

Hegzagonal bor nitrürün açık atmosferde termal davranışları

Muhammed ÖZ*

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Gerede Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü

Received: 16.03.2015; Accepted: 30.03.2016

Özet. Bu çalışmada, O'Connor yöntemi ile sentezlenen hegzagonal bor nitrürün ısıl davranışları incelenmiştir. Bor nitrür kavramsal olarak karbon yapısına benzemekte fakat benzer karbon allotropundan daha yüksek sıcaklık değerlerine dayanmaktadır. Bor nitrür aynı zamanda yüksek sıcaklıktaki kararlı yapısından dolayı polimerlere ve diğer endüstriyel ürünlere katkı maddesi olarak eklenmektedir. Ortalama kristal boyutları birbirinden farklı (17, 27 ve 37 nm) bor nitrürlerin fiziksel özellikleri de farklı olacağı düşünülmektedir. Bu ürünlerin yüksek sıcaklık kararlılıkları termal gravimetrik analiz ile incelenmiş, açık atmosferde 1100 °C'ye kadar dayanabildiği gözlenmiştir. Bu ürünlerin 0-1100 °C aralığındaki kimyasal ve endüstriyel işlemlerde kullanılabilmesi anlaşılmıştır. 1100 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda hexagonal bor nitrür yapısının gaz ürünlere dönüşerek tamamen bozulduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hegzagonal Bor Nitrür, Termal Gravimetrik Analiz, Termal Bozunma

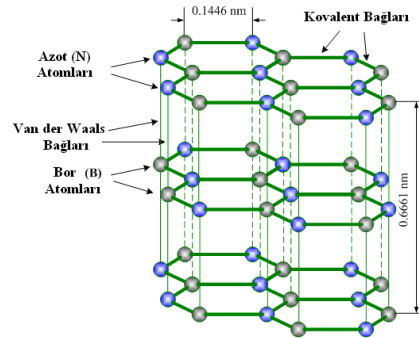
Thermal behavior of hexagonal boron nitride in the open atmosphere

Abstract. In this study, thermal behavior of hexagonal boron nitride which was synthesized by O'Conner method was determined. Boron nitride similar to the carbon structure however it was stable at the elevated temperature than the homologous carbon allotropes. Boron nitride is used as additive to the polymer and industrial products due to its stability at high temperatures. It is thought that physical properties of boron nitride are different with different kind of average crystal units (17, 27, and 37 nm). High temperature stability of these compounds investigated by thermal gravimetric analysis and it is found that they were stable until 1100 °C in open atmosphere. It is understood that these compounds could be used at a range of 0 to 1100 °C in chemical and industrial processes. Hexagonal boron nitride structure completely decomposed by convention to gaseous products above 1100 °C temperatures.

Keywords: Hexagonal Boron Nitride, Thermal Gravimetric Analysis, Thermal Decomposition

1. GİRİŞ

Bor nitrür, çok sayıdaki bor bileşiklerinden sentetik olarak üretilen ticari öneme sahip bir maddedir. İlk olarak 1842 yılında üretilmiştir [1]. Eşit sayıda bor ve nitrojen atomundan oluşan bor nitrürün molekül formülü BN'dir. Bor ve nitrojen atomları birbirine kovalent bağ ile bağlanmış olup, tabakalar arasında van der Waals kuvvetleri etkin bir moleküller arası etkileşim türüdür (Şekil 1).

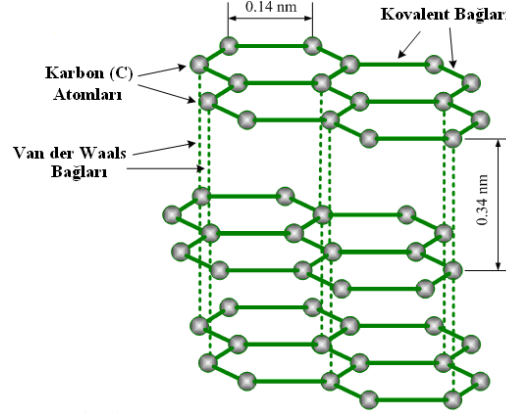


Şekil 1. Bor nitrürün tabakalı yapısı.

