

سنتز پودر نیتريدبور به روش کربوترمال با استفاده از رزین فنولیک و کربن بلک و بررسی تاثیر افزودنی کربنات کلسیم

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهري مشهدی^{۱*}، امير صدری قويدل^۲

^۱ استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران

* me_mashadi@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۶ شهریور ۱۳۹۸

پذیرش: ۱ تیر ۱۳۹۹

کلید واژه:

نیتريدبور هگزاگونال؛ سنتز پودر سرامیکی؛ احیای کربوترمال.

چکیده:

تاثیر افزودنی کربنات کلسیم بر تشکیل کربوترمال نیتريدبور هگزاگونال (h-BN) مورد بررسی قرار گرفت. مخلوط اکسیدبور و کربن بلک، و همچنین مخلوط اکسیدبور و رزین فنولیک، شامل ۲ درصد وزنی افزودنی کربنات کلسیم در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. فازهای تشکیل شده در محصولات با آنالیز الگو پراش اشعه ایکس (XRD) و میزان نیتريدبور تشکیل شده نیز با آنالیز شیمیایی مشخص شدند. اندازه ذرات و مورفولوژی پودر (h-BN) تشکیل شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. مشخص گردید استفاده از رزین به جای کربن بلک به عنوان احیا کننده اکسیدبور، باعث افزایش میزان نیتريدبور تشکیل شده و همچنین کاهش اندازه ذرات نیتريدبور می‌شود. افزودن کربنات کلسیم نیز باعث افزایش حدوداً ۲۵ درصدی مقدار نیتريدبور تشکیل شده می‌شود. اندازه ذرات میانگین با احیا کننده کربن بلک در حدود ۲۵۰-۳۰۰ نانومتر بود. و از طرفی اندازه ذرات میانگین با احیا کننده رزین در حدود ۱۷۰-۹۰ نانومتر است. در این مقاله میزان اکسیدبور نیز متغیر بود که با افزایش آن، میزان نیتريدبور تولید شده نیز افزایش می‌یابد و سپس تقریباً ثابت می‌ماند.

۱- مقدمه

نیتريد بور ماده‌ای کاملاً مصنوعی و ساخته‌ی دست بشر است و می‌تواند در ساختارهای مختلف مانند هگزاگونال و مکعبی وجود داشته باشد. نیتريدبور هگزاگونال^۱ (h-BN) شبیه

گرافیت ویژگی‌های شگفت‌انگیزی مانند روانسازی، دیرگدازی، عایق الکتریکی و پایه کاتالیستی دارد. از پودر نیتريدبور هگزاگونال در قالب ریخته‌گری به عنوان یک روانساز دما بالا و یا حتی در لوازم آرایشی استفاده می‌شود [۱].

^۱ hexagonal

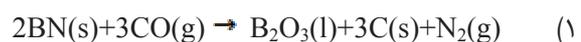


مطالعات انجام شده بر روی سازوکار تشکیل کربوترمیک نیتريدبور هگزاگونال نشان می‌دهد که واکنش (۱) از طریق واکنش‌های میانی انجام می‌گیرد. بارتینسکایا و همکارانش [۱۰] نتیجه گرفتند که ابتدا اکسیدبور به وسیله کربن به بور کاهش پیدا می‌کند و سپس بور با نیتروژن واکنش می‌دهد و نیتريدبور تشکیل می‌شود. آیدوق و همکارانش [۱۱] پیشنهاد کرد که تشکیل h-BN در دو مرحله اتفاق می‌افتد. در ابتدا با واکنش اکسیدبور و کربن، کاربیدبور تشکیل می‌شود و سپس در واکنش کاربیدبور، اکسیدبور و نیتروژن h-BN تشکیل می‌گردد. نقش کاربیدبور در تشکیل h-BN توسط چامرلو و همکارانش [۱۲] مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌گیری شد که کاربیدبور ترکیب میانی ضروری نیست و در مناطقی تشکیل می‌شود که فشار نیتروژن پایین است. برخی افزودنی‌ها بر تشکیل نیتريدبور هگزاگونال موثرند. بارتینسکایا و همکارانش [۱۳-۱۴] نتیجه گرفتند افزودن Li_2CO_3 و LiOH در $\text{B}_2\text{O}_3\text{-C}$ تحت گاز نیتروژن مقدار بلورینگی نیتريدبور هگزاگونال را زیاد می‌کند و همچنین پیشنهاد کردند که h-BN از ذوب بورات لیتیوم حاصل می‌شود. همچنین محققانی به طور جداگانه اثر افزودنی کربنات باریم و اکسید منیزیم [۱۵]، کربنات کلسیم [۱۷-۱۶]، کربنات سدیم [۱۸] و کربنات پتاسیم [۱۹] را به مخلوط $\text{B}_2\text{O}_3\text{-C}$ تحت گاز نیتروژن مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که این افزودنی‌ها باعث افزایش اندازه ذرات نیتريدبور هگزاگونال می‌شود و همچنین مقدار h-BN تولید شده افزایش می‌یابد و میزان کاربیدبور کاهش می‌یابد. به دلیل توسعه کاربرد h-BN، روش‌های تولید ارزان و کم‌دما در حال توسعه هستند.

