

25
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

FORMAS ALOTROPICAS DEL NITRURO DE BORO, CARACTERISTICAS, PROPIEDADES Y USOS

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A I

JESUS EDMUNDO MOCTEZUMA CASTILLO



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1988



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LISTA DE ABREVIATURAS

°K	Grados Kelvin ($^{\circ}\text{K} = 273.15 + ^{\circ}\text{C}$).
°C	Grados Centígrados ($^{\circ}\text{C} = 5/9 (^{\circ}\text{F} - 32)$).
°F	Grados Fahrenheit ($^{\circ}\text{F} = 9/5 ^{\circ}\text{C} + 32$).
seg	Segundos.
min	Minutos.
hr	Horas.
Å	Angstrom (10^{-7} mm).
atm	Atmósferas (1 atm = 760 mm Hg 0°C) 1 atm = 14.696 psi).
mmHg	Milímetros de mercurio (1mmHg = 1 Torr).
Kbar	Kilobar (1 bar = 1.02 atm) (1 bar = 759 Torr).
lb/plg ²	Libras por pulgada cuadrada. (lb/plg ² = 0.0703 Kg/cm ²).
psi	Libras por pulgada cuadrada.
in	Pulgada (1 pulgada = 25.4 mm).
mg	Miligramos.
g	Gramos.
Gs	Gauss (10^4 Gauss = 1 Tesla = 1 weber/m ²).
uem	Unidades electromagnéticas Magneton Bohr (μ_B) = $5.7883 \times 10^5 \text{ eV}^{-1}$ = $1.3996 \times 10^{10} \text{ Hz}^{-1}$
GPa	Gigapascales (1 GPa = 10^4 bar).
EDTA	Acido etilendiaminotetracético.
BN	Nitruro de boro.

I N D I C E

	PAG.
INTRODUCCION	1
RESUMEN	3
METODOS DE PREPARACION	4
ESTRUCTURA CRISTALINA	66
PROPIEDADES MECANICAS	93
PROPIEDADES TERMICAS	107
PROPIEDADES ELECTRICAS Y MAGNETICAS	127
PROPIEDADES OPTICAS	141
PROPIEDADES QUIMICAS	151
APLICACIONES	166
ANALISIS	209
BIBLIOGRAFIA	220

I N T R O D U C C I O N

El boro y el nitrógeno, componentes del nitruro de boro, son elementos - no metálicos del bloque p, que se localizan en el mismo período a la izquierda y derecha del carbono, respectivamente, dentro de la tabla periódica larga.

Existe una marcada similitud entre el nitruro de boro y el carbón, debido a la relación isoestérica entre la molécula de nitruro de boro y los átomos de carbono. Al igual que el carbono, el nitruro de boro posee dos formas alotrópicas, una hexagonal y otra cúbica.

El nitruro de boro hexagonal presenta una estructura cristalina muy similar a la del grafito y por eso es llamado grafito blanco, y es un material altamente refractario y aislante, preparado sintéticamente.

El nitruro de boro cúbico se prepara invariablemente a partir de su forma hexagonal e igualmente se informan muchos métodos de preparación que varían entre sí por sus condiciones y parámetros de reacción para dar como resultado cristales con características diferentes.

Conocido comercialmente como borazón, el nitruro de boro cúbico es estructuralmente similar al diamante, pues resulta ser un material extremadamente duro, resistente a la oxidación a temperaturas relativamente altas y tiene un gran potencial para aplicaciones en la producción de herramientas industriales como el diamante.

La idea de poder transformar la estructura hexagonal en cúbica nació de observar que las propiedades de la primera eran muy similares a las del grafito y pensando en que el diamante no era otra cosa que el mismo grafito pero con otras propiedades debido a su estructura cristalina, se estableció que por analogía muy probablemente podría existir un material análogo al diamante en

estructura, pero compuesto por átomos de boro y nitrógeno y que tal vez tuviera un comportamiento similar a aquel.

Esto representaba por sí mismo un gran avance en el campo del maquinado de materiales, ya que el beneficio obtenido no solamente representaba una aplicación del nitruro de boro cúbico, sino toda una herramienta potencial de desarrollo al aplicarla para lograr otros beneficios.

Es por ello que los objetivos del presente trabajo son:

- a) Recopilar, ordenar y analizar la mayor información posible acerca de este compuesto de manera que permita conocer el procedimiento seguido en el estudio y elucidación de su estructura.
- b) Conociendo las características de su estructura poder establecer y entender una panorámica de sus propiedades y aplicaciones relacionadas con su estructura.
- c) Intentar establecer una perspectiva de las aplicaciones más utilizadas - dado el actual desarrollo concerniente al campo de la Ciencia de Materiales.

R E S U M E N

Se presenta una recopilación de los métodos de preparación del nitruro de boro, para abordar enseguida la cuestión referente a la elucidación de su estructura, que da pie para la exposición de sus propiedades.

Se establecen las similitudes y diferencias entre el nitruro de boro (hexagonal y cúbico) y el grafito y diamante.

Se exponen dentro de lo posible, las aplicaciones más recientes y la variedad, en cuanto a calidad de este material en el mercado, según algunos de los fabricantes.

Al final de cada sección se recopilan todas las referencias en relación al nitruro de boro, obtenidas de los Índices de Chemical Abstracts. Aunque estas no fueron consultadas por el problema que implicaba su localización, se mencionan por considerarlas un complemento para el trabajo y una ayuda en probables investigaciones posteriores sobre el tema.

MÉTODOS DE PREPARACION

Se tienen noticias de que fue en el año de 1842 cuando W.H. Bailman --- (1,2,3,4) preparó por primera vez el nitruro de boro por la acción del ácido bórico fundido sobre el cianuro de potasio, y fue a partir de ahí que muchos métodos han sido probados y descritos. Asimismo se sabe que dependiendo del método y de las ventajas que éste presente se puede obtener un producto con ca racterísticas diferentes, y que ello ha permitido nuevas y sofisticadas aplica ciones, como más adelante veremos en esta monografía (140).

Mencionaremos a continuación algunos de los métodos más importantes reco pilados hasta la fecha.



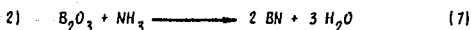
Esta reacción es exotérmica y puede controlarse diluyendo el nitrógeno con un gas inerte. Requiere de reprocesar el producto inicialmente obte nido a fin de lograr un grado aceptable de nitrificación*. Una desventaja importante es el elevado costo del boro puro.

* Nitrificación

Término que se dio al procedimiento para la formación del nitruro de boro - mediante la aplicación de temperatura sobre un compuesto de boro y haciendo pasar simultáneamente una corriente de nitrógeno y/o amoníaco o bien nitrógeno y/o gas inerte. Este proceso es equivalente a una nitruración pero - creo que no se le aplicó este término debido a que:

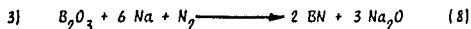
- 1) Su objetivo no es un proceso de cementación o endurecimiento superficial de un acero como la nitruración.
- 2) Los valores de temperaturas de reacción usadas en la nitrificación pueden ser iguales o mayores a los de una nitruración los cuales oscilan entre 482° - 565°C (900° - 1050°F).
- 3) En un proceso de nitruración se emplea exclusivamente una mezcla de gas, - amoníaco y amoníaco disociado, ya que el nitrógeno debe proporcionarse en forma atómica o nascente, puesto que el nitrógeno molecular no reaccionará. En la nitrificación se puede emplear el nitrógeno molecular o el amoníaco.

En última instancia el objetivo y resultado en ambos procesos es la forma- ción de un nitruro.

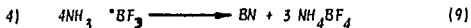


En esta reacción, que se lleva a cabo entre 800° y 1200°C interviene un material de soporte cuya función es prevenir la fusión del óxido de boro. Entre estos figuran el fosfato tricálcico, el carbonato de calcio y el nitruro de boro que se haya obtenido previamente; estos materiales de soporte pueden ser eliminados con un lavado ácido, a excepción del último que ya no es necesario. El exceso de óxido de boro puede ser eliminado con alcohol. Para purificar el producto se calienta posteriormente - en corriente de nitrógeno a 1800°C o en amoníaco a 1200°C.

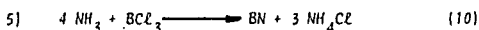
Este método es uno de los más baratos y puede obtenerse un producto del 80-90% de pureza, y el cual puede ser prensado en caliente para fabricar artículos moldeados con propiedades refractarias (ver Fig. 37, Pág. 102).



El óxido de boro se calienta en atmósfera de nitrógeno a 300°C, adicionando entonces el sodio metálico. La reacción que es exotérmica se estabiliza entre 800° y 1000°C. Aquí el inconveniente es la falta de homogeneidad del sodio en la reacción, el cual es separado después, disolviendo el Na₂O en agua para formar NaOH.



El trifluoruro de boro y el amoníaco se hacen reaccionar a baja temperatura y la solución acuosa del producto se trata con sosa. El precipitado formado se calienta a 800°C en corriente de nitrógeno. Se logra así un producto quebradizo lo que indica la presencia de óxido de boro y borato de sodio. La estabilidad del precipitado inicial no es buena.



El amoníaco y el tricloruro de boro se hacen reaccionar entre 1600° y - 1900°C. A estas temperaturas el cloruro de amonio se descompone en ni

trógeno, hidrógeno y ácido clorhídrico. La pureza del producto depende de la pureza de los reactivos. El polvo de nitruro de boro obtenido a las temperaturas más elevadas durante la reacción, se logra prensar en caliente a un valor de densidad de aproximadamente 2.3 g/cm^3 . Por este procedimiento se pueden fabricar artículos moldeados como ya se mencionó.

Otro método de preparación similar al anterior es reportado por Cuéille-ron y Thevenot (46), en donde se parte de un nitruro metálico según la siguiente reacción:



Esta reacción es posible gracias a su valor de energía libre, pero no se lleva a cabo al sustituir el nitruro de magnesio por el de aluminio (47) debido a que el AlN es más estable que el Mg_3N_2 , y con características similares de comportamiento al BN.

El nitruro de magnesio se coloca en una navicilla de grafito, la cual se calentará haciendo pasar al mismo tiempo una corriente de tricloruro de boro y nitrógeno, con el fin de disociar los reactivos, a 800°C aproximadamente. Al finalizar la reacción se tiene en la navicilla parte de nitruro de magnesio - que no reaccionó, cloruro de magnesio, boro amorfo y eventualmente boruro de magnesio.

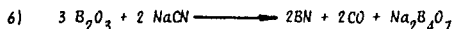
El nitruro de boro hexagonal que se obtiene es purificado con ácido clorhídrico concentrado a ebullición, acción en la que no se hidroliza el producto de interés. Así se recupera una mezcla de nitruro de boro y boro libre y la composición final del producto es la siguiente:

BN	90.2%
B Libre	9.1%
Mg	0.7%

El nitrógeno ayuda a reducir la disociación del nitruro de magnesio y -- con ello la proporción del magnesio metálico en el nitruro de boro formado, au mentando su pureza y el rendimiento de la reacción.

Este último parámetro se ve favorecido con el tiempo de reacción y la temperatura. Experimentalmente se logró un rendimiento del 34% a 1000°C.

La misma reacción puede ser llevada a cabo con mayores rendimientos, em pleando reactivos de alta pureza.



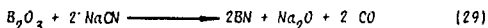
Esta reacción, parecida a la efectuada por Bailman, (4) se efectúa entre 800° y 1500°C. Después de separar el bórax, se somete el producto a una temperatura de 1900° - 2200°C en atmósfera inerte, a fin de purificarlo.

En una modificación del proceso a fin de lograr una mayor pureza del ni truro de boro, se ha sustituido la hidrólisis alcalina del producto final por el uso de óxido de boro en exceso. A pesar de la pureza del producto así logra da, no es factible de ser prensado en caliente, debido a la alta temperatura - del tratamiento, (11,12,13) ya que se forma un material quebradizo.



Esta mezcla de reacción se calienta en atmósfera no oxidante a 1400° --- 1700°C. El óxido de calcio se elimina con ácido. El rendimiento es de - 80% y la pureza del producto del 97%.

La ventaja de este método es su relativo bajo costo, pero el producto su fre ligera oxidación al ser calentado a 1000°C para purificarlo. Otra reacción en la que también se emplea el óxido de boro con cianuro de sodio pero en dife rente proporción es la siguiente:



Haciendo aquí un breve parentesis, se mencionará que hasta el año de -- 1960 se habla encontrado como mejor alternativa para preparar el nitruro de boro, en gran escala, el método del óxido de boro con amoníaco [2,7] y empleando un material de soporte que era el ortofosfato tricálcico, que según pruebas prácticas ofrecía el mayor porcentaje de reacción alcanzado hasta 1000°C. En la siguiente table se ilustran estos resultados.