* Corresponding author. Email address: muhammedoz@ibu.edu.tr

ÖZ

BN aynı örgü yapıdaki karbon atomlarıyla izoelektroniktir ve bununla birlikte halkasal yapıdaki BN tabakalı yapı da içermektedir. Tabakalı yapı karbonun grafit allotropuna benzemektedir (Şekil 2) ve kristal birimini belirtilerek hegzagonal bor nitrür (h-BN) grafitik bor nitrür olarak adlandırılmaktadır. Grafit fiziksel olarak siyah renkte olmasına rağmen h-BN beyaz renklidir ve bu yüzden beyaz grafit olarak adlandırılmaktadır [2].



Şekil 2. Grafitin tabakalı yapısı.

h-BN kimyasal ve fiziksel özellikleri (ısı, elektriksel, mekanik) bakımından nitelikli bir bileşik olduğundan, birçok farklı alanda uygulanabilen bir maddedir (Çizelge 1). Malzeme ve seramik mühendisleri, h-BN'nin hem ısı iletken hem de elektriksel yalıtkan olmasından faydalanarak elektrik ve elektronik uygulamalarda değerlendirmişler [3].

h-BN görünüm olarak alüminaya benzeyen, zehirsiz, kaygan bir malzemedir. Seramik malzemeler içinde en düşük yoğunluğa sahip bir bileşiktir ve dokununca ipeksi dokunuş hissettirir. h-BN inert bir malzemedir, asitlerle ve bazik ortamda kimyasal tepkimeye girmez [2,4]. h-BN den üretilen parçalar çok kolay işlenebilir ve çok yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Isıl şoklara karşı kararlı oluşunun yanı sıra mükemmel elektrik yalıtkanlığı, bakır kadar iyi ısı iletkenliği ve UV ışınları yansıtma özelliği bulunmaktadır bunun yanında mükemmel yağlayıcılık özelliğine sahiptir [2]. h-BN boyalarda, diş çimentosunda, hareketli parçaların kayan bölümlerinde, sürekli dönen türbin şaftlarında kullanılmaktadır [2].

Hegzagonal bor nitrürün açık atmosferde termal davranışları

Çizelge 1. Hegzagonal bor nitrürün fiziksel özellikleri [2, 6, 7, 8]

Özellik	h-BN
Yoğunluk (g cm^{-3})	2,27
Termal İletkenlik, 25 °C ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0.627 $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ (a ve b ekseninde) 0.015 $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ (c ekseninde)
Dielektrik Sabiti	4,2
Erime Sıcaklığı (°C)	2700
Oksitlenme Sıcaklığı (°C)	980
Latis Sabiti (Å)	a=b=2,504 c=6,661
Elektrik Direnci ($\Omega \text{ cm}$)	$3,0 \times 10^7$ (a ve b ekseninde) $3,0 \times 10^9$ (c ekseninde)
B-N Arası Mesafe (Å)	1,446