پودر نیتريدبور هگزاگونال را می‌توان با هات پرس^۱ شکل داد و به عنوان یک قالب یا بوته برای نگهداری مذاب فلزات و عایق الکتریکی استفاده کرد [۲-۳]. مصرف h-BN در دهه های اخیر به دلیل خواص منحصر به فرد آن و استفاده در مواد کامپوزیتی افزایش یافته است. این ماده باعث کاهش ضریب انبساط حرارتی و ضریب اصطکاک می‌شود و هدایت حرارتی را افزایش می‌دهد. از h-BN به دلیل بهبود شوک حرارتی و ماشین کاری به طور گسترده در کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده می‌کنند [۴-۵].

در حال حاضر سه روش اصلی برای سنتز نیتريد بور وجود دارد: پرس گرم، PIP^2 و رسوب بخار شیمیایی [۶-۹]. نیتريد بور به دلیل ذات کوالانسی آن و نیاز به دمای ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد برای زینتر و بطبع مصرف انرژی بالا سنتز سخت و گران قیمتی دارد [۸]. با PIP نیتريد بور حاصل خلوص بالا و ساختار همگنی دارد در دما پایین و بدون افزودنی قابل انجام است اگرچه معایبی مانند هزینه بسیار بالا و دستگاه‌های پیچیده دارد [۷]. نیتريدبوری که با روش CVD به دست می‌آید خلوص بالا، چگالی و کیفیت بالایی دارد. اما یک مشکل اصلی در این روش فشار بخار بالا، مصرف مواد اولیه خطرناک و همچنین تولید محصولات جانبی است که در طول واکنش بر خواص محصول تاثیر می‌گذارد [۶].

در سال‌های اخیر روش احیا کربوترمال با توجه به مزایای آن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. واکنش کربوترمیک اکسیدبور و کربن به صورت واکنش (۱) می‌باشد.



¹ Hot Press

² Precursor infiltration and pyrolysis



دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. بعد از سرد شدن در داخل کوره تا دمای محیط، بر روی نمونه‌ها آزمون‌های مختلف انجام گردید.

جدول ۱- ترکیب نمونه‌های A و B

نمونه	اکسید بور (مول) B_2O_3	کربن بلک C (مول)	کربنات کلسیم (%وزنی) $CaCO_3$
A1	۱	۳	-
A1.5	۱/۵	۳	-
A2	۲	۳	-
A2.5	۲/۵	۳	-
B1	۱	۳	۲
B1.5	۱/۵	۳	۲
B2	۲	۳	۲
B2.5	۲/۵	۳	۲

جدول ۲- ترکیب نمونه‌های C و D

نمونه	اکسید بور (مول) B_2O_3	رزین فنولیک (مول)	کربنات کلسیم (%وزنی) $CaCO_3$
C1	۱	۶	-
C1.5	۱/۵	۶	-
C2	۲	۶	-
C2.5	۲/۵	۶	-
D1	۱	۶	۲
D1.5	۱/۵	۶	۲
D2	۲	۶	۲
D2.5	۲/۵	۶	۲

هدف این مقاله سنتز و بررسی سازوکار تشکیل نیتريدبور به وسیله احیا کربوترمال اکسیدبور توسط کربن بلک و رزین فنولیک در حضور گاز نیتروژن و همچنین تاثیر افزودنی اکسید کلسیم می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

اکسیدبور (خلوص < ۹۸٪)، کربن بلک (خلوص < ۹۷٪)، رزین فنولیک و کربنات کلسیم (خلوص < ۹۹٪) به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه‌های مختلف مطابق جداول (۱) و (۲) طراحی گردیدند که نمونه‌های A حاوی مخلوط اکسیدبور و کربن بلک هستند، نمونه‌های B حاوی اکسیدبور، کربن بلک و افزودنی کربنات کلسیم می‌باشند. در نمونه‌های C و D به جای کربن بلک از رزین فنولیک استفاده شده است و چهار نمونه C بدون افزودنی و چهار نمونه D حاوی افزودنی کربنات کلسیم می‌باشند. اکسیدبور به دلیل تبخیر بیشتر از نسبت استوکیومتری انتخاب شد. میزان خاکستر^۱ رزین فنولیک ۵۰٪ محاسبه گردید، بنابراین در محاسبه فرمولاسیون‌ها دو برابر مورد استفاده قرار گرفته‌است.