Tabla 1. Porcentaje de reacción alcanzada de acuerdo a la mezcla de reacción.

Reactivo Empleado	Material de Soporte	Porcentaje de Reacción
H_3BO_3	BN renitrado	31
B_2O_3	BN renitrado	56
H_3BO_3	$Ca_3(PO_4)_2$	62
B_2O_3	$Ca_3(PO_4)_2$	87

Para esta reacción el proceso de calentamiento durante la misma fue como sigue:

De temperatura ambiente a 220°C	Calentando a 2° C/min en atmósfera de N_2
Mantener a 220°C	Toda la noche en atmósfera de N_2 .
De 220° a 950°C	Calentando a 2° C/min en atmósfera de NH_3

La razón de emplear nitrógeno en las dos primeras etapas fue evitar el considerable incremento de peso (15 al 20% aproximadamente) que se observaba al usar amoníaco debido a su disolución en el agua libre, proveniente ésta de la reacción.



Al emplear el nitrógeno a 220°C se tiene una pérdida de peso, que equivale en parte a la pérdida de toda el agua disponible y a casi el 10% de óxi

do de boro por su volatilidad. La nitridación comienza aproximadamente a 350°C y se completa a 800°C . El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 1, y una carga típica para su preparación se describe en la tabla II.

Tabla II. Carga típica para preparar nitruro de boro mediante la reacción de óxido bórico con amoníaco.

Oxido de boro	2400 g.
Fosfato tricálcico	1440 g.
Temperatura máxima de nitridación	$950^{\circ} - 980^{\circ}\text{C}$.
Tiempo de mezclado	6 h
Rendimiento (suponiendo todo como BN)	78,5%
Análisis químico	
Boro	40%
Nitrógeno	48%

El nitruro de boro así obtenido se sometió a un posterior tratamiento térmico con el fin de purificarlo, siguiendo para ello dos alternativas:

La primera consiste en continuar la nitridación con amoníaco a temperaturas superiores a 1200°C , y la segunda calentando el producto a 1800°C en nitrógeno o argón.

La tabla III muestra el resultado logrado con el primer método en dos lotes diferentes, variando los periodos de tiempo y temperatura.

La tabla IV muestra los resultados de la purificación aplicando la segunda alternativa, donde se registra una pérdida de peso la cual se estabiliza a 1800°C y muestran además que un periodo de 15 minutos fue suficiente para completar el tratamiento. Los análisis de rayos X mostraron una mejor cristalización y pureza del producto así tratado.

Figura 1. Diagrama de flujo para preparar nitruro de boro a partir de óxido de boro y amoníaco.

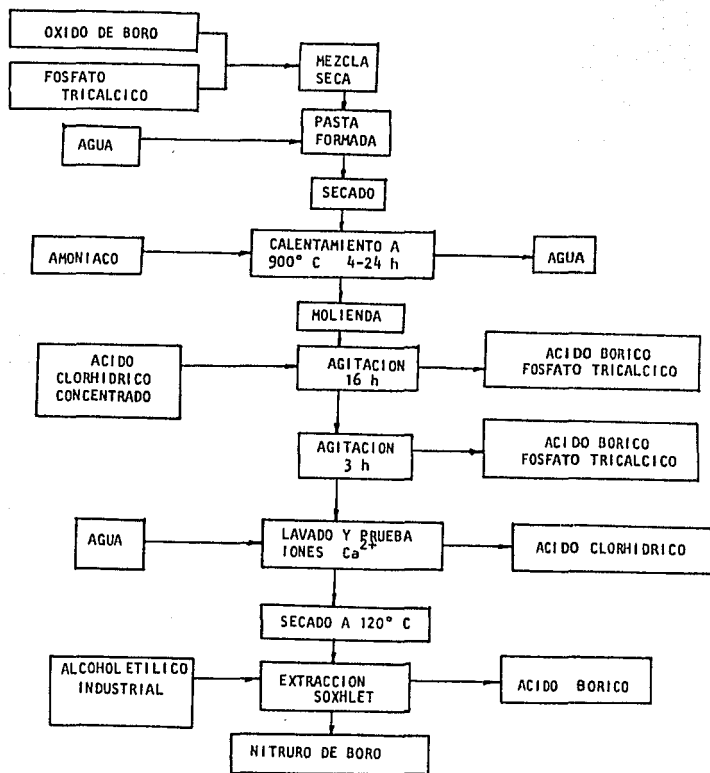


Tabla III. Efecto de la purificación del nitruro de boro por renitridación en amoníaco.

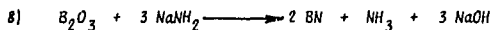
Temperatura ° C	Tiempo h	% B	% N
Lote 1			
Sin tratar		41.5	47.9
1200	4	41.2	47.8
1300	6	42.7	50.1
Lote 2			
Sin tratar		40.5	45.9
1400	2	43.3	53.1
1400	5	43.4	54.6
1400	24	42.7	54.0
Contenido Teórico		43.5	56.5

Tabla IV. Efecto de la purificación y registro de la pérdida de peso de nitruro de boro en atmósfera de nitrógeno por un período de 15 minutos.

Temperatura ° C	Pérdida de Peso %	% B	% N
Sin tratar		41.5	47.9
1200	1.4		
1400	2.0		
1600	8.3		
1700	15.8		
1750	16.4		
1800	16.5		
1800	16.8	43.4	56.6
	Contenido Teórico	43.5	56.5

De aquí se puede concluir que existe una relación entre el método de preparación y la pureza del producto asociada con la cristalinidad del mismo.

Es a partir de entonces que se empieza a prestar mayor atención a esta propiedad del material mediante análisis de rayos X y se trata a la vez de identificar el método que mayores ventajas puede ofrecer para lograrlo.



En este método es necesaria la fusión de la amida de sodio (210° C) la cual es un agente reductor energético. A dicha temperatura se inicia la reacción pero puede ser abatida en su valor (hasta 165° C) por la presencia de hidróxido de sodio. El análisis químico indica que solamente el 29.9% de óxido de boro se transforma en nitruro de boro y se supone que es debido por una parte a la disminución del peso de reactivos por la reacción del hidróxido de sodio formado con la amida y por otra a la sublimación de esta última. La cristalinidad del produc

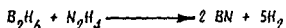
to final se ve favorecida cuando la temperatura alcanza de 600° a 800° C, aunque este valor no es crítico para el rendimiento del producto [6].

La cristalinidad del nitruro de boro puede verse afectada dependiendo del tipo de reacción aplicada en su preparación, según estudios de rayos X realizados en las siguientes reacciones: [15]

Temperatura ° C	Reacción	Fase de Reacción
900° - 1050°	$\text{BCl}_3 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{BN} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$	gaseosa
800° - 1000°	$\text{BCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{BN} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$	gaseosa
800° - 1000°	$\text{B}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow 2\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O}$	sólido-gas
800° - 1000°	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{BN} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$	sólido-gas
800°	$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{NaNH}_2 \longrightarrow 2\text{BN} + \text{NH}_3 + 3\text{NaOH}$	sólido-sólido

De estas reacciones se pudo observar que las mejores propiedades del producto se lograban de la reacción sólido-sólido, por conformar mejor las capas en la red cristalina.

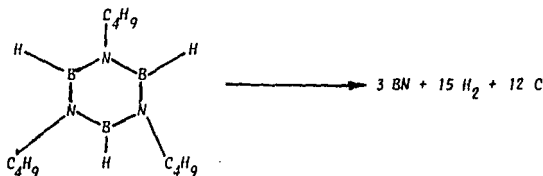
Un método que se realizó en fase gaseosa y que resultó novedoso por la técnica aplicada es el que reportaron Berl y Wilson (48) y en el que emplean dióxido de boro e hidrazina según la reacción:



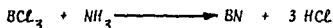
Describen la reacción como suficientemente exotérmica que procede sin dificultad aunque no establezcan un valor definido para el calor de formación; con base en dos fuentes de información, una de ellas reporta 27 a 32 Kcal/mol (49) y la otra 50,2 Kcal/mol (50).

El método emplea un sistema con un quemador especial para lograr una mezcla uniforme de la materia prima y lograr una presión de vapor adecuada de hidrazina. Pruebas de espectroscopía infrarroja y análisis químico mostraron pequeñas cantidades de hidrógeno como impurezas en el sólido, que fue identificado plenamente como nitruro de boro hexagonal. Las figuras 2 y 3 a continuación muestran, el quemador y la gráfica espectral respectivamente, a los que se hacen mención.

Una modificación al método de tricloruro de boro con amoníaco en fase gaseosa, se logra utilizando una borazina N-alquilada como fuente de boro y nitrógeno, en la siguiente reacción:



Esta reacción es 2 a 2.5 veces más rápida que la reacción



y se puede observar, según el reporte de este trabajo (24) que otro producto de la reacción es el ácido clorhídrico y no el cloruro de amonio como se encontró antes en otra reacción. (10)

De esta reacción con borazina N-alquilada, el nitruro de boro pirrolítico obtenido resulta ser útil para cristales o aislantes eléctricos para un intervalo de temperatura de 1500° a 1700°C. Este nitruro de boro pirrolítico, también preparado por pirólisis a partir del tricloroborazol, calentándolo sobre lecho de grafito a la temperatura de 1500° a 1800°C, presenta un alto grado de anisotropía - (29, 33) y se establece que los enlaces simples en el tipo de configuración presente pueden ser muy importantes para algunos compuestos de boro con estructura trigonal, ya que la longitud de enlace en la unión B-N en el nitruro de boro

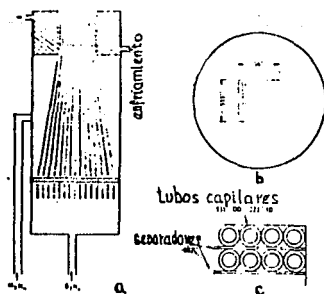


Figura 2. Diagrama esquemático del quemador capilar de multidifusión. a) corte mostrando el arreglo de los alimentadores separados para dos componentes gaseosos incompatibles. b) Vista superior. c) Detalle del ensamble de los capilares.

El ensamble simétrico de los tubos es esencial para un flujo uniforme del gas en la parte alta del quemador.

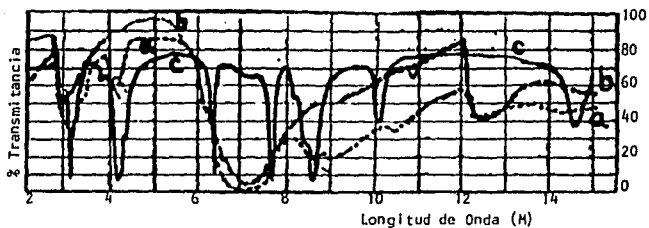
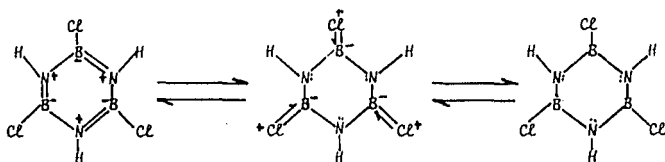


Figura 3. Espectro de infrarrojo de los productos de reacción de diborano - hidrazina.

(50)

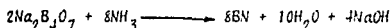
- a) productos sólidos de reacción
- b) nitruro de boro
- c) aducto de diborano - hidrazina

se estableció en 1.446 Å. empleando como reactivo primario el tricloroborazol, del cual reportan que es posible que presente una configuración electrónica con cierta resonancia como se muestra (44)

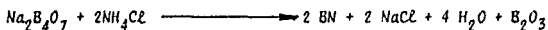


lo que influye en las características del producto formado. Sobre esta variedad pirolítica del nitruro de boro se efectuaron posteriores estudios basados en muestras preparadas por el mismo autor del trabajo anterior (43), en la que se observó un rearrreglo y ordenamiento cristalino, comprobándolo mediante pruebas de rayos X, al someter el material a diferentes temperaturas (1400°, 1800° y 2000° C) y encontrando una notoria relación en función de la temperatura aplicada y estableciendo que a mayor temperatura se logra un alto grado de ordenamiento en su estructura. No obstante debe ser mencionado que este ordenamiento no es comparable al que presenta el grafito pirolítico, el cual está en un orden mucho mayor (45).

Otra modificación a una de las reacciones mencionadas, y llevada a cabo en fase sólido-gas es



en la que el amoníaco fue sustituido por cloruro de amonio, de manera que se tiene:



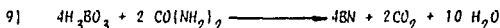
Los reactivos se mezclaron íntimamente en una relación de 1:2 y haciéndolos -- reaccionar mediante ondas de choque, es decir, ondas acústicas generadas por el cambio repentino en la presión y velocidad de las partículas. El producto de interés obtenido presentó una estructura cristalina del tipo de la forma hexagonal (26) según estudio de difracción de rayos X, realizado sobre el mismo.