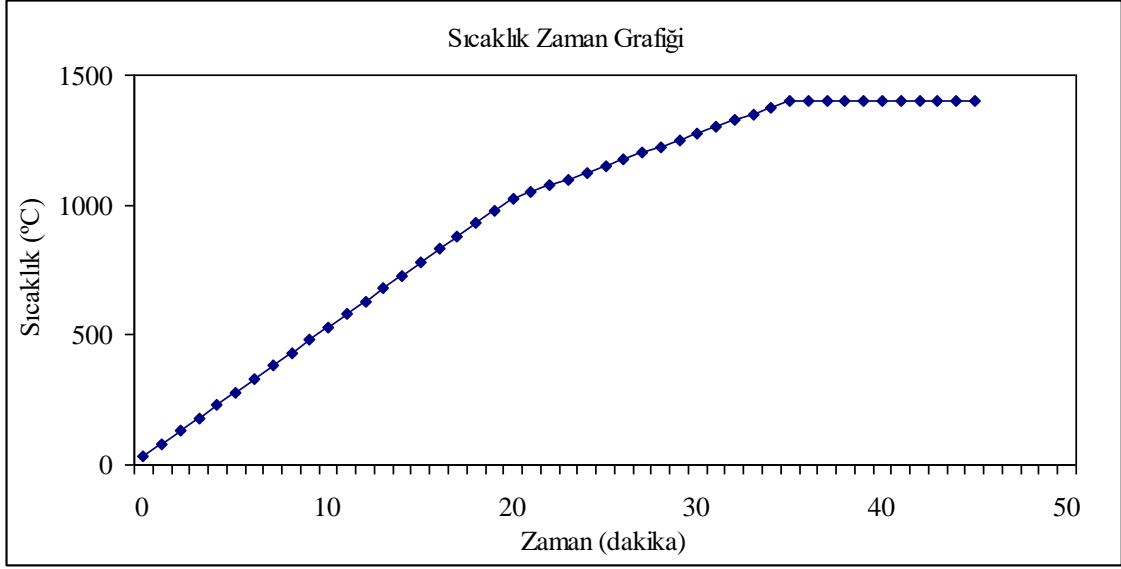
h-BN'nin katı hal sentez, kimyasal buhar biriktirme ve karbotermik gibi farklı üretim yöntemleri bilinmektedir. Ancak bu yöntemlerin en uygun şartlarda olanı O'Connor yöntemidir. Bu yöntemde bor nitrür; bor içeren bir bileşik ve üre karışımının yüksek sıcaklıklarda azot atmosferinde sentezinden oluşmaktadır [5].

Üretilen h-BN'nin tanecik yapısı X ışını kırınımı sonuçları kullanılarak Debye-Scherer, Williamson-Hall ve Warren-Averbach yöntemlerine göre belirlenmektedir. Bunlardan en kısa ve kolay olanı Debye-Scherer metodudur. Debye-Scherer metodunda tanecik büyüklüğü X ışını kırınımı sonuçlarındaki ana pikin özelliklerine göre hesaplanmaktadır. Bu değerler sadece ortalama bir değeri ifade etmekte olup kesin ölçek olarak kullanılmamaktadır [4].

Bu çalışmanın temelinde h-BN'nin normal atmosferde yüksek sıcaklığa ne derece dayandığını belirlemek yatmaktadır. Ortalama tanecik büyüklüğünün sıcaklık ile ilişkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Yüksek sıcaklıkta açık atmosferde de h-BN'nin kullanılabileceği belirlenmiştir..

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Farklı kristal boyutundaki hegzagonal bor nitrür numunelerinden 5-10 mg, Perkin Elmer STA 8000 marka Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazıyla 30-1400 °C aralığında ısıtılıp madde kayıpları belirlenmiştir. Uygulanan sıcaklık programı şekil 3 de verilmiştir. Numunelerin sıcaklığa bağlı miktarındaki artış veya kayıp yüzde olarak verilmiştir.



Şekil 3. Numunelere uygulanan sıcaklık programı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR

Bor kaynakları bakımından dünyanın en zengini (%70) olan ülkemizde, hegzagonal bor nitrür (h-BN) gibi sentetik ileri teknoloji ürünü bir maddenin üretilmesi ve sanayide kullanılması kaçınılmazdır. Bu bileşiğin ülkemizde üretildiği aşikâr olup ürünün gerçekten literatürde geçen ısıl işleme dayanıklılığı ve kaç derecedeki sıcaklıklardan etkilendiği, uygulanacağı alanlar bakımından büyük öneme sahiptir. Isıya ve darbeye karşı polimer maddelerde, kayganlaştırıcı olarak motor yağı ve kozmetik ürünlerinde kullanılan h-BN ısısal kararlılığı sayesinde uzun süre kullanılmaktadır.