عملیات مخلوط کردن نمونه‌ها توسط آسیاب ماهواره‌ای خشک با سرعت ۲۰۰ rpm و مدت زمان ۲ ساعت صورت گرفت. بعد از آسیاب داخل بوته گرافیتی قرار گرفته و درون کوره با اتمسفر کنترل تحت گاز نیتروژن با سرعت جریان دهی ۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه قرار گرفتند (خلوص گاز نیتروژن با مورد استفاده < ۹۹/۹۹٪) و تا دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سانتیگراد بر

¹ ash



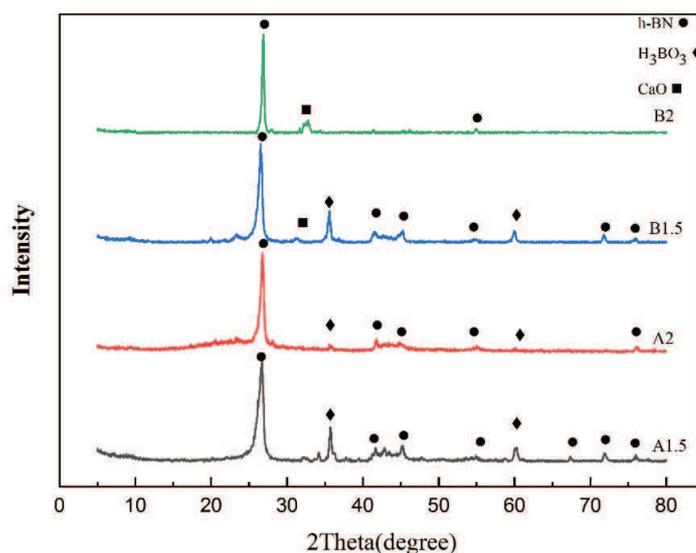
رنگ و کاهش وزن می‌شوند که نشان دهنده تشکیل نیتريدبور است. نتایج آنالیزهای الگوی پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی حاکی از تشکیل نیتريدبور هگزاگونال در تمامی نمونه‌ها است. پیک‌های H_3BO_3 (که از طریق واکنش اکسیدبور و اکنش نکرده با رطوبت هوا هنگام آماده سازی نمونه‌ها ایجاد شده است) به دلیل استفاده بیش از مقدار استوکیومتری در بعضی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. بر اساس نتایج الگوی پراش اشعه ایکس هیچ گونه فاز دیگری در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در 1400 درجه سانتیگراد وجود نداشتند. نتایج نشان می‌دهد که کربن یا در مخلوط با اکسیدبور در اتمسفر گاز نیتروژن و دمای 1400 درجه سانتیگراد به طور کامل مصرف می‌شود و محصول واکنش احیا، نیتريدبور است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A و B در شکل ۱ و همچنین تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی در شکل ۲ نشان داده شده است.

به منظور بررسی فازهای ایجاد شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (Bourestnik مدل DRON-8 مجهز به تولید کننده پرتو $Cu\ ka$ با طول موج $1/54$ آنگستروم در بازه صفر تا 90 درجه با سرعت $0/05$ درجه بر ثانیه) و برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات پودر نیتريدبور سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (ساخت شرکت تی سکن مدل Vega/tescan) استفاده شد. برای تعیین راندمان نیتريد بور هگزاگونال سنتز شده مقدار نیتريد بور سنتز شده نسبت به مقدار ماده اولیه مورد استفاده سنجیده می‌شود. بدین صورت که وزن نیتريد بور سنتز شده به مقدار کل مواد اولیه استفاده شده تقسیم می‌گردد.