Diferentes alternativas buscadas con el fin de utilizar otras materias primas para llegar al producto y sin emplear la mezcla de urea-ácido bórico, - como se mencionará adelante, partieron de un complejo de isopropilpoliborato de amoníaco ($i-C_3H_7O)_3B_{25}O_{36}(NH_3)_8$, el cual después de prepararse in situ, se trata con amoníaco entre 400° y 800°C para producir el nitruro de boro, que según estudios de rayos X posee una estructura turbostática* (30), similar al que se obtiene de la mezcla de urea-ácido bórico. La ventaja que resalta es el menor requerimiento de temperatura para la reacción, pero depende mucho de la formación del complejo isopropilpoliborato de amoníaco.

Se podría decir que es una estructura con un grado de ordenamiento intermedio entre la forma hexagonal del nitruro de boro y el grafito.

Algo en lo que parecen coincidir los métodos es en la necesidad de completar la reacción y mejorar la cristalinidad del producto mediante una nitrificación a temperaturas en el intervalo de 500° a 950°C en corriente de nitrógeno o amoníaco.

La reacción de ácido bórico con urea (15), la primera empleando un compuesto orgánico.



* El término turbostático fue introducido para describir una forma intermedia de carbón en la que las capas, en la estructura cristalina, están empacadas equidistantes y paralelas entre sí pero con una distancia interplanar variable y muestran una rotación al azar respecto al plano normal (31).

en relación de 1:2 moles, en donde a 60° C los reactivos funden con formación de agua, la cual es eliminada del sistema mediante una corriente de nitrógeno o presión reducida. Retirando el agua la masa de reacción se torna viscosa y por subsecuente calentamiento a una temperatura aproximada de 165° C, esta se descompone formando un residuo blanco que después de calcinarlo a 600° C contiene un 18.45% en peso de urea y ácido bórico, con un contenido en el producto de reacción de

B	31.6 %
N	20.5 %

que tiene residuos de oxígeno y carbón. El material que así se forma al calentarse en corriente de amoníaco entre 500° y 950° C es nitridado y simultáneamente se forma y elimina agua dando así un producto relativamente puro con composición

B	43.9 %
N	54.2 %

El fenómeno de nitrificación es significativo y la velocidad de esta reacción se incrementa en el intervalo de temperatura mencionada. Las últimas trazas de impurezas se eliminan del producto calentando en corriente de nitrógeno a 1650° C, logrando volatilizarlas.

Otros materiales orgánicos que contienen nitrógeno y que pueden ser empleados son la tiourea, melamina, cianamida, dicianamida y guanidina, pudiendo con estos tres últimos obtener productos comparables o superiores a aquellos obtenidos usando urea.

Como fue mencionado, de esta reacción se ha obtenido un nitruro de boro con estructura turbostática, la cual parece favorecerse por la pre-

sencia de impurezas de óxido de boro. Una ventaja en el método, respecto a los demás, es que no requiere de un soporte como el fosfato tricléico o nitruro preformado para la nitrificación, y que no se ve afectado al incrementar la temperatura en el intervalo indicado.

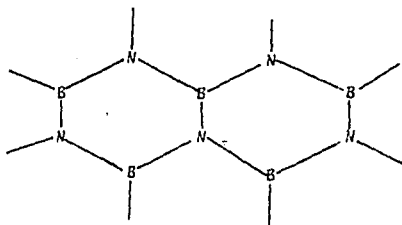
Este método, patentado [17], logró un producto con una estructura turbostática y una composición de

B	43.2 %
N	54.4 %

El nitruro de boro turbostático se estudia más a fondo en el trabajo de Thomas et al [42], en donde determinan el efecto que tienen sobre los cambios estructurales las impurezas de óxido de boro. Utilizando la misma reacción de urea con ácido bórico en corriente de amoníaco a $500^{\circ} - 950^{\circ} \text{ C}$ [16] las impurezas de óxido de boro se eliminan por dos procedimientos:

En el primero se trata el material con amoníaco a temperaturas del orden de 1100° C ; en el segundo se calienta en corriente de nitrógeno a 1650° C , donde suponen que las impurezas de óxido se volatilizan.

Sometiendo estas muestras a estudios de difracción de rayos X encontraron que se lograba un gran ordenamiento en la estructura. La estructura que propusieron fue la siguiente:



con la consideraci3n del acomodamiento paralelo y desordenado de las capas adem1s de mostrar una rotaci3n y traslaci3n al azar respecto al plano normal. Concluyen que la estructura turbostr3tica puede ser t3rmicamente transformada a la forma hexagonal, siendo la temperatura a la cual comienza dicha transformaci3n 1450° C y completada a 1850° C. El proceso es similar a la grafitizaci3n del carb3n. [29]

Aunque el mecanismo no lo establecen claramente, mencionan una relaci3n con una forma de bajo orden y alta energ1a y a su vez obtienen otra de alto orden y baja energ1a mediante el reacomodo de la direcci3n de las capas y acompa1ado por el crecimiento del cristal. Desde luego que este proceso de ordenamiento y crecimiento del cristal es promovido por la presencia de una fase fluida de 3xido de boro, siendo as1 aparentemente incrementada la movilidad de las capas. Esto no parece ser tan il3gico si se supone que parte del mecanismo puede involucrar transferencia del material (por solubilizaci3n) de las regiones preponderantes en alta energ1a a las regiones de orden relativamente bajo, lo cual es un proceso que f3cilmente podr1a lograrse en presencia de la fase fluida de 3xido de boro. Este mecanismo propuesto toma validez por el hecho de que el proceso de ordenaci3n es favorecido al adicionar como "semillas" cristales de nitruro de boro hexagonal o grafito.

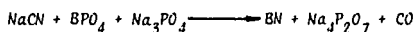
Muchos de los procedimientos para la preparaci3n del nitruro de boro son muy parecidos y cambian entre s1 por el uso de un reactivo que funciona como fuente de boro o nitr3geno.

As1 se pudo comprobar a trav3s de las referencias localizadas en ---
Chemical Abstracts.

Se tienen m3todos para preparar el producto partiendo de 3xidos y cloruro de amonio [18,52] que es similar al que utiliza 3xido de boro y amonaco. --

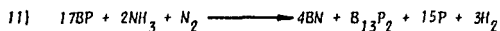
Igualmente se tienen métodos desarrollados independientemente donde se utiliza urea y ácido bórico [19,20] o bien bórax y melamina [21].

10) En la reacción



el rendimiento del producto depende de la temperatura a la que se lleva a cabo, encontrando que a 1000°C en corriente de argón o nitrógeno se logra un producto que presenta fluorescencia. Se observó igualmente que variando la relación inicial de los reactivos las características del producto también pueden variar se y obtener diferentes calidades del mismo [22].

Una reacción en la que se emplea un reactivo con fósforo, como la anterior es



iniciándose a 800°C cuando el amoníaco se disocia y el fósforo del fosfuro de boro es sustituido por nitrógeno a una temperatura de 1100°C, cambiando la estructura cristalina cúbica del fosfuro de boro en nitruro de boro hexagonal. El mecanismo descrito en la reacción es la descomposición del BP en B_{13}P_2 , P y B, el cual reacciona con el nitrógeno disociado del amoníaco [23].

Uno de los materiales menos usuales empleados como fuente de boro en las reacciones es por ejemplo el hexaboruro de calcio que según se reporta [25], es una reacción de nitrificación exotérmica y se lleva a cabo desde los 900° hasta los 2100°C requiriendo de adicionar ácido bórico para favorecer la reacción.

Al parecer resulta importante, porque favorece el desplazamiento de la reacción y el rendimiento del producto obtenido, el hecho de adicionar un exceso de un compuesto de boro (como ya se habla mencionado antes) que puede ser el óxido o el ácido.

Esto es también mencionado en otro reporte (27) en el que al aumentar el exceso de óxido de boro entre 0.5 y 10% se incrementa la cantidad de producto formado.

Uno de los métodos recientes (28) probados para la obtención del nitruro de boro en su forma hexagonal es el que emplea colemanita, el cual es un mineral que contiene borato de calcio. ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

La colemanita tiene una composición aproximada de:

B_2O_3	41.60 %
CaO	26.76 %
SiO_2	4.00 %
MgO	0.89 %
Fe_2O_3	0.04 %
Na_2O	0.05 %
K_2O	0.003%
Al_2O_3	0.09 %
humedad	1.37 %
ppi *	24.249%

Se calcina a 760°C por 30 minutos para molerse y posteriormente, colocarse en navicilla de grafito con corriente de amoníaco y calentando hasta 1160°C a una velocidad de 300°C por minuto, manteniendo esta temperatura por una hora para posteriormente enfriar en atmósfera de argón. El producto final que contenía BN , $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ y $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ fue molido y lavado con ácido clorhídrico 3 N. Lavado y secado el producto se obtuvo un rendimiento de 92.6%.

* ppi
Pérdida por ignición

Se puede apreciar que los métodos más usados y que mejores beneficios reportan son los que emplean el óxido o ácido bórico o bien el mismo borax, - que calentados en corrientes de amoníaco y sometidos a temperaturas relativamente altas, son los más estudiados y aplicados. Obviamente la necesidad de - aprovechar alternativas de materia prima conteniendo boro ha influido en la - variación de los métodos aplicados a fin de lograr calidad y rendimiento en el producto.

Una alternativa para el método que emplea óxido de boro y amoníaco es el que utiliza un lecho de cloruro de sodio y una temperatura de reacción de - 850° - 900°C , para lograr un rendimiento aproximado de 65%, respecto al óxido de boro (32). El diagrama del proceso de fabricación se muestra en la figura 4.

NITRURO DE BORO CÚBICO

Es a partir de 1950 cuando se comienza a gestar la probabilidad de sintetizar ese material tras haber definido claramente las estructuras cristalinas del material de forma hexagonal y de tener además la experiencia de fabricar diamante sintético imitando las condiciones con las cuales se habla formado en la naturaleza, es decir, con altas presiones y temperaturas. Se puede decir que el primer reporte acerca de la preparación del nitruro de boro cúbico es --

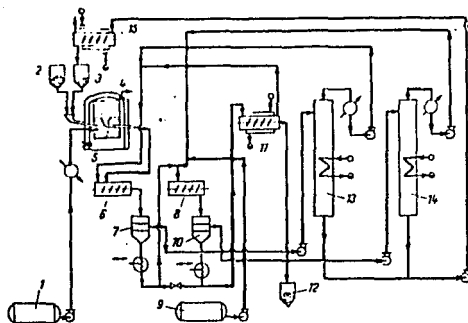


Figura 4. Diagrama de una planta para manufactura de nitruro de boro hexagonal.

- 1.- Tanque de amoníaco.
- 2.- Depósito de óxido de boro.
- 3.- Depósito de cloruro de sodio.
- 4.- Reactor.
- 5.- Corriente de aire para espuma.
- 6.- Extractor de agua.
- 7.- Separador de suspensión acuosa.
- 8.- Extractor con solución de ácido clorhídrico.
- 9.- Tanque para solución de ácido clorhídrico.
- 10.- Separador de suspensión ácida.
- 11.- Secador.
- 12.- Colector de nitruro de boro.
- 13.- Evaporador de escoria.
- 14.- Evaporador de escoria.
- 15.- Secador de escoria.

el de R.H. Wentorf, Jr. (33) en el cual explica que partiendo del nitruro de boro hexagonal y considerando su similitud con el grafito logra obtener la forma cúbica del nitruro de boro, proponiendo el nombre comercial de Borazón, el cual fue registrado por la General Electric Company.

Los valores típicos de presión y temperatura para lograr obtener el material fueron:

	Máxima	Mínima
Presión	85 000 atm.	62 000 atm.
Temperatura	1800° C	1350° C

Comprobó mediante difracción de rayos X, por el método de Debye-Scherrer, que el material tenía una estructura similar a la blenda de zinc con una celda unitaria de

$$3.615 + 0.001 \text{ \AA}$$

y 3.45 g/cm^3 de densidad

el análisis de producto arrojó un resultado de

		Teórico
Boro	41.5 %	43.6 %
Nitrógeno	50.1 %	56.4 %

El color observado en el material obtenido varió entre negro, café o rojo oscuro, debido probablemente al boro, aunque puede lograrse también de color blanco, gris o amarillo. Tras someter el producto a 2000° C en vacío, observo que este no se oxidó, pero sí lo hizo lentamente en el aire, a la misma temperatura.