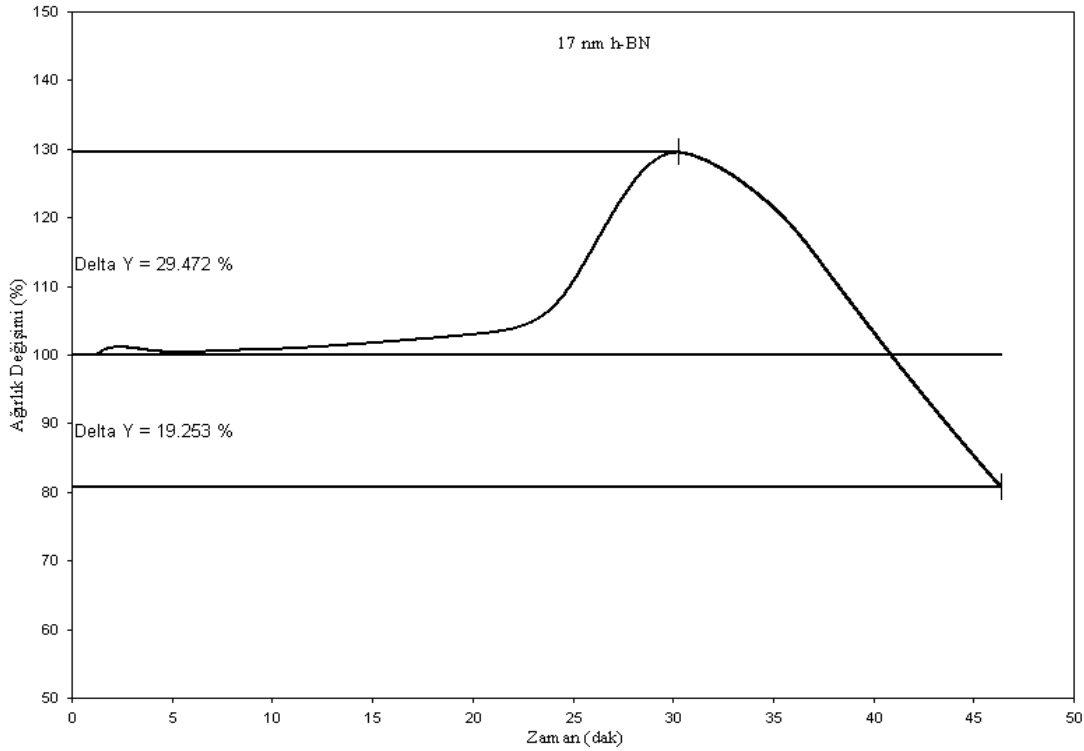
Bu çalışmada TGA cihazıyla ölçümlerde yüzde madde artışı ve kaybı belirlenmiştir. % madde artışı h-BN oksitlenme derecesini gösterirken % madde kaybı ise maddenin bozulma (parçalanma) miktarını vermektedir (Çizelge 2). Oksitlenme safhasında azot oksitler ve bor oksitler oluşmuş ve ısıyla birlikte azot oksitler buharlaşmaktadır. Her bor atomu için ise 3 oksijen atomu, her bir azot atomu için 2 ve daha fazla oksijen atomu h-BN ile etkileşmiştir. h-BN tabakalı yapıda ve grafitte benzediği için oksitlenme tabaka uçlarından gerçekleşmesi muhtemeldir. Bu da 37 nm parçacık boyutuna sahip h-BN'de % 26'luk oksitlenme gerçekleşirken 17 ve 27 nm ortalama tanecik büyüklüğüne sahip h-BN'de yaklaşık % 30'luk bir oksitlenme oluşumunu açıklar.

Hegzagonal bor nitrürün açık atmosferde termal davranışları

Çizelge 2. Tanecik büyüklüğü ile diğer ölçüler parametrelerin karşılaştırılması.