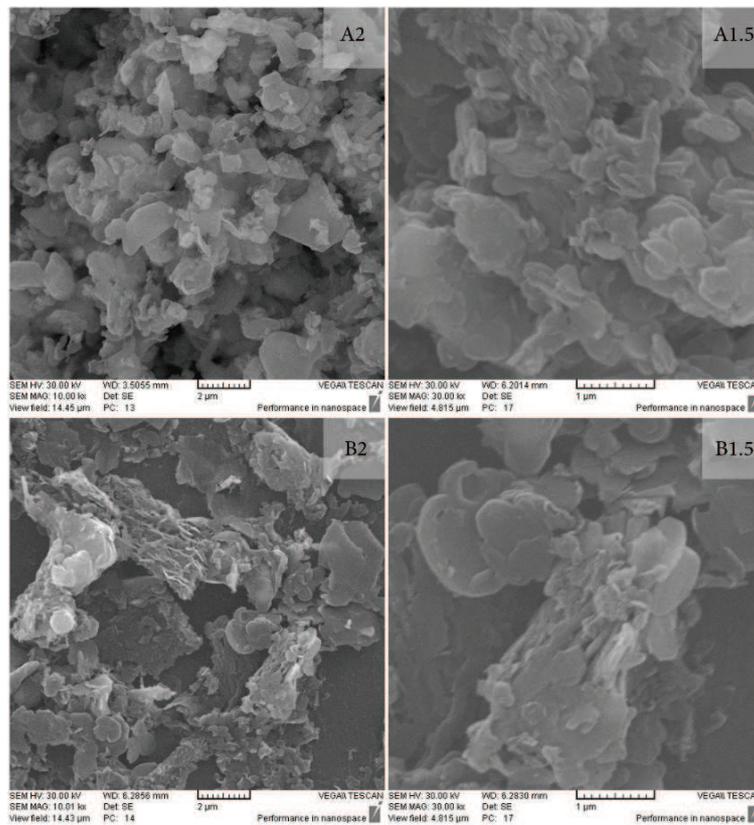
۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز نیتريدبور با احیا کننده کربن بلک

بعد از عملیات حرارتی، نمونه‌ها دچار تغییر در شکل ظاهری،



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A (بدون افزودنی و B) با افزودنی کربنات کلسیم

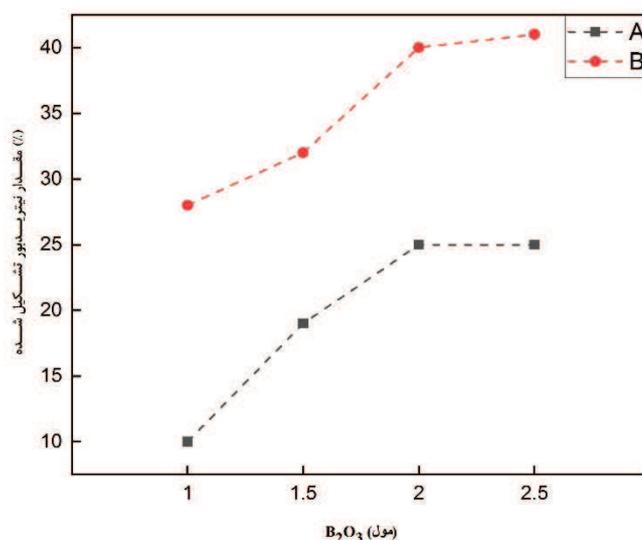


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی نمونه‌های (A) بدون افزودنی و (B) با افزودنی کربنات کلسیم

تغییر محسوسی در مقدار نیتريدبور تولید شده ایجاد نمی‌شود که به دلیل میزان تبخیر بالای اکسیدبور می‌باشد. در جدول (۳) اندازه بلورک نمونه‌ها با روش ویلیامسون هال بر حسب نانومتر نمونه‌های A و B نشان داده شده است. نمونه A1.5 و A2 به ترتیب اندازه بلورک ۲۰۷ و ۲۴۰ نانومتر را نشان می‌دهند، همچنین نمونه‌های B1.5 و B2 اندازه بلورک ۳۰۱ و ۳۴۴ نانومتر را دارا هستند. بدین ترتیب افزودن ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم به مخلوط اکسیدبور و کربن بلک باعث افزایش اندازه بلورک پودر نیتريدبور هگزاگونال تولید شده می‌شود. (به دلیل دقت پایین این روش، این اعداد بیشتر برای مقایسه نشان داده شده است و نمی‌توان به آن‌ها استناد کرد)

با توجه به تصاویر SEM، محصولات واکنش تشکیل شده در آزمایشات تحت شرایط دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت، عمدتاً نیتريدبور صفحه‌ای شکل هستند. همان‌طور که مشخص است افزودن کربنات کلسیم به مخلوط کربن بلک و اکسیدبور باعث افزایش جزئی اندازه ذرات نیتريدبور سنتز شده می‌شود.

