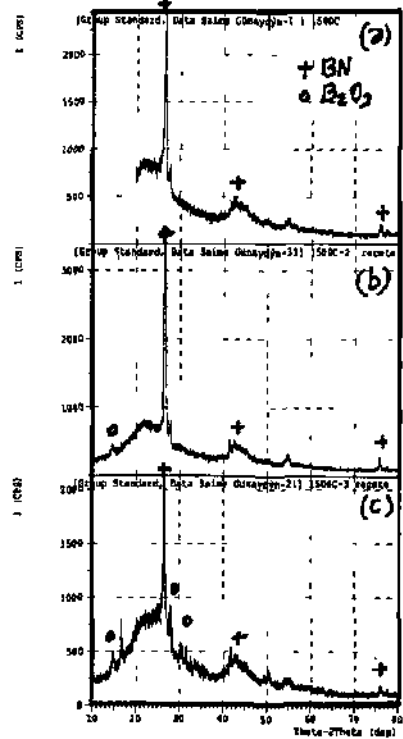
3. DENEY SONUÇLARININ İNCELENMESİ

Azot atmosferinde 1400 °C 'de sinterlenen birinci (a), ikinci (b) ve Üçüncü (c) reçetelerin XRD paternleri Şekil 2.'de, 1500 °C 'de sinterlenenlerin XRD paternleri de Şekil 3 'de sunulmuştur

3.1 1400°C 'de Sinterlenen Numunelerin İncelenmesi

Şekil 2a, 2b ve 2c'deki pikler incelendiğinde; her üç reçetede de bor nitrür oluşmadığı, Şekil 1b'deki piklere benzer pikler olduğu görülmektedir. Bu pikler camsı bor oksit ve borik asit pikleridir. Şekil 2a, 2b ve 2c'de, 28 = 28 civarında görünen pikin şiddeti birinci reçetede 1400 civarında iken, ikinci reçetede 1900 'e yükselmiş, üçüncü reçetede ise 800'e düşmüştür. 28 = 20-26 arasında görünen camsı faz incelendiğinde ise ikinci reçetede camsı faz miktarının birinci reçeteye göre azaldığı pikin kapladığı alandan ve boyundan anlaşılmaktadır.

File Name : Standard\Saime Gundayd
Sample Name : 1500C
Date & Time : 05-28-02 14:42:23
Condition
X-ray Tube : Cu(1.54060 Å) Volta
Scan Range : 20.0000 <-> 80.0000 d
Count Time : 0.60 sec Slit DS



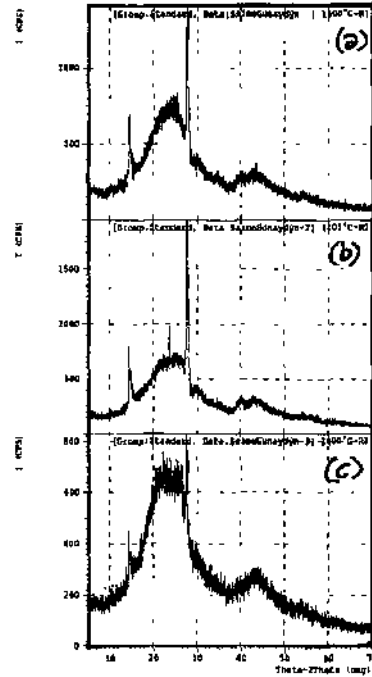
Şekil 2 1400 °C 'de Sinterlenen Birinci (a), İkinci (b) ve Üçüncü (c) Reçetelerin XRD Patenden

3.2. 1500 °C 'de Sinterlenen Numunelerin İncelenmesi

Şekil 3.a, b ve c deki pikler incelendiğinde; her üç reçetede de 26 = 26.75 açısında BN 'ün, 26 = 27.77 açısında ise B₂O₃ 'ün 100 'lük şiddetindeki pikler görülmektedir.

Şekil 3. a, b ve c 'de , 29 = 26.75 de görünen pikin şiddeti birinci reçetede 2800 civarında iken, ikinci reçetede 3500 'e yükselmiş, üçüncü reçetede ise 2200 'e düşmüştür. Bu sonuçlar 2. reçetede oluşan BN miktarının diğerlerine göre daha fazla olduğunu göstermektedir.

File Name : Standard\SaimeGünaydı
Sample Name : 1400°C-R1
Date & Time : 05-06-02 14:20:16
Condition
X-ray Tube : Cu(K α 1.54060 Å) Volta
Scan Range : 5.0000 <-> 70.0000 de
Count Time : 0.60 sec Slit DS



Şekil 3. 1500 °C'de Sinterlenen Birinci (a), İkinci (b) ve Üçüncü (c) Reçetelerin XRD Patentleri

4. SONUÇLAR

Bor nitrür üretiminde kullanılacak borik asitin kalsinasyonunda dikkat edilmesi gerektiği aksi halde köpürmeler nedeniyle taşmaların olacağı ve bunun da firma zarar vereceği anlaşılmıştır.

1400 °C sıcaklığın bor nitrür oluşumu için yeterli olmadığı, sıcaklığının 1500 °C 'ye çıkarılması gerektiği deney sonuçlarından anlaşılmaktadır.

Üç ayrı reçete ile yapılan çalışmalarda en iyi sonuçlar 2 mol B 2 O 3 + 3 mol C 'dan oluşan 2. reçetede alınmıştır.

Laboratuvar Ölçekte yapılan bu çalışma sonucunda ülkemiz hammaddeleri kullanılarak katma değeri çok yüksek olan ve sertlikte elmadan sonra gelen

bor nitrürün üretim şartları belirlenmiş ve optimize edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ceramic Industry (Jan. 1996), The Magazine for Refractories, Traditional & Advanced Ceramic Manufacturers, Volume 145 No. 1 page. 56
- Emrullahoğlu Ö.F. (Proje Yürütücüsü) (2002) "Etbank Bor Cevheri Arlıklarının Seramik Sanayinde Değerlendirilmesi ve İleri Teknoloji Malzemelerini Üretiminin Geliştirilmesi DPT Projesi (çalışma tamamlandı rapor hazırlanıyor, Proje No 98.K120550
- Günaydın S., Emrullahoğlu Ö. F* (Danışman). (2002) " Bor Nitrür Üretimi " Lisans Tezi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü. Afyon
- Şekerci Y., Emrullahoğlu Ö. F* (Danışman).(2002) " Kalsiyum Hegzaborür Üretimi " Lisans Tezi- Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Myon
- Tekin A., (1990) " İleri teknoloji Seramikleri ve Türkiye'deki Gelişmeler" 4 Uluslar arası Seramik Teknik Kongre, ve Sergisi Bildiriler Kitabı sh.317-319 . 10-14 Aralık Tüyap Ticaret Merkezi İstanbul
- Üstün R., Emrullahoğlu Ö. F* (Danışman).(2002) " Titanyum Dİborür Üretimi " Lisans Tezi. (devam ediyor) Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü Afyon