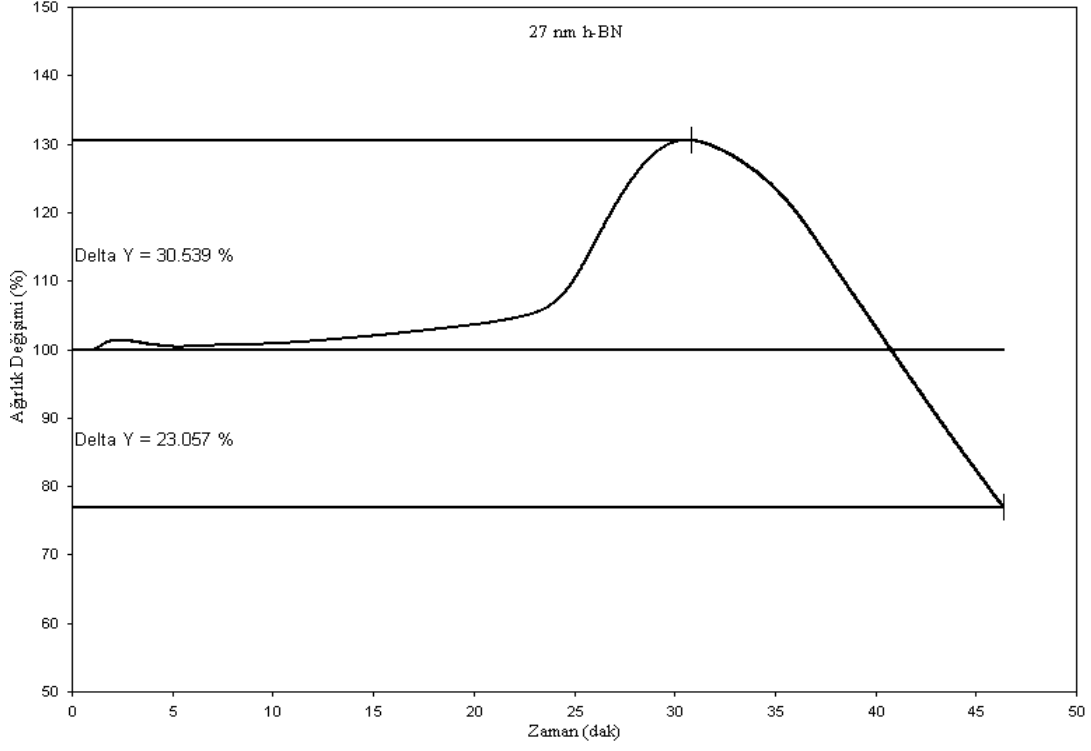
Tanecik Büyüklüğü (nm)	Oksitlenme yüzdesi (%)	Madde kaybı (%)	Pik sıcaklık (°C)
17	29,4	19,2	1135
27	30,5	23,1	1137
37	25,9	32,5	1204

h-BN'nin yüksek sıcaklıkta bozulmadan dayanma süresi de ayrı bir öneme sahiptir. Bu maddenin uzun vadeli kullanımının uygun olup olmadığını gösterir. 37 nm ortalama tanecik büyüklüğüne sahip h-BN yüksek sıcaklıkta daha uzun süre kalarak tanecik büyüklüğünün önemini göstermiştir. Tanecik büyüklüğünün artmasıyla da h-BN'nin madde kaybı artmaktadır. Madde kaybındaki bu artış h-BN'nin oksitlenebilirliği ile ters orantılı olup, verilen ısının bir bölümünün maddenin yapısının parçalanmasında kullanıldığını göstermektedir. Ayrıca tepe noktasındaki sıcaklık değerinin fazla olması da bu madde kaybını arttıran sebeplerden biri olabilir (Şekil 7).