در شکل ۳ مقدار نیتريدبور به دست آمده برحسب درصد (راندمان) نمونه‌های A و B نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، در این نمونه‌ها با افزایش مقدار اکسیدبور، میزان نیتريدبور تولید شده برای هر دو نمونه‌های دارای افزودنی کربنات کلسیم و چه بدون افزودنی افزایش می‌یابد. ولی با افزایش مقدار نیتريدبور از ۲ مول به ۲/۵ مول



شکل ۳- مقدار نیتريدبور تشکیل شده (راندمان) نمونه‌های (A بدون افزودنی و B با افزودنی کربنات کلسیم

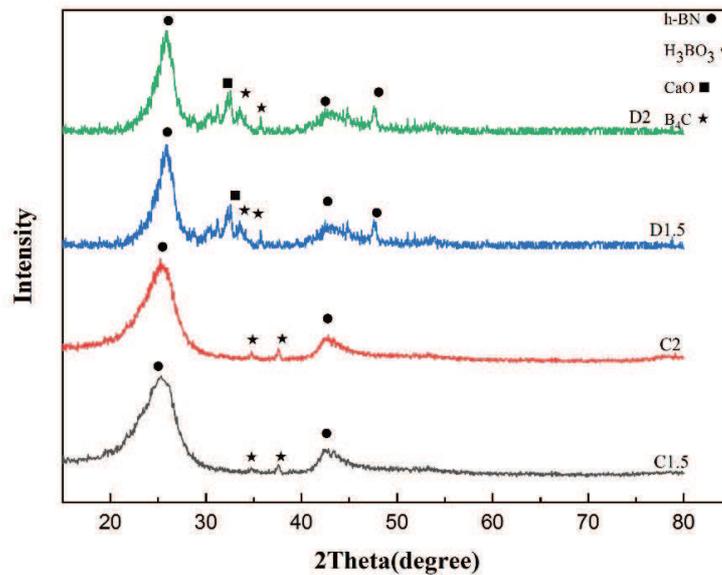
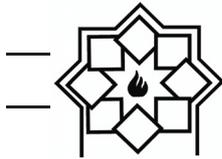
جدول ۳- اندازه کرسیتالیته نمونه‌های (A بدون افزودنی و B با افزودنی کربنات کلسیم

اندازه کرسیتالیته با روش ویلیامسون هال (نانومتر)	نمونه
۲۰۷	A1.5
۲۴۰	A2
۳۰۱	B1.5
۳۴۴	B2

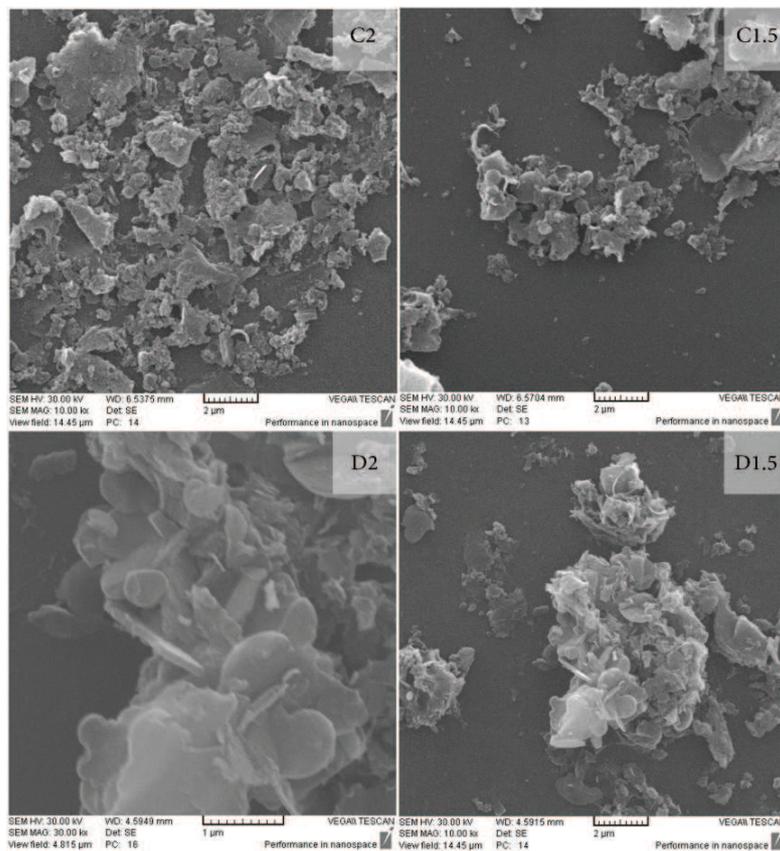
نیتريدبور هگزاگونال است و شدت پیک نیتريدبور در نمونه‌های حاوی افزودنی کربنات کلسیم نسبت به نمونه‌های بدون افزودنی کربنات کلسیم بیشتر است. مقدار بسیار ناچیزی فاز کاربیدبور در برخی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. این فاز در مناطقی تشکیل می‌شود که میزان نفوذ نیتروژن به آن مناطق پایین باشد. در نمونه‌های حاوی افزودنی کربنات کلسیم مقدار اندکی اکسید کلسیم وجود دارد که با اسیدکلریک قابل شست و شو است.