Con base en esto al utilizar el potasio o bario como catalizadores se observó que era necesario aplicar 70 000 atmósferas de presión durante el proceso, ya que de no hacerlo así estos metales reaccionan con el nitruro de boro hexagonal, difundiendo en él pero no formando nitruro de boro cúbico.

La efectividad de cualesquiera de los catalizadores se ve grandemente reducida por la presencia de pequeños porcentajes de agua, óxido de boro o residuos de materiales procedentes de la obtención de la forma hexagonal.

El color del producto obtenido empleando estos catalizadores tendía a ser negro, aunque algunos cristales eran claros. Se supuso que ello se debía a que parte del catalizador reaccionaba con el nitruro de boro formando así el nitruro del elemento utilizado como catalizador o bien que parte del boro se incorporaba como exceso en el nitruro de boro cúbico.

Al emplear el magnesio como catalizador observó que en la vecindad donde se encontraban las partículas del catalizador se formaban pequeños gránulos duros y menores (un milímetro de diámetro aproximadamente).

Después de probar los catalizadores empleados para sintetizar diamantes - (hierro, níquel o manganeso) encontró que los nitruros de litio, calcio o magnesio eran los más efectivos como tales y lograban altos rendimientos aún empleando presiones tan bajas como 45 000 atm. Además tenía la posibilidad de obtener la forma cúbica del BN mezclando boro con los mismos catalizadores de litio o magnesio, sometiendo los a alta presión y temperatura, aunque no era obtenido con la misma calidad cristalina.

El tamaño del cristal formado está en función de las condiciones de temperatura y presión a las cuales se lleva a cabo la reacción.

El material presentó la suficiente dureza para rayar al diamante y a su vez el diamante lo rayaba. Además se comportaba como un buen aislante eléctrico.

En la patente del mismo Wentorf [34] sobre este procedimiento menciona la necesidad de emplear otros materiales, a manera de catalizadores, como son metales alcalinos o alcalinos térreos, estaño, plomo, antimonio o los nitruros de éstos.

Las condiciones óptimas las fijaba en:

Temperatura	1400° a 1900° C
Presión	75 000 a 100 000 atm.

Posterior a éste se encuentra otro reporte del mismo Wentorf [35] en donde detalla las afinaciones que habla hecho al método y menciona que dependiendo del catalizador es posible aplicar entre los siguientes parámetros para la reacción:

Temperatura	1500° a 2000° C
Presión	50 000 a 90 000 atm.

es decir que para cada catalizador se tiene un valor óptimo de temperatura y presión. Algunos de ellos fueron solamente efectivos a mayor presión y temperatura encontrándose que éstos eran los metales alcalinos, alcalinotérreos, antimonio, estaño y plomo. En sí la gran mayoría de los elementos químicos no son adecuados para emplearse como catalizadores y de manera más general estableció que cuanto mayor es el peso atómico del elemento catalizador, mayor presión se requiere para efectuar la transformación.

A mayores temperaturas la velocidad de reacción es mayor, de modo que -- pequeñas variaciones en los otros parámetros tienen efecto en la calidad del cristal.

Los mejores cristales, con tamaños promedio de hasta 0.5 mm (aproximadamente malla 30) se lograron en condiciones moderadas y en pocos minutos:

Temperatura	1700° C
Presión	50 000 atm.

La velocidad de nucleación también se ve incrementada al elevar la temperatura.

El sistema nitruro de litio-nitruro de boro recibió más atención, encontrando que a las condiciones de reacción se forma un compuesto con una composición aproximada $Li_3N \cdot 3BN$, el que al fundirse actúa sobre el nitruro de boro hexagonal disolviéndolo y precipitando el nitruro de boro cúbico, debido esto al desplazamiento del equilibrio termodinámico en favor de este último a las condiciones de operación.

La mejor nucleación y crecimiento de los cristales se efectúa en las zonas donde se encuentra este compuesto.

El color normal de los cristales del nitruro de boro cúbico preparado bajo las condiciones anotadas (1700° C y 50 000 atmósferas) y empleando catalizadores de nitruro, es amarillo.

La presencia de pequeños porcentajes de boro lo cambian a color café oscuro o negro.

Cambiando los parámetros de reacción a

Temperatura	1900°C
Presión	65 000 atm.

se lograron obtener pequeños cristales blancos del nitruro de boro cúbico.

Al aplicar presión y temperatura con valores menores a los mencionados, - se formó un sólido estable de nitruro de boro hexagonal en forma laminar (hojue las) el cual es frágil y flexible con un comportamiento mecánico similar al grafito.

La forma geométrica de los cristales cúbicos del nitruro de boro obtenido fueron tetraédricos u octaédricos, como se ve en las figuras 5 y 6.

Los estudios de difracción de rayos X permitieron establecer que el tamaño de la celda unitaria para el nitruro de boro cúbico obtenido era ligeramente mayor que la del diamante, con valores de 3.615 contra 3.56 angstroms, respectivamente. En la figura 7 se muestran los patrones de difracción de rayos X comparativos de ambos materiales.

Las figuras 8 y 9 muestran los dispositivos empleados para la preparación del nitruro de boro cúbico.

Es importante mencionar que el trabajo de Wentorf, Jr. se basó en el trabajo que previamente habla efectuado Pease (36), el cual constituye la primera investigación formal encaminada al estudio riguroso del compuesto, y del cual - se hablará ampliamente más adelante.

El interés que despertó el material por sus propiedades condujo a una serie de investigaciones que desembocaron en nuevos métodos de síntesis y el es

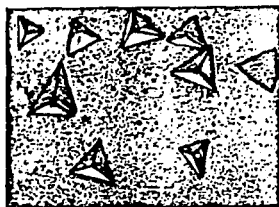


Figura 5. Cristales de forma tetraédrica de nitruro de boro cúbico.



Figura 6. Cristales de forma octaédrica de nitruro de boro cúbico.



32

Figura 7. Patrones de difracción de rayos X para nitruro de boro cúbico y diamante. (método de Debye-Scherrer)

Figura 8. Dispositivo tipo Belt para alta presión y temperatura empleado en la síntesis del nitruro de boro cúbico.

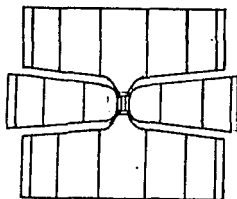
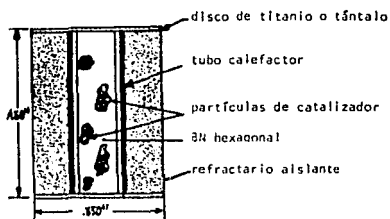


Figura 9. Dispositivo Interior de reacción.



tudio de las propiedades de los materiales obtenidos. Wenton⁵, Jr. publica posteriormente el resultado de un trabajo [37] en el que describe un nitruro de boro cúbico semiconductor, con dos tipos de cristales que se logran dependiendo de las impurezas que son adicionadas de manera controlada conjuntamente con el catalizador que ya de manera práctica había demostrado los mejores resultados: los nitruros de litio, calcio y magnesio.

El mismo autor reporta un cristal semiconductor tipo P* que se obtiene al agregar entre 0.01 a 1% en peso de berilio metálico o bien alguna sal del mismo a la mezcla de reacción del nitruro de boro hexagonal con el nitruro de litio. En estos cristales su color azul, se intensifica al aumentar la proporción de dicha impureza, presentando una resistividad del orden de 10^3 ohm-cm y energías de activación para la conducción, en el intervalo de 25° a 440°C, entre 0.19 y 0.23 eV. Mediante datos espectrográficos se dedujo que los átomos de berilio pueden sustituir a los de boro o nitrógeno, aunque no se podría precisar exactamente cuáles, dentro de la estructura cúbica del nitruro de boro formando así niveles o posiciones de aceptores de electrones.

Otros cristales llamados tipo N* se formaron al agregar en la mezcla de reacción impurezas de azufre, silicio o cianuro de potasio.

En este caso se observó que el azufre en proporción de 0.3 a 3% y usando nitruro de magnesio como catalizador, por su mayor poder desoxidante respecto al nitruro de litio, se lograban obtener cristales también con resistividades de 10^3 ohm-cm a 25°C.

La explicación anotada para tal comportamiento consistió en suponer que los átomos de azufre reemplazan a los de nitrógeno en la red cristalina cúbica. Los cristales de color amarillo pálido presentaron una energía de activación para la conducción de aproximadamente 0.05 eV. La resistividad de estos cristales estaba en el intervalo de 10^5 a 10^7 ohm-cm a 25°C.

* Tipo P: Positivo
Tipo N: Negativo

Para ambos cristales, tipo P o N, las impurezas se difundieron dentro - del cristal más lentamente que en el diamante a valores de presión de 60 Kbar y temperaturas del orden de 1500°C. Al exponer los cristales de nitruro de boro cúbico a las impurezas mencionadas o sus mezclas, por periodos de más de - treinta minutos, no indujeron cambios detectables en la resistividad y solamente ligero cambio en el color, haciéndolo más pálido. A menudo el color amarillo de los cristales de nitruro de boro cúbico y nitruro de litio se pierde al ser calentados entre 400° y 500°C. Al enfriarse retorna a su color original. La explicación tentativa era que a bajas temperaturas existían dos estados separados por una energía correspondiente a la absorción en el azul (aproximadamente 2.6 a 3.0 eV) pero a mayores temperaturas son alterados por agitación térmica y la absorción de la luz azul se reduce grandemente. Hasta ese entonces no se había hablado de estos estados. La mayoría de los cristales -- preparados por el método descrito, según se menciona, no eran de gran tamaño.

Un trabajo relacionado con este fue publicado en una patente (41) haciendo mención de un nitruro de boro conductor que se preparó utilizando un catalizador de tipo metálico en una cantidad de 0.01 a 10% en peso de azufre o selenio, respecto al peso de nitruro de boro hexagonal inicialmente empleado en la mezcla de reacción.

Con las siguientes condiciones:

Temperatura	1500°	a	21000°C
Presión	50 000	a	100 000 atm.

se obtuvo un nitruro de boro con una resistencia específica entre 1×10^4 a 6×10^5 ohm-cm.

Los catalizadores empleados son los mismos que en su trabajo inicial, es decir, de metales alcalinos o alcalinotérreos, plomo, antimonio, estaño o los nitruros de los mismos.

Un ejemplo de la carga para cristales semiconductores tipo N es el siguiente:

BN hexagonal	1.7 g
Li_3N	0.425 g
S	0.2 g
Temperatura	2050° C
Presión	77 000 atm.
Tiempo	20 min
Diámetro de Cristales	0.1 a 0.3 mm
Resistencia Específica	4×10^5 a 3×10^6 ohm-cm

La carga para cristales tipo P, con las características mencionadas es la siguiente:

BN hexagonal	1.7 g
Li_3N	0.425 g
S	0.05 g
Temperatura	2000° C
Presión	54 000 atm.
Tiempo	30 min
Resistencia Específica	2×10^5 ohm-cm

El posible uso del material fue enfocado a la aplicación en transistores, materiales electroluminiscentes para fuentes luminosas o contadores de partículas de alta energía, como catalizador para oxidaciones a alta temperatura y algunos sistemas de cálculo debido al fenómeno de memoria observado - cuando pequeñas corrientes circulan a través de este tipo de cristales estando conectados en serie.

En otro trabajo Bundy y Wentorf, Jr. (38) reportan una transformación directa en la forma cúbica del nitruro de boro, a partir de su forma hexagonal, mediante el empleo del aparato tipo Drickamer (Fig. 10) preparando una muestra para ser prensada como se indica en la misma figura.

Experimentalmente se determinó que una presión de saturación se alcanza a un valor de 17 Kbar para pastillas de nitruro de boro hexagonal, en tanto que comparativamente con pastillas de hierro dicho valor de presión de saturación se encontró en 130 Kbar. De estos hechos se supusieron dos cosas:

Una fue que el flujo plástico del pistón del carburo de tungsteno del aparato se presentó antes que la resistencia que era capaz de soportar la muestra.

La otra suposición fue que en una fase de transición en la reducción -- de volumen, ocurrió en el espécimen un cambio en su estructura de su forma hexagonal a la cúbica.

Al someter la muestra a una prueba de difracción de rayos X se determinó la presencia de nitruro de boro cúbico. Se dedujo entonces que en apariencia la presión de saturación indicaba la transformación directa y espontánea del nitruro de boro de una forma a otra.

En otras experimentaciones llevadas a cabo en un aparato tipo "belt" - (como el de la síntesis inicial del nitruro de boro cúbico) mostrado en la Fig.

Figura 10. Aparato tipo Drickamer.