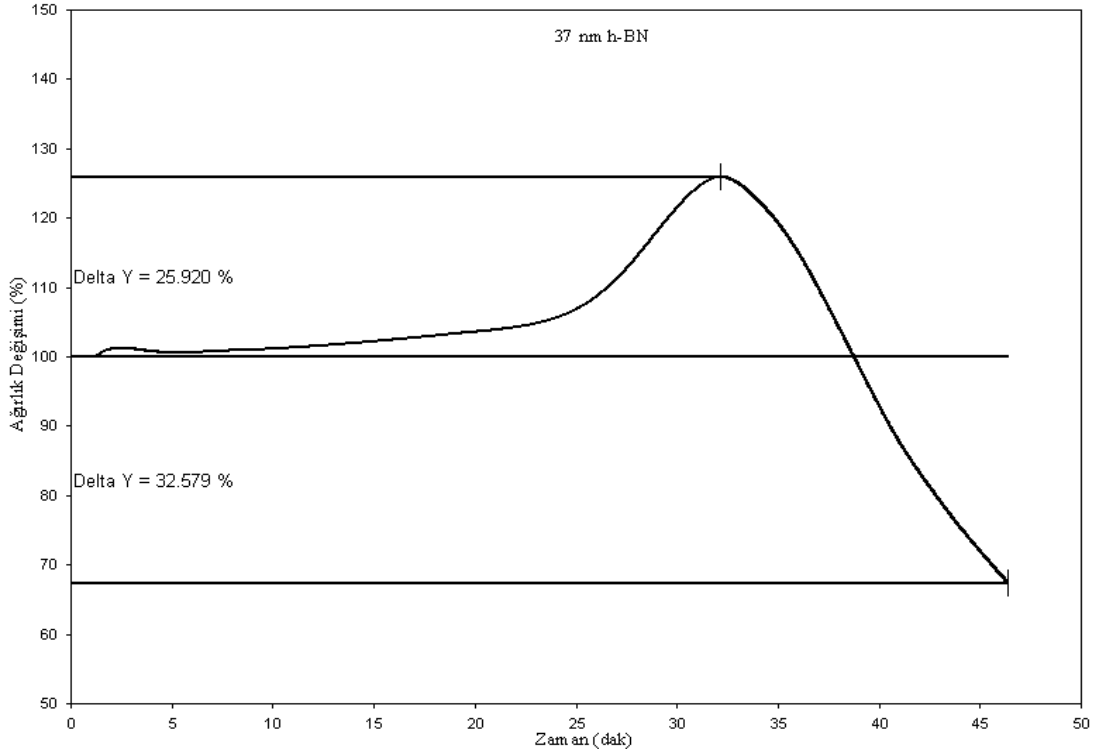


Şekil 4. 17 nm tanecik büyüklüğüne sahip h-BN'nin termogramı.