۳-۲- سنتز نیتريدبور با احیا کننده رزین فنولیک

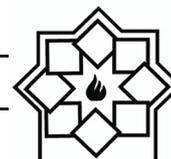
نتایج آنالیزهای الگوی پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های حاوی اکسیدبور و رزین و دارای افزودنی کربنات کلسیم و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان نگه‌داری ۱ ساعت در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. با توجه به الگو پراش اشعه ایکس، در همه نمونه‌ها فاز اصلی تشکیل شده



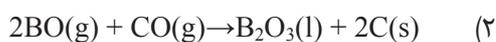
شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های (C) بدون افزودنی و (D) با افزودنی کربنات کلسیم



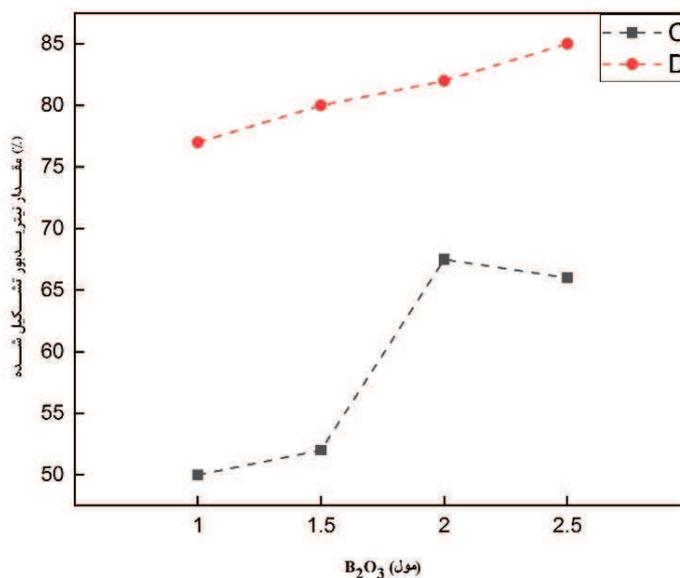
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی نمونه‌های (C) بدون افزودنی و (D) با افزودنی کربنات کلسیم



در شکل ۶ مقدار نیتريدبور توليد شده برحسب درصد (راندمان) به صورت تابعی از مقدار اکسیدبور قابل مشاهده است. یکی از دلایل اصلی پایین بودن راندمان، میزان تبخیر بالای اکسیدبور است. از طرفی، یکی از دلایل فیزیکی دیگر می‌توان گفت که مقداری از رزین در طول فرایند از دست می‌رود بدین صورت که از طریق گاز کوره از سیستم خارج می‌شود، با افزایش دما و یا زمان، این از دست رفتن کربن افزایش پیدا می‌کند. به دلیل برخی واکنش‌های شیمیایی نیز کربن از سیستم خارج می‌شود: [۱۳]



همانطور که در تصاویر SEM شکل ۵ قایل مشاهده است، نیتريدبور سنتز شده به صورت صفحه‌ای می‌باشند. تصاویر SEM محصولات واکنش تشکیل شده در آزمایشات تحت شرایط دمایی ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان نگهداری ۲ ساعت در شکل ۵ مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشخص است به نظر می‌رسد ذرات نیتريدبور تشکیل شده در نمونه‌های حاوی افزودنی کربنات کلسیم مقداری بزرگ‌تر از نمونه‌های بدون افزودنی می‌باشد. ولی از نظر مورفولوژی تقریباً شبیه هم بوده و به طور واضح به صورت ذرات صفحه‌ای^۱ شکل هستند.

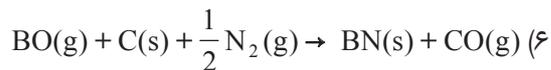


شکل ۶- مقدار نیتريدبور تشکیل شده (راندمان) نمونه‌های (C) بدون افزودنی و (D) با افزودنی کربنات کلسیم

¹ Plate-Like



است به علت واکنش B_2O_3 و C باشد. بر این اساس تشکیل BN در سیستم ممکن است از طریق فازهای میانی گازی رخ دهد. B_2O_3 در ابتدا به B کاهش می یابد و پس از آن B با N_2 واکنش می دهد تا BN تشکیل شود [۱۴].



۴-۳- تاثیر افزودنی کربنات کلسیم بر تشکیل h-BN

همان طور که مشاهده شد با افزودن کربنات کلسیم با ۱۰٪ وزنی به سیستم مقدار نیتريد بور تولید شده افزایش پیدا می کند.

سازوکاری که برای تاثیر افزودنی پیشنهاد شده است این است که از اکسید بور و اکسید کلسیم ناشی از کلسیناسیون کربنات کلسیم، طبق دیاگرام فازي B_2O_3 -CaO شکل ۷، مذاب بورات کلسیم تشکیل می شود و گاز نیتروژن درون این مذاب حل شده و از طریق واکنش با بورات موجود در مذاب، نیتريد بور حاصل می شود که به سازوکار یونی معروف است. بورات کلسیم در اسید شویی با HCl از سیستم خارج می گردد. به طور کلی این افزودنی باعث افزایش تشکیل نیتريد بور و اندازه ذرات نیتريد بور قابل مشاهده در شکل ۳ و ۶ و جدول ۴ و ۷ می شود.

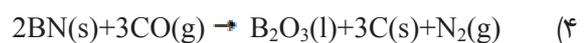
در جدول ۴ اندازه کرسیتالیت نمونه ها با روش ویلیامسون حال بر حسب نانومتر نمونه های C و D نشان داده شده است. نمونه C1.5 و C2 به ترتیب اندازه بلورک ۹۸ و ۱۰۳ نانومتر را نشان می دهند، همچنین نمونه های D1.5 و D2 اندازه بلورک ۱۶۱ و ۱۷۰ نانومتر را دارا هستند. بدین ترتیب افزودن ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم به مخلوط اکسیدبور و کربن بلک باعث افزایش جزئی اندازه بلورک پودر نیتريدبور هگزآگونال تولید شده می شود.

جدول ۴- اندازه کرسیتالیت نمونه ای (C) بدون افزودنی و (D) با افزودنی کربنات کلسیم

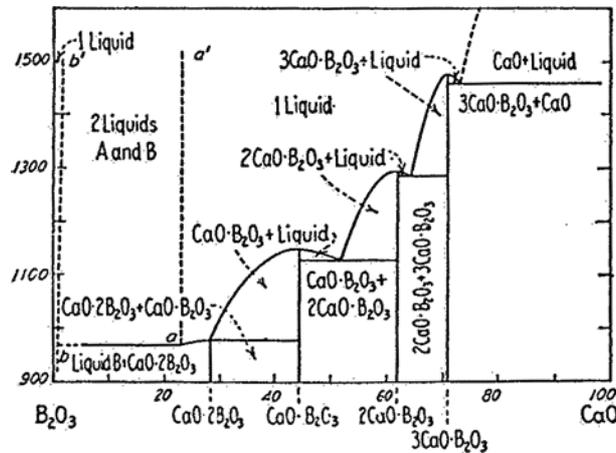
نمونه اندازه کرسیتالیت با روش ویلیامسون حال (نانومتر)	
C1.5	۹۸
C2	۱۰۳
D1.5	۱۶۱
D2	۱۷۰

۳-۳- سازوکار واکنش

واکنش کلی تشکیل نیتريدبور از اکسیدبور، کربن یا رزین و نیتروژن به صورت زیر است:



بنابراین انتظار است واکنش از طریق واسطه های گازی انجام شود. تشکیل نیتريدبور از مخلوط تحت گاز نیتروژن توسط واکنش های متوالی شامل B_2O_3 به عنوان فاز میانی B_2O_3 گازی صورت گرفته است. تشکیل گاز B و BO ممکن



شکل ۷- دیاگرام فازی B_2O_3 -CaO [۲۰]

مراجع

- [1] Paine, Robert T., and Chaitanya K. Narula. "Synthetic routes to boron nitride." *Chemical Reviews* 90, no. 1 (1990): 73-91.
- [2] Haubner, Roland, Matthias Wilhelm, Ronald Weissenbacher, and Benno Lux. "Boron nitrides—properties, synthesis and applications." In *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, pp. 1-45. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [3] Kempfer, Lisa. "The many faces of boron nitride." *Materials Engineering (Cleveland) (USA)* 107, no. 11 (1990): 41-44.
- [4] Yuan, Bo, Ji-Xuan Liu, Guo-Jun Zhang, Yan-Mei Kan, and Pei-Ling Wang. "Silicon nitride/boron nitride ceramic composites fabricated by reactive pressureless sintering." *Ceramics International* 35, no. 6 (2009): 2155-2159.
- [5] Zhang, Guo-Jun, Jian-Feng Yang, Motohide Ando, and Tatsuki Ohji. "Nonoxide-boron nitride composites: in situ synthesis, microstructure and properties." *Journal of the European Ceramic Society* 22, no. 14-15 (2002): 2551-2554.
- [6] Lii D F, Huang J L, Tsui L J, et al. Formation of BN Films on Carbon Fibers

۴- نتیجه گیری

با عملیات حرارتی مخلوط اکسیدبور و کربن بلک یا رزین با افزودنی کربنات کلسیم و یا بدون افزودنی، تحت شرایط دمایی ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان نگهداری ۲ ساعت، محصولات واکنش عمدتاً نیتريدبور صفحه‌ای شکل هستند.

افزودن کربنات کلسیم به مخلوط اکسیدبور و کربن بلک یا رزین فنولیک به طور قابل توجهی مقدار نیتريدبور سنتز شده را افزایش و اندازه ذرات را به صورت جزئی افزایش می‌دهد. در مقایسه دو نوع احیا کننده مورد استفاده، رزین فنولیک برای احیا اکسیدبور موثرتر از کربن بلک عمل می‌کند و میزان نیتريدبور سنتز شده را افزایش می‌دهد.

با افزایش مقدار اکسیدبور، میزان نیتريدبور تولید شده برای هر دو نمونه‌های دارای افزودنی کربنات کلسیم و چه بدون افزودنی افزایش می‌یابد. ولی با افزایش مقدار نیتريدبور از ۲ مول به ۲/۵ مول تغییر محسوس در مقدار نیتريدبور تولید شده ایجاد نمی‌شود که به دلیل میزان تبخیر بالای اکسیدبور می‌باشد.



- Ceramics 44, no. 11-12 (2005): 590-597.
- [15] Çamurlu, Hasan Erdem, Yavuz Topkaya, and Naci Sevinç. "Catalytic effect of alkaline earth oxides on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." *Ceramics International* 35, no. 6 (2009): 2271-2275.
- [16] Ozkenter, Ali Arda, Hasan Erdem Çamurlu, and Naci Sevinc. "EFFECTS AND ROLES OF CaCO₃ AND CaO IN THE CARBOTHERMIC FORMATION OF h-BN." *Journal of Ceramic Processing Research* 13.5 (2012): 533-540.
- [17] Çamurlu, Hasan Erdem, Naci Sevinç, and Yavuz Topkaya. "Effect of calcium carbonate addition on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." *Journal of the European Ceramic Society* 28.3 (2008): 679-689.
- [18] Camurlu, Hasan Erdem. "Effect of Na₂CO₃ on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid." *Ceramics International* 37, no. 6 (2011): 1993-1999.
- [19] Çamurlu, H. Erdem, et al. "Catalytic effect of potassium carbonate on carbothermic production of hexagonal boron nitride." *Ceramics International* 39.8 (2013): 8589-8595.
- [20] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie "Phase Diagrams for Ceramists" The American Ceramic Society, Ohio (1964).
- by Dip-coating[J]. *Surf Coat. Technol.*, 2002, 150: 269-276.
- [7] Li, B., C. R. Zhang, F. Cao, S. Q. Wang, Y. B. Cao, J. Feng, and J. S. Li. "Preparation of three-dimensional carbon fibre reinforced BN-Si₃N₄ matrix composites by precursor infiltration and pyrolysis." *Materials Technology* 22, no. 3 (2007): 153-155.
- [8] Rusanova, Lydia Nikolaevna, Alexander Gavrilovia Romashin, Lydia Ivanovna Gorchakova, Galina Ivanovna Kulikova, and Michael Kirillovia Alexeev. "Boron nitride." U.S. Patent 5,849,242, issued December 15, 1998.
- [9] Li, Bin, C. R. Zhang, Feng Cao, S. Q. Wang, Y. B. Cao, Jian Feng, and Bang Chen. "Fabrication of high density three-dimensional carbon fibre reinforced nitride composites by precursor infiltration and pyrolysis." *Advances in Applied Ceramics* 107, no. 1 (2008): 1-3.
- [10] Kluge-Weiss, Petra, and Jens Gobrecht. "Directly Bonded Copper Metallization of AlN Substrates for Power Hybrids." *MRS Online Proceedings Library Archive* 40 (1984).
- [11] Aydoğdu, A., and N. Sevinç. "Carbothermic formation of boron nitride." *Journal of the European Ceramic Society* 23, no. 16 (2003): 3153-3161.
- [12] Çamurlu, H. E., N. Sevinç, and Y. Topkaya. "Role of boron carbide in carbothermic formation of hexagonal boron nitride." *Journal of materials science* 41, no. 15 (2006): 4921-4927.
- [13] Bartnitskaya, T. S., G. S. Oleinik, A. V. Pokropivnyi, and V. V. Pokropivnyi. "Synthesis, structure, and formation mechanism of boron nitride nanotubes." *Jetp Letters* 69, no. 2 (1999): 163-168.
- [14] Kurdyumov, A. V., T. S. Bartnitskaya, V. I. Lyashenko, V. F. Britun, T. R. Balan, S. N. Gromyko, A. I. Danilenko, and V. B. Zelyavskii. "Structure formation patterns in carbamide synthesis of nanocrystalline graphite-like boron nitride." *Powder Metallurgy and Metal*