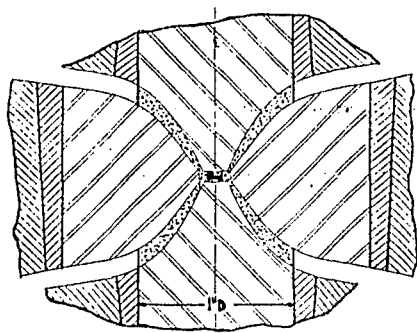
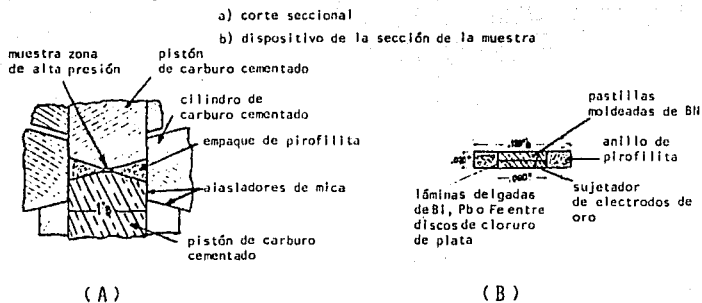


Figura 11. Sección de alta compresión del aparato tipo Belt.

11, con el fin de observar el comportamiento del nitruro de boro bajo diferentes condiciones de temperatura y presión, y según las muestras preparadas en la figura 12, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla V conforme a los arreglos usados en las muestras en cada caso. Basándose en estos datos construyeron un diagrama de presión-temperatura que aparece en la figura 13, - en donde las líneas fuertes muestran las condiciones de equilibrio entre la forma cúbica y la hexagonal, obtenidas experimentalmente y con el uso de catalizador (39).

La prolongación de dichas líneas, es decir la localización del punto triple, de la forma líquida-hexagonal-cúbica y la línea de fusión de la forma cúbica, son extrapolaciones basadas en estimaciones y analogía de datos con el comportamiento del carbono (40).

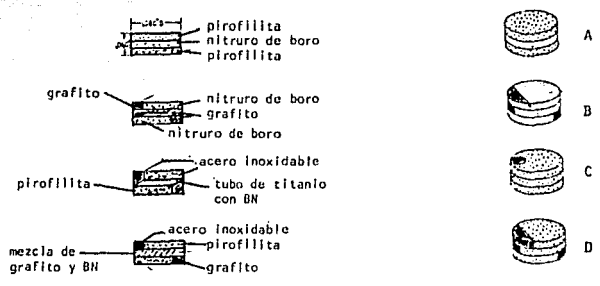


Figura 12. Configuraciones de la muestra usadas en el aparato de la figura 11.

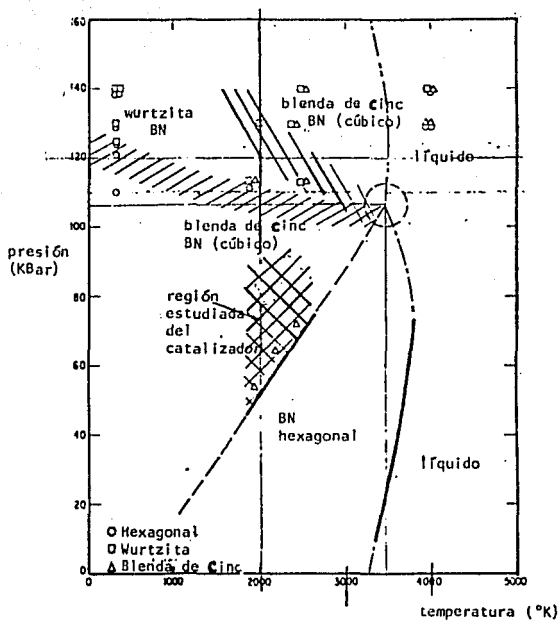


Figura 13. Diagrama de presión-temperatura desarrollado por Bundy y Wentorf, Jr. (38), mostrando algunas de las fases de equilibrio para BN y las regiones de P y T en las que se forma de manera espontánea la estructura de wurtzita y blenda de Cinc a partir de la forma hexagonal.

Tabla V. *Parámetros de reacción y estructuras obtenidas en la transformación de nitruro de boro hexagonal (38).*

Tipo de BN	Forma Muestra	Presión Kbar	Temp. °K	Tiempo seg	Estructura		
					W	BZ	H
PBN	Fig. 12c	130	2400	60	a	a	
PBN	Fig. 12c	113	2500	60	b	a	
PBN	Fig. 12c	113	1900	60	a	a	b
MBN	Fig. 12a	140	300	300	m	?	m
MBN	Fig. 12b	140	2500	10mseg	a	?	a
PBN	Fig. 12d	130	2000	10mseg	a	-	-
MBN	Fig. 12a	130	300	300	m	?	a
MBN	Fig. 12a	140	300	300	m	?	m
PBN	Fig. 12a	125	300	300	b	-	a
MBN	Fig. 12a	110	300	300	-	-	a
MBN	Fig. 12a	121	300	300	-	-	a
MBN	Fig. 12b	140	4000	10msec	a	m	b
PBN	Fig. 12b	130	4000	10msec	-	a	b
PBN	Fig. 12b	130	4000	10msec	-	a	b

PBN = nitruro de boro "puro"

MBN = nitruro de boro moldeado

Estructura: W wurtzita

BZ blenda de cinc

H hexagonal

Proporción encontrada

de la estructura

a alta

m media

b baja.

Sobre el mismo diagrama se anotaron los puntos experimentales determinados para las formas cristalinas y marcadas con círculos, cuadros y triángulos para las estructuras hexagonal, de wurtzita y blenda de cinc, respectivamente.

La mínima presión para una transformación directa a la forma cúbica (llamada aquí forma densa) aparece aproximadamente entre 110 y 120 Kbar y con una temperatura mayor o igual de 2000°K .

Para temperatura ambiente el umbral de presión requerida para la transformación fue de 125 a 130 Kbar. Del mismo modo se encontró que a bajas temperaturas se formaba preferentemente el sistema de tipo wurtzita, y para temperaturas del orden de 3000° a 4000°K . la estructura tipo blenda de cinc era la predominante.

Desafortunadamente no se encontró en el diagrama una línea que diferencie el equilibrio de ambas formas.

En estas transformaciones de fase directas, de sólido a sólido, el tamaño resultante de los cristales fue muy pequeño, de una micra o aún menor, la cual es una característica contrastante con el método que usa catalizador.

Las pruebas de difracción de rayos X comprobaron las estructuras supuestas.

Con este trabajo se reafirma la estructura establecida para la forma cúbica del nitruro de boro, así como la posibilidad de transformación de la forma hexagonal en cúbica, mediante la aplicación adecuada de temperatura y presión.

Estos resultados son comprobados por el trabajo de Colebur y Forbes (73), en donde es notoria la concordancia de los valores de presión para la transformación hexagonal a la forma cúbica del tipo de blenda de cinc.

Ellos partieron de la forma hexagonal del nitruro de boro con impureza de 1% de óxido de boro y una densidad de 2.2 g/cm^3 y la transformación a la forma cúbica ocurrió a

Temperatura	230° C
Presión	122Kbar

El decremento detectado en el volumen fue de aproximadamente un 19% y la densidad de $3.48 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$

Las pruebas de difracción de rayos X comprobaron que la estructura del material transformado fue predominantemente de tipo cúbico (blenda de cinc), - aunque se encontraron trazas de la forma hexagonal (wurtzita).

Además los datos de los patrones de difracción dados por Coleburn y Forbes coinciden mucho con los reportados por Bundy y Wentorf, Jr. como se puede ver en las tablas VI y VII (38, 73).

La compresibilidad del diamante, el grafito y nitruro de boro hexagonal es estudiada por Lynch y Drickamer (74) quienes presuponen que para el caso del diamante, posee un enlace covalente con hibridación sp^3 mientras que para el grafito esta es sp^2 . Debido a que se había venido estableciendo una gran similitud entre las características estructurales de estos materiales con el nitruro de boro, al efectuar pruebas de compresibilidad sobre la forma hexagonal de este último encontraron que alcanza valores mayores en este parámetro, como se puede apreciar de los datos de las tablas VIII y IX.

La explicación a este comportamiento se basa en la suposición de que las fuerzas entre los planos de los átomos de carbono, en el grafito, son enteramente de Van der Waals y que las fuerzas interatómicas dentro del plano son covalentes y separables de las interacciones de Van der Waals perpendiculares al plano.

Aun cuando presentan un diagrama comparativo para la compresibilidad de los materiales, no concluyen nada relativo a los resultados de la compresibilidad del nitruro de boro hexagonal, excepto eso, es decir que es más compresible en la dirección de sus dos ejes cristalinos a y c, que el mismo grafito bajo parámetros de presión equivalentes. Fig 14 y 15. A mí me hace pensar, muy particularmente, que la suposición de Pease (36) respecto a la diferencia estructural entre el nitruro de boro hexagonal y el grafito sobre el "apilamiento" de las capas, puede encontrar cierto fundamento aun cuando este sea meramente intuitivo, ya que si se observan los valores citados por Lynch y Driehamer para la longitud de los ejes cristalinos a y c en estos compuestos y además consideramos la diferencia de cargas entre los átomos de boro y nitrógeno y la naturaleza del enlace presente entre ambos, podrían considerarse como factores coadyuvantes para el comportamiento de compresibilidad encontrado.

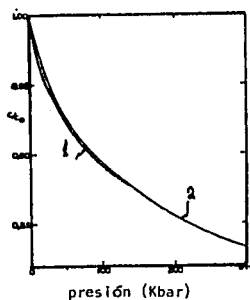


Figura 14. Gráfica de compresibilidad para el nitruro de boro hexagonal y el grafito en dirección del eje cristalino c.
 1- curva para BN (74)
 2- curva para grafito

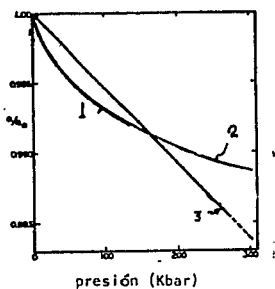


Figura 15. Gráfica de compresibilidad para el nitruro de boro hexagonal y el grafito en dirección del eje cristalino a. (74)
 1- curva para BN
 2- curva para grafito
 3- curva para diamante

Tabla VI. *vistancias interplanares obtenidas de los patrones de difracción de rayos X para el nitruro de boro con estructura tipo blenda de cinc y wurtzita.* [38]

Estructura tipo blenda de cinc

$$a = 3.62 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$\text{densidad teórica} = 3.48 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$$

hkl	distancia observada	distancia calculada
111	2.09	2.09
200	1.81	1.81
220	1.28	1.28
311	1.086	1.09
222	-----	1.045
400	0.904	0.905
331	0.832	0.831

Estructura tipo wurtzita

$$a = 2.55 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 4.20 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$\text{densidad teórica} = 3.49 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$$

hkl	distancia observada	distancia calculada
100	2.21	2.21
002	2.10	2.10
101	1.96	1.96
102	1.52	1.52
110	1.275	1.276
103	1.185	1.183
200	-----	1.105
112	1.09	1.091

Tabla VII. Distancias interplanares obtenidas de los patrones de difracción de rayos X para el nitruro de boro con estructura tipo blenda de cinc y wurtzita. [73]

Estructura tipo blenda de cinc

$$a = 3.62 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$\text{densidad teórica} = 3.48 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$$

hkl	distancia observada	distancia calculada
111	2.088	2.09
200	1.806	1.81
220	1.276	1.28
311	1.093	1.09
222	1.046	1.045
400	-----	0.905
331	0.831	0.831

Estructura tipo wurtzita

$$a = 2.55 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 4.20 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$\text{densidad teórica} = 3.49 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$$

hkl	distancia observada	distancia calculada
100	2.199	2.21
002	2.088	2.10
101	1.951	1.96
102	1.534	1.52
110	1.276	1.276
103	1.184	1.183
200	-----	1.105
112	1.093	1.091

Tabla VIII. Parámetros de estructura cristalina y compresibilidad del grafito. (74)

V/V_0	c/c_0^b	a/a_0^c	$(c/c_0)/(a/a_0)$	P (Kbar)
1.00	1.000	1.000	1.000	0
0.98	0.9826	0.9987	0.9839	7.8
0.96	0.9645	0.9977	0.9667	17
0.94	0.9465	0.9966	0.9498	72
0.92	0.9286	0.9954	0.9329	48
0.90	0.9104	0.9943	0.9156	72
0.88	0.8923	0.9931	0.8985	101
0.86	0.8650	0.9919	0.8812	139
0.84	0.8562	0.9905	0.8644	195
0.82	0.8383	0.9890	0.8476	285
0.80	0.8200	0.9877	0.8302	365

$$b_{c_0} = 6.7078 \text{ \AA} \quad c_{a_0} = 2.4612 \text{ \AA}$$

Tabla IX. Parámetros de estructura cristalina y compresibilidad del nitruro de boro. (74)

V/V_0	c/c_0^a	a/a_0^b	$(c/c_0)/(a/a_0)$	P (Kbar)
1.0	1.000	1.000	1.000	0
0.98	0.9821	0.9989	0.9832	4.5
0.96	0.9641	0.9979	0.9661	12.3
0.94	0.9461	0.9968	0.9491	25
0.92	0.9282	0.9956	0.9323	44
0.90	0.9102	0.9944	0.9153	68
0.88	0.8922	0.9931	0.8984	100
0.86	0.8743	0.9918	0.8815	

$$a_{c_0} = 2.5040 \text{ \AA}$$

$$b_{a_0} = 6.6612$$

1922

- CA16 1053³ Preparación de nitruro de boro en grandes cantidades.
F. Meyer and R. Zappner. Ber. 54B 560-6 (1921).

1927

- CA21 1383⁵ Preparación y propiedades del nitruro de boro cristalizado.
V.M. Goldschmidt. Norsk. Geol. Tids. 1926, 258-65.

1937

- CA31 8844⁶ Nitruro de Boro.
I.G. Shafran and B.F. Ormat. Russ. 50,556 Feb 28, 1937.

1938

- CA32 7886⁸ Nitruro de boro.
The British Thompson - Houston Co. Ltd. Brit 483, 201 Apr 13, 1938.

1953

- CA47 11062 d Nitruro de boro.
A.A. Giardini. (6U.S. Bur. Mines. Norris, Tenn). U.S. Bur, mines, Inform. Circ. No. 7664, 13p. (1953).

1955

- CA49 2695 i Nitruro de boro.
Norton Grinding Wheel Co. Ltd. Brit. 711, 254 June 30, 1954.

1956

- CA50 4690 d Preparación del nitruro de boro.
G.A. Meerson, G.V. Sansonov, and N. Ya. Tseitina. Ognevporý 20 72-9 (1955).

1957

- CA51 18533 q Nitruro de boro.
Fatterley and Geo R. Watson (to Norton Co.) U.S. 2 801 903 Aug 6, 1957.

1958

- CA52 18048 f Preparación y Estructura del nitruro de boro.
A. Hérald, B. Marzuf, and P. Pério. Compt. Rend. 246, 1866-8 (1958).

- CA52 20941 f Nitruro de boro.
Mole Noron S.p.a. Ital 526,303 May 16, 1955.
- CA52 15854 h Nitruro de boro.
Jonas Kamlet. (to National Distiller and Chemical Corp.) U.S.
2839 360. June 17, 1958.
- CA52 2351 f Nitruro de boro.
Alfred R. Globus. (to United International Research, Inc.) U.S.
2 812 240 Nov 5, 1957.
- CA52 14996 i Nitruro de boro.
Louis A. Conant and Evart F. Hittle. (to Union Carbide Corp.)
U.S. 2 834 650 May 13, 1958.
- CA52 9538 e Nitruro de boro.
Frank H May and Vladimir V. Leva shel. (to American Potash &
Chemical Corp.) U.S. 2 824 787 Feb 25, 1958.

1959

- CA53 6858 f Preparación de los nitruros de boro, aluminio, galio e indio.
(Siemens-Schuckert werke Akt-Ges., Erlangen, Ger) Z. Anorg. U.
Allgem. Chem. 298, 22-33 (1958).
- CA53 2565 c Formas del nitruro de boro.
Kenneth W. Taylor. (to Carborundum Co.) U.S. 2 855 316 Oct 7,
1958.

1960

- CA54 25675 f Nitruro de boro abrasivo.
Robert H. Wentorf, Jr. (to General Electric Corp.) U.S. 2 947
617 Aug 2, 1960.
- CA54 17131 c Estructura cúbica del nitruro de boro.
R.H. Wentorf, Jr. (General Electric Co. Research Lab., Lab.
Schenectady, NY.) Cong. Intern. Chim. Pure et Appl. 16^e Paris
1957 Mem. Sect. Chim. Minérale 535-7 (Pub 1958).
- CA54 12520 d Nitruro de boro.
Wilbor R. Lauzaw (to Union Carbide corp.) U.S. 2 922 699 Jan 26,
1960.

- CA54 6059 d Nitruro de boro.
V.D. Romanov., G.B. Samsonov and D.I. Nikitin. USSR 120, 509,
June 19, 1959.

1961

- CA55 26922 i Nitruro de boro.
V.M. Sleptsov and G.V. Samsonov. Voprosy Poroshkavoi Met.
Protchnosti Materialov Akad. Nauk UKI SSR 1958 No. 6 65-79.
- CA55 16921 a Preparación de nitruro de boro mediante la nitrogenación de
mezclas de óxido de boro y carbón.
U.M. Sleptsov and O.V. Samsonov. Zhor. Priklad. Khim 34, 501 505
(1961).
- CA55 5885 g Nitruro de boro.
G.U. Samsonov, M.S. Kovalchenko and V.M. Sleptsov. USSR 129 647
July 1, 1960.
- CA55 26385 b Nitruro de boro.
Lawrence M Litz (to Union Carbide Corp) U.S. 2974013 Mar 1, 1961.
- CA55 7777 a Nitruro de boro.
Frank H. Mag and Charles C. Cook. (to American Chemical Potash
Corp.) US. 2,954,469 Nov 8, 1960.

1962

- CA56 1147 h Nitruro de boro.
United States & Borax Chemical Corp. by Anthony Arthur Robinson
Wood and Eric C. Cheers. Brit. 870, 084, Appl. Mar 24, 1958.
- CA56 1147 f Nitruro de boro.
Nitruro de boro.
(Union Carbide Corp.) by Elmer miller Kiny. Ger 1 087 578 App.
Dec 3 1958; U.S. Dec 11, 1957).
- CA56 4367 i Nitruro de boro.
Hitachi Ltd. (by AkinoIn Masuda) Japan 11822(60) Aug 24.
- CA56 13799 h Nitruro de boro.
Lawrence Marvin Litz and Robert A. Mercury (to Union Carbide
Corp.) Brit 874,166 Aug 2, 1961; U.S. Appl Dec 11, 1957.

- CA57 12103 d Nitruro de boro.
 (Union Carbide Corp) by Robert A. Mercury and Lawrence M. Litz.
 Ger 1 112 052 Aug 3 1961, U.S. Appl. Dec 15, 1958.
- CA58 8676 c Síntesis del carburo y nitruro de boro.
 F.M. Bosch. (Univ. Ghent., Belg) Silicates Ind. 27, 587-90 (1962).
- CA59 1311 b Proceso de producción contínuo de nitruro de boro.
 Elektroschmelzwerk Kempton, GmbH, Belg 621292 Feb 11, 1963.

1964

- CA60 5107 d Nitruro de boro.
 Bureau of Industrial Techniques (by Senichi Nakamura, Zenzaburo
 Arai and Chojii Hoku chi) Japan 22852(63) Oct 28, Appl. Nov 14,
 1961. 2pp.
- CA60 5102 c Preparación de nitruro de boro puro.
 B. Zavorsk and A. Turski. (Balska Akad Warsaw) Silicates Ind.
28 (10), 463-6 (1963).
- CA60 10188 g Nuevo nitruro de boro pirolítico.
 M. Basche and D. Schill. (Union Carbide de Corp., New York,
 N.Y.) Mater. Design Eng. 59 (2) 78-81 (1964).
- CA60 11655 d Nitruro de boro.
 Mitsubishi Electric Manufg. Co., Ltd. (by Takeo Okada and Zenjiro
 Ciohina) Japan 2254 (63) Mar 18 Appl. July 2, 1960 2pp.
- CA60 15477 b Nitruro de boro mediante un proceso contínuo.
 Elektroschmelzwerk Kempton GmbH (by Alfred Lipp) Ger 1 165 557.

1965

- CA62 4948 f Formas densas del nitruro de boro.
 General Electric Co. (by Francis P. Bundy and Robert H. Wentorf.,
 Jr.) Fr. 1,360,909 May 15, 1964; U.S. appll. may 2, 1962, 16 p.p.
- CA62 10111 q Nitruro de boro.
 Akinori Muta. U.S. 3,169,828 Feb 16 1965. Appl. Feb 19, 1964 2pp.
- CA63 5277 d Método de manufactura del nitruro de boro.
 Anthony A.R. Wood and Eric C. Shears. (to U.S. Borax & Chemical
 Corp.) U.S. 3, 189, 412 June 15, 1965 Appl. March 19, 1959, 3pp.

- CA63 15841 f Síntesis del nitruro de boro cúbico.
Hiroshi Konno and Katsuya Kuda ka. (Mitsubishi Metal Mining Co., Omiya Japan) Kogyo Kagaku Zasshi. 68(5) 1016-17 (1965).
- 1966
- CA64 96 h Desarrollo de cristales de nitruro de boro.
Robert H. Wentorf, Jr. (to General Electric Co.) U.S. 3, 192, 105. June 29, 1965, Appl. April. 1963; 5 pp.
- CA64 14039 d Producción de nitruro de boro.
Timothy E. O'connor (to E.I. du Pont de Nemours & Co.) U.S. 3, 241, 919. March 22 1966. App. 1960 June 19 1963 11 pp.
- CA65 13196 h Síntesis de nitruro de boro. Nitruro de boro a partir de cloruro de boro y amoniaco.
Semichi, Nakamura and Zenzaburo, Arai. (Gout Ind. Res. Inst., Nagoya, Japan) Nagoya Kogyo Gijutsu. Shikensho Hakoko 15 (7), 205-9 (1966).
- CA66 5451 d Investigación del sinterizado de polvos de nitruro de boro mediante prensado en caliente.
I.G. Kuznetzova and D.N. Poluvoyarinov. Tr. Mosk-Tekhnol Inst. No. 50, 205-9 (1966).
- CA67 75001 t Nitruro de boro.
"Montecatini Societe Generale per L'Industria Mineraria e Chimica". Brit 1 071 870. June 14, 1967.
- CA67 96357 d Preparación de nitruro de boro puro.
Tadeuz Nieminsky, Bogosz Zaborski and Andrzej Turski. (Polska. Acad. Nauk. Warsaw) Przegl. Elektron 7 (7) 324-8 (1966).
- CA67 104733 r Preparación de nitruro de boro mediante la reacción de triclورو de boro con amoniaco y cristalización por tratamiento térmico.
Hiroak, T and Kikou, I. (Japan at Energy Res. Inst. Tokai Res. Estab. Tobai.) Kogyo Kagaku Zasshi 70 (5) 617-21 (1967).
- CA67 119883 p Nitruro de boro.
M. Socci, S. Dappalard and E. Lubatti. Metal. Ital 59 (7), 587-94 (1967).

- CA68 107607 j Efecto de la purificación termoquímica de nitruro de boro en polvo en sinterizado mediante prensado en caliente.
I.G. Kuznetsova et al. Tr. Mosk Khim-Tekhnol. Inst. No. 55 187-92 (1967).
- CA69 3892 j Cristalización de nitruro de boro cúbico y diamante sintético.
Bezrukov, G.N. et al. (Vses. Nauch. Issled. Inst. Abrasivov Shilfovaniya, Leningrad, USSR) Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1968 179 (6) 1326-8.
- CA69 79845 k Preparación de nitruro de boro.
Ito Aisashi; and Higashi Kei. (Kyusho Univ., Fukuoka, Japan) --- Kyusho Kozan Gakkaishi 1968, 36 (6) 248-8.

1969

- CA70 49156 e Nitruro de boro hexagonal.
Babl. Albert; Geng. Heinz (Lonza-Werke GmbH) U.S. 3 415 625 Dec 10, 1968 Appl. 03 Feb 1967 2pp.
- CA70 50101 z Efecto de las condiciones de síntesis sobre las propiedades del nitruro de boro.
Repenko, K.N.; Getman, I.A. (USSR) Sb. Nauch. Fr. Ukr. Nauch. Issled Inst. Ognev porov 1967 No. 10 118-28.
- CA70 41402 w Análisis termodinámico de la síntesis del nitruro de boro con la ayuda de algunas reacciones en fase gaseosa.
Shavlov, Yu. Kh.; Petrov, A.S.; Oigenblik, A.A. (Mosk, Inst. --- Electron. Mashinostr. Moscow, USSR) Zh. Fiz. Khim. 1968. 42 (11). 2932-3.

1970

- CA72 6831 e Desarrollo de diamante y nitruro de boro cúbico a partir de sistemas multicomponentes.
Gielissie, P.J. (Spec. Mater. Dep., Gen. Elec. Co., Detroit, --- Mich.) Pap. Proc. Gen. Meet. Mineral Soc. London, London.
- CA72 139166 p Síntesis de nitruro de boro cúbico.
I.S. Hajima; U. Masum; N. Suichi. (Fac. Eng., Nagoya Univ., Nagoya Japan) Yogyo Kyoko Shi 1970, 78 (893), 1-8).

- CA72 74264 x Preparación de polvo de nitruro de boro de alta pureza.
Schmitt, E.R.; Edwards, R.K. (Y-12 Plant, Union Carbide Corp.
Oak. Ridge., Tenn) U.S. At. Energy Comm. 1904 y 1688 56 pp.
- CA72 128269 y Síntesis de nitruro de boro a partir de boratos de tierras alcali
nas en atmósfera de amoníaco.
Nakamura, S. (Gov. Ind. Res. Inst. Nagoya, Japan) Kogyo Kagaku
Zasshi, 1969, 72(7); 1496-1473.

1971

- CA74 56931 z Nitruro de boro.
Y. Tomosaburo and H. Tadash (Showa denko KK) Japan 70 36 213. 18
Nov 1970, Appl 30 Dec 1965. 2pp.
- CA74 83595 n Síntesis de nitruro de boro hexagonal.
U. Masumi and Salto Hajime. (Gunma, Univ., Kiryo, Japan) Kogyo
Kugaku Zasshi 1970, 73(8) 1783-8.
- CA74 90608 J Efecto de la temperatura de síntesis sobre el sinterizado de ni-
truro de boro.
Repenko, K.M., et al. (Uki, Nauk. Issled. Inst. Ogneuporov, --
Kiev, USSR) Ognevpory 1971, 36 (2), 37-43.
- CA75 112893 y Nitruro de boro.
Yamashita, M. (Japan) Kagaku Kogyo 1971 22(7) 1981-7.
- CA75 155541 z Composición, estructura y propiedades del nitruro de boro.
Bakul, B.N.; Drikhna, A.F. (USSR) Sim Almazy 1971, 3(1) 36-42.

1972

- CA77 130003 d Síntesis de nitruro de boro cúbico policristalino.
Ichinose, K and Aoki, T. (Toshiba Res. Dev. Cent., Tokyo Shibaura
Electr. Co. Ltd Kawasaki.
Matter. Res. Bull. 1972, 7(9) 999-1003.

1973

- CA78 77620 v Nitruro de boro hexagonal.
Klusidman, M.B. (USSR) Fiz. Tverd Tela (Leningrad) 1972, 14(11),
3287-9.

- CA78 60316 c Nitruro de boro cúbico abrasivo.
Ponomarenko, V.A.; Digonskii, V.V.; Davidenko, V.M.; Sokhor, M.I.; Pavlov, V.S.; Kovalichuk, Yu M.; Lysanov, V.S.; Varzanov, M.A.; Rybakov, V.A.; et al. (all Union Scientific Research Institute of Abrasives and Polishing). S. African 7102, 251 (cl. -- C01b), 08 May 1972, USSR Appl. 1,476, 053, 12 Oct 1970; 11pp.
- CA79 23010 v Nitruro de boro cúbico.
Wentorf, Robert. Henry, Jr.; Rocío, William Archillo (General -- Electric Co.) Ger. Offen. 2,248,539 (cl. C01b, C22c), 26 Apr 1973 Appl. P22 48 539,8, 80 Jun 1972; 25pp.
- CA78 139638 t Nitruro de boro.
Murasoto, Shigetaka (Cent. Res. Inst. Showdenko Co., Ltd.; Tokyo, Japan). Kotai Botsuri 1971, 6(2), 740-3.
- CA79 55548 w Nitruro de boro a partir de boratos alcalinos.
Nakamura, Senichi (Agency of Industrial Sciences and Technology) Japan Kokai 73 05, 689 (Cl. 15m1), 24 Jan 1973, Appl 71 39,608, - 04 Jun 1971 5pp.

1974

- CA80 53342 w Preparación de nitruro de boro cúbico con catalizadores que contienen aluminio.
Taylos, Abraham; Doyle, Norman J. (Westinghouse Electric Corp.) U.S. 3, 768,972 (Cl. 23/300; B01d, C01b), 30 Oct 1973, Appl. 142 040, 10 May 1971, 4pp.
- CA80 127598 h Formación y propiedades de nitruro de boro cúbico.
Wakatsuki, Masao. (Tokyo Shibaura Electr. Co., Ltd. Kawasaki).
- CA80 122877 p Síntesis de nitruro de boro turbostático.
Poluboyarinov, D.N.; Dadkovskii, E.P.; Kuznetsova I.G. (USSR). Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst. 1973, 72, 79-81.
- CA80 72536 d Nitruro de boro cúbico policristalino.
Davidenko, V.M.; Digonoskii, V.V.; Makedon, I.D.; Sokhor, M.I.; Feldyn, L.I.; Filonenko - Borodich, N.E. (All-Union Scientific-- Research Institute of Abrasives and Grinding) Ger. Offen 2226586 (Cl. C01b), 13 Dec. 1973 Appl. P2226586.7-41, 31 May 1972.

CA80 75543 d Nitruro de boro.

Ozaki Shoichiro; Takahashi, Toru.; Kamiyana, Yoshiyasu. (Mitsui - Toatsu chemicals, Inc.) Japan Kokai 7378, 100 (Cl.15M1) 19 Oct - 1973, Appl. 728643, 22 Jan 1972; 3pp.

CA81 125939 s Nitruro de boro.

Kitsokawa, Toyosuke; Ishii, Masaji. (Denkei Kogaku KK., Tokyo, Japan). Kinzoku, 1974, 44(4), 52-6.

1975

CA82 158313 v Nitruro de boro cúbico.

Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 75 20.999 (Cl.15 ml), 05 Mar 1975, Appl. 73 71, 750, 27 Jun 1973; 4pp.

CA82 158314 h Nitruro de boro cúbico.

Wakatsuki, Masao.; Ichinose, Kazuki; Aoki, Toshio; Maeda, Yudaka (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.). Kokai 75 21,000 (Cl. 15 ml) 05 Mar 1975, Appl. 7371,951, 26 June 1973 10pp.

CA82 173176 h Nitruro de boro cúbico.

Kabayama, Takahiko; Ikezama, Tetsuroh (Komatsu Mfg. Co., Ltd) Ger. Offen. 2 408 436 (cl. C04B) 13 Mar 1975, Japan Appl. 7393, 291, - 22 Aug 1973 7pp.

CA82 127093 f Nitruro de boro cúbico.

Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai, 74, 135, 899 (cl. 15M1) 27 Dec -- 1974 Appl. 73 49676., 07 May 1973 4pp.

CA82 127094 g Nitruro de boro cúbico.

Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 74, 135 898 (cl.15M1) 27 Dec 1974, Appl. 7349675, 07 May 1973; 4pp.

CA83 62970 p Nitruro de boro cúbico.

Susa, Kenyo; Kobayashi, Toshio; Tamiguchi, Satoshi. (Hitachi, -- Ltd.) Japan Kokai 75 39 299 (cl. C01b) 01 Apr 1975., Appl 73 89, 305 10 Aug 1973; 3pp.

CA83 64879 q Nitruro de boro cúbico.

Sirota, N.N.; Mazurenko, A.M. (Institute of Solid State Physics - and semiconductors, Academi of Sciences, Belorussian SSR) Can. - 962, 034 (cl. 23-7), 04 Feb 1975, Appl. 140 148, 20 Apr 1972; - 4 pp.

- CA83 19829 n Preparación de nitruro de boro cúbico.
 Hora, Akiv; Asai, Keizo. (Sumitome Electric Industries Ltd.) Ja
pan Kokai 74,130,399 (cl. 15M1, 20(3) c232, 20(3) c 239), 13 Dec
 1974, Appl 73 44, 891, 19 Apr 1973; 7pp.
- CA83 19830 f Preparación de nitruro de boro cúbico.
 Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 74,129,699 (cl. 15M1), 12 Dec 1974
 Appl. 73,43,233, 18 Apr 1973; 4pp.
- CA83 134414 k Nitruro de boro cúbico.
 Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 75 39 698 (cl. C01b) 11 Apr 1975 -
 Appl. 7390, 530, 14 Aug 1973 3pp.
- CA83 34415 m Nitruro de boro cúbico.
 Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 75 39, 699 (cl.C01b) 11 Apr 1975 -
 Appl. 7390,531, 14 Aug 1973 3 pp.
- CA83 171246 g Cristales de nitruro de boro cúbico.
 Saito, Shinroku; Sawaoka, Akira; T'minaga, Hiroshi. (Tokyo Car -
 Mfg. Co Ltd) Japan Kokai 75 18 400 (cl. 15 M1) 26 Feb 1975, Appl
 73 66, 104, 12 Jun 1973, 3pp.

1976

- CA84 128888 x Desarrollo y coloración de cristales de nitruro cúbico de boro.
 Nikitina, S.P.; Abkseev, Yu.A. (USSR). Vsb., Zakonomernosti --
 Obrazovaniya. El'boradiya Abraziv. iLezviin. Instrumentor i Ikh
 Primenenie v Prom-sti 1975, 30-5.
- CA84 76491 r Nitruro de boro cúbico.
 Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 75,123, 600 (cl. C01b), 29 Sep -
 1975, Appl. 7430, 623, 19 Mar 1974; 4pp.
- CA84 61951 b Nitruro de boro cúbico.
 Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 73 49, 677 (cl. 15M1), 08 Jan 1975,
 Appl. 73 49, 677, 07 May 1973; 4pp.
- CA84 61967 b Nitruro de boro cúbico.
 Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 75, 115, 194 (cl.C01b), 09 Sep --
 1975, Appl. 74 19, 962, 21 Feb 1974; 4pp.
- CA84 166866 w Nitruro de boro cúbico.
 Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 75,147,499 (cl. 01b) 26 Nov 1975 -
 Appl. 74 55 604, 20 May 1974 6pp.

- CA85 165475 b Estudio de las condiciones de producción y algunas propiedades del nitruro de boro pirolítico.
Liepin, V.V.; Kuznetsova, T.G.; Poluboyarinov, D.N. (USSR). Sr. - Mosk. Khim. Teknol. Inst. 1974, 82, 75-6.
- CA85 96557 x Nitruro de boro cúbico.
Caveney, Robert. J. (De Beers Industrial Diamond Division Ltd.) Ger. Offen. 2,531,339 (cl. C01b), 12 Feb 1976, S. African Appl. - 74 4812, 29 Jul 1974; 10pp.
- CA85 96575 v Nitruro de boro cúbico.
Kobayashi, Toshio; Susa Kenzo; Saniguchi, Sathodhin; (Hitachi, - Ltd) Japan kokai 76 39, 599 (cl.co1b21/06), 02 Apr 1976, Appl 74, 12.777 02 Oct 1974; 8pp.

1977

- CA86 31552 m Síntesis del nitruro de boro cúbico bajo altas presiones y temperaturas.
Szechuan Cubic Boron Nitride Cooperative Group (Peop. R. China) - Wu li Hsueh Pao 1976, 25 (1), 1-9.
- CA87 25477 v Nitruro de boro cúbico.
Kobayashi, Toshio; Taniguchi, Satoshi; Ishibashi, Masato; Susa, - Kenzo (Hitachi, Ltd.) Japan Kokai 77 32, 900 (cl.C01B21/06), 12 - Mar 1977, Appl. 75/108,985, 10 Sep 1975; 3pp.
- CA87 25478 w Nitruro de boro cúbico.
Ishibashi, Masato; Kobayashi, Toshio. (Hitachi, Ltd) Japan Kokai 77 32, 898 (cl. C01B21/06). 12 Mar 1977, Appl. 75/108,983. 10 - Sep 1975; 4pp.
- CA87 25479 x Nitruro de boro cúbico.
Kobayashi Toshio; Taniguchi, Satoshi; Ishibashi, Masato; Susa, - Kenzo. (Hitachi, Ltd.) Japan Kokai 77 32, 899 (cl.C01B21/06), 12 Mar 1977, Appl. 75/108,984, 10 Sep 1975, 3pp.
- CA87 25480 r Nitruro de boro cúbico.
Ishibashi, Masato; Kobayashi, Toshio (Hitachi, Ltd) Japan kokai - 77 32, 897 (cl C01B21/06), 12 Mar 1977, Appl. 75/ 108, 892, 10 - Sep 1975; 5pp.

- CAB7 55226 e Nitruro de boro cúbico.
Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 77 24, 199 (cl.C01B21/100, 23 Feb 1977, Appl. 75/100 123, 20 Aug 1975; 4pp.
- CAB7 192148 v Síntesis de cristales de nitruro de boro mediante alta presión y temperatura.
National Institute for Research in Inorganic Materials (Sakura, Japan). Muki, Zaiken yusu (1974, 28 1-2.
- CAB7 103917 e Nitruro de boro cúbico.
Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 77 30, 300 (cl.C01B21/06), 07 Mar 1977, Appl. 75/106, 528, 04 Sep 1975; 4pp.
- CAB7 103918 f Nitruro de boro cúbico.
Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 77 30, 299 (cl.C01B21/06), 07 Mar 1977. Appl 75/106, 527, 04 Sep 1975. 4pp.
- CAB7 87171 z Nitruro de boro cúbico.
Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 77 59, 099 (cl.C01B21/06), 16 May 1977, Appl. 75/135, 030, 12 Nov 1975; 3pp.
- CAB7 87172 q Nitruro de boro cúbico policristalino.
Vereshshegin L.F.; Dubovitskii, F.L.; Diemin, A.N.; Slesarev, V. N.; Shifrin, Ya.A.; Yakovlev, E.N.; Adadurov, G.A.; Brevsov, V.N. Bauina, T.V.; et al. USSR 411,721 (cl. C01B21/06), 05 Jun 1977, - Appl. 1674 531, 19 Jul 1971, from Otkrytiya, izobiet., Prom. -- Obraztsy, Tovarnye Znaki 1977, 54(21), 215-16.
- CAB7 103874 p Método de preparación de polvos micrométricos de diamante y nitru ro de boro para análisis microscópicos.
Nikitin, Yu.I.; Kovelman, A.Kh. (Inst. Sverkhverd. Mater., Kiev., USSR) Sint. Amazy 1977, (2), 18-20.
- CAB7 119922 p Síntesis de nitruro de boro cúbico.
Hasegawa, Kanemitsu; Sekiya, Tadashi; Nakayama, Noboru; Hayashi, Hiroshi (Gov. Ind. Res. Inst. Nagoya, Japan). Nagoya Kogyo Gijut su Shikensho Hokoku 1976, 25 (12), 355-64.
- CAB7 76759 w Cristales de nitruro de boro cúbico.
Kuratomi, Tatsuo. Japan Kokai 77 21,300 (cl.C01B21/06), 17 Feb - 1977, Appl. 75/97, 672, 13 Aug 1975; 4pp.

1978

- CA88 198349 d Mecanismo de la formación catalítica del nitruro de boro cúbico. Farafontov, B.I.; Kalashnikov, Ya.A. (Mosk Gos. Univ., Moscow, - USSR). Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim 1977, 18 (6), 724-9.
- CA88 65011 r Preparación y propiedades del nitruro de boro pirolítico. Archer, N.J. (Fulmer Res. Inst. Ltd., Stoke Poges/Slough, Engl.) Spec. Publ. -Chem. Soc. 1977, 30 (High Temp. Chem. Inorg. ceram. Mater., Proc. Conf.) 167-80.
- CA88 123351 q Fase de alta presión del nitruro de boro. Nagao, Sulchi (Chowa Denko K.K.) Japan Kokai 77, 156, 799 (cl. C01B21/06) 27 Dec 1977, Appl. 76/73, 283, 23 Jun 1976; 4pp.
- CA88 157374 q Manufactura de polvos finos de nitruro de boro cúbico. Kobayashi, Toshi-; Susa, Kenzo; Ishibashi, Makoto. (Hitachi, --- Ltd.) Japan Kokai 77, 114, 599 (cl. C01B21/06), 26 Sep 1977 Appl. - 76/31, 242, 24 Mar 1976 4pp.
- CA89 61949 a Nitruro de boro cúbico. Kobayashi, Toshio; Susa, Kenzo (Hitachi, Ltd.) Japan Kokai 78 -- 45,700 (cl. C01B21/06), 24 Apr 1978, Appl. 76/120, 323, 08 Oct 1976 4pp.
- CA89 207344 y Nitruro de boro. Iwata, Minoru; Fukunaga, Osamu; Era, Akira; Ishii, Toshiko; Sato, Tadao; Katsuba, Takashi; Endo, Tadashi; Tanaka, Kohji; Hachisu, -koyoshi; et al (Natl. Inst. Res. Inorg. Mater., Tokyo, Japan) Muki Zaishitsu kenkyusho Nempo 1977, 32-7.
- CA89 77119 r Purificación del nitruro de boro. Bavina, T.V.; Breusov, O.N. (Institute of New Chemical Problems, Academy of Sciences, USSR) USSR 575, 856 (cl. C01B21/06), 15 Jun 1978, Appl 2, 196, 870. 08 Dec 1975. Fro Otkrytiya Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znakí 1978, 55(22).
- CA89 224029 s Nitruro de boro. Iwata, Minoru; Era, Akira; Fukunaga, Osamu; Ishii, Toshihiko; -- Sato, Tadao; Katsuba, Takashi; Endo, Tadashi; Tanaka, Kohji; Kumazawa, Mineo; Fukuda, Tsuruo (Natl. Inst. Res. Inorg. Mater., Tokyo, Japan). Muki Zaishitsu Kenkyusho Nempo 1976, 35-41 (Japan).

1979

- CA90 57365 k Nitruro de boro cúbico.
Susa, Kenzo; Kobayashi, Toshio (Hitachi, Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo-Koho 78.106699 (cl.C01B21/06), 16 Sep 1978, Appl. 77/21,526, 02 - Mar 1977; 2pp.
- CA90 57366 m Nitruro de boro cúbico.
Susa, Kenzo; Kobayashi, Toshio; (Hitachi, Ltd). Jpn Kokai Tokkyo Koho 78,102,900 (cl.C01B21/06) 07 Sep 1978 appl. 77/17,126, 21 - Feb 1977 4pp.
- CA91 177436 b Nitruro de boro cúbico.
Kabayama, Takahiko; Ikezawa, Tetsuro; Kajiura, Takeji; Ogata, -- Masaru (Komatsu Ltd) Jpn Kokai Tokkyo Koho 79 77, 300 (cl.C01B21/06) 20 Jun 1979, Appl. 77/143,837, 02 Dec 1977; 4pp.
- CA91 177435 a Nitruro de boro cúbico.
Kabayama, Takahiko; Ikezawa, Tetsuro; Kajiura, Takeji; Ogata, -- Masaru (Komatsu, Ltd) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 77, 299 (cl.C01B21/06) 20 Jun 1979, Appl 77/143,836, 02 Dec 1977; 3pp.
- CA91 116470 m Síntesis de nitruro de boro cúbico a alta presión usando agua, urea, ácido bórico y catalizadores.
Kobayashi, Toshio. (Cent. Res. Lab., Hitachi Ltd., Tokyo, Japan - 185) J. Chem. Phys. 1979, 70 (12), 5898-905.
- CA91 25801 d Nitruro de boro cúbico.
Sirota, N.N.; Mazurenko, A.M. U.S. 4,150, 098 (cl. 423-290; C01B21-06). 17 Apr 1979 Appl. 125, 289, 17 Mar 1971; 5pp.
- CA91 8574 q Nitruro de boro hexagonal.
Schwets, Karl A.; Lipp, Alfred (Werk Kempten, ESK GmbH., C-8960 Kempten, Fed. Rep. Ger.) Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1979, 56(1), -- 1-4.
- CA92 115292 p Polvos micrométricos de nitruro de boro cúbico.
Kobayashi, Toshio (Hitachi, Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79, 148, 199 (Cl. C01B21/06), 20 Nov 1979, Appl. 78/55, 557, 12 May 1978; 2pp.
- CA93 97816 b Producción de nitruro de boro cúbico.
Toshiba Tungaloy Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Loho 80 56, 004 (Cl. C01B21/064), 24 Apr 1980, Appl. 78/129, 562, 23 Oct 1978; 3pp.

- CA94 126335 x Sinterización de nitruro de boro cúbico.
Kuratori, Tatsuo Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,100,272 (Cl.C04B35/58), 31 Jul 1980, Appl. 79/8,210, 29 Jan 1979 4pp.
- CA95 34518 b Preparación de nitruro de boro pirrolítico.
Male, G.; Salanoubat, D. (Lab. Ultra-Refract., CNRS, 66120 Font-Romeu, Fr.) Proc. Electrochem. Soc. 1979, 79-3 (Proc. Int. Conf. Chem. Vap. Deposition, 7th), 391-7.
- CA95 85105 x Nitruro de boro cúbico.
Shul'zhenko, A.A.; Fel'dgun, L.I.; Rovsha, V.V.; Lysanov, V.S. -- Dovgal, E.Y.; Novirov, N.V.; Sokolov, A.N.; Digonskii, V.V.; -- Yakimenko, V.D.; et al. (Institute of Extrahard Materials, Academy of Sciences, Ukrainian SSR; All Union Scientific Research Institute of Abrasives and Grinding) Belg 884, 947 (cd.C01B) 27 Feb - 1981 Appl. 201, 885, 25 Aug 1980. 14pp.
- CA95 124279 d Nuevo método para preparar nitruro de boro cúbico.
Badzian, A.R.; Kienewics-Badzain, T. (Semicond. Mater. Res. -- Prod. Cent., 00108 Warsaw, Pol.).
- 1982
- CA96 10663 o Nitruro de boro cúbico.
Showa, Denko: Jpn. Kokai Tokkyo Koho Pn 81, 169108 (cl. C01B21/064), 25 Dec 1981, A Appl. 80/70 749, 29 May 1980; 4pp.
- CA96 222229 c Nitruro de boro hexagonal.
Showa, Denko K.K. Jpn. Kokai Koho Jp 82 22, 105 (Cl.C01B21/064), 05 Feb 1982. Appl. 80/95, 634, 15 Jul 1980; 3pp.
- CA96 222235 b Nitruro de boro cúbico.
Lysanov, V.S.; Digonskii, V.V.; Fel'dgun, L.I.; Davidenko, V.M. Novikov, N.V.; Borimskii, A.L.; Sulsenko, A.A.; Yakimenko, V.D. - Egorov, V.Ya.; et al. (Institute of Extra hard Materials, Academy of Sciences, Ukrainian SSR; All-Union Scientific-Research Institute of Abrasives and Grinding) Ger. Offen DE 3,030,362 (Cl.C01B21/064) 25 Feb 1982, Appl. 11 Aug 1980 9pp.
- CA96 54737 w Nitruro de boro cúbico.
Showa, Denko K.K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 81,140014 (Cl.C01B21/064), 02 Nov 1981, Appl. 80/40,452, 31 Mar 1980; 4pp.

- CA96 54738 x Nitruro de boro cúbico.
Showa, Denko K.K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 81,140,013 (Cl.C01B 21/064), 02 Nov 1981, Appl. 80/40,451, 81 Mar 1980; 5pp.
- CA96 54736 v Nitruro de boro cúbico.
Showa, Denko K.K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 81,140015 (ClC01B21/064), 02 Nov 1981, Appl. 80/40,451, 31 Mar 1980; 2pp.
- CA97 228053 h Preparación de nitruro de boro cúbico.
National Institute for Research in Inorganic Materials Jpn Kokai Tokkyo Koho Jp 82, 156, 399 (Cl.C30B29/38), 27 Sep 1982, Appl. -- 81/40,564, 20 Mar 1981; 4pp.

1983

- CA98 170532 r Formación de películas de nitruro de boro cúbico mediante evaporación de boro y bombardeo con iones de nitrógeno.
Satou, Mamoru; Fujimoto, Fuminori (Gov. Ind. Res. Inst. Ikeda, Japan 563) Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 1983, 22(3), 171-2.
- CA99 42531 y Cristales de nitruro de boro hexagonal de alta pureza.
Komatsu Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 58 60,603 (83 60, 603) -- (Cl. C01B21/064), 11 Apr 1983, Appl. 81/154,774, 01 Oct 1981; 2pp.
- CA99 42532 z Síntesis de nitruro de boro cúbico.
Komatsu, Ltd. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 58 60,604 (83 60,604) (Cl. C01B 21/064), 11 Apr 1983, Appl. 81/154,775, 01 Oct 1981; 3pp.
- CA99 42533 a Síntesis de nitruro de boro cúbico.
Komatsu, Ltd. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 58 60, 605(83-60,605) (Cl. C01B21/064), 11 Apr 1983, Appl. 81/154776, 01 Oct 1981; 2pp.
- CA99 75739 a Nitruro de boro cúbico.
National Institute for research in inorganic Materials Jpn Kokay Tokkyo Koho Jp 58 72,513(83 74,513) (Cl.C01B21/064), 06 May 1983 Appl. 81/171,251, 26 Oct 1