ÖZ

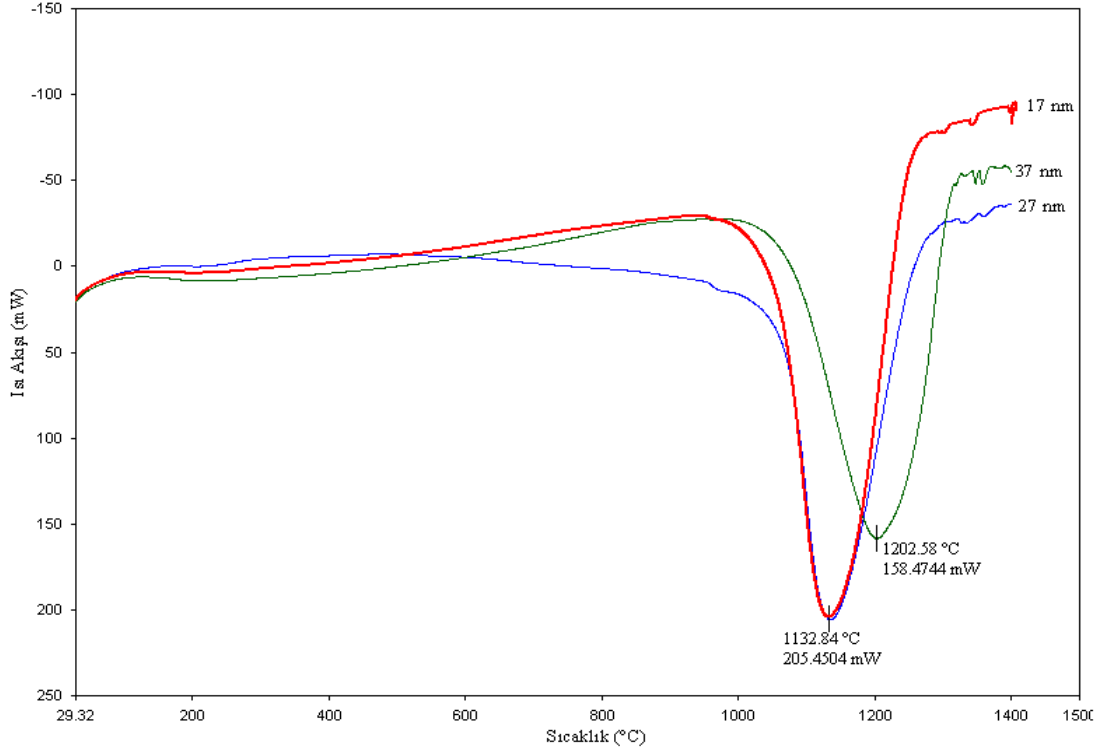


Şekil 5. 27 nm tanecek büyüklüğüne sahip h-BN'nin termogramı.



Şekil 6. 37 nm tanecek büyüklüğüne sahip h-BN'nin termogramı.

Hegzagonal bor nitrürün açık atmosferde termal davranışları



Şekil 7. 17-27-37 nm tanecik büyüklüğüne sahip hegzagonal bor nitrürlerde ısı akışı grafiği.

Deneyisel bulgular aşağıda verilmiştir.

- O'Connor yöntemiyle sentezlenen h-BN, açık atmosferde ortalama 1100 °C sıcaklığa dayanmaktadır. Bu sıcaklık normalde öngörülen sıcaklığın 120 °C üzerindedir.
- % oksitlenme 37 nm'den küçük ortalama parçacık boyutuna sahip h-BN'de yüksek olmakta iken 37 nm'den büyük boyuttaki h-BN'de küçük olmaktadır.
- % kayıp parçalanmanın fazla olduğu 37 nm tanecik büyüklüğüne sahip h-BN'nin tepe sıcaklık değeri yaklaşık 1200 °C'dir. Bu sıcaklıkta da madde kaybı fazla olmaktadır.
- h-BN'nin ortalama kristal boyutu büyüdükçe sıcaklığa dayanımı artmaktadır.
- Bu yöntem kullanılarak elde edilen h-BN numuneleri 1100 °C'ye kadarki sıcaklıklarda endüstriyel ürünlerde katkı olarak veya kendisi birincil ürün olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Balmain, W. H., "Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen", J. Prakt. Chem. 27: 422- 430,1842.
- [2] Haubner, R., Wilhelm, M., Weissenbacher, R., and Lux, B., "Boron Nitrides- Properties, Synthesis and Applications". In: Jansen, M. (ed). High Performance Non- Oxide Ceramics II. 15. Springer Verlag, Berlin, 2002.
- [3] Weimer, A.W., "Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing", Chapman and Hall, London, 1997.

- [4] Öz M., “Synthesis of Hexagonal Boron Nitride in the Existence of Fluxing Agents”, Doktora Tezi, Kimya Bölümü, Haziran, 114 s, Bolu, 2013.
- [5] O’Connor, T. E. “Synthesis of Boron Nitride”. Journal of American Chemical Society 84: 1753–1754, 1962.
- [6] Mirkarimi P.B., McCarty K.F., Meldin D.L., “Review of advances in cubic boron nitride film synthesis.” Materials Science and Engineering, R21, 47-100, 1997.
- [7] Bello I., Chong Y.M., Leung K.M., Chan C.Y., Ma K.L., Zhang W.J., Lee S.T., Layyous A., “Cubic boron nitride films for industrial applications.” Diamond and Related Materials, 14, 1784-1790, 2005.
- [8] Pierson H.O., “Boron Nitride Composites by Chemical Vapor Deposition.” J. Compos. Mater. 9: 228-240, 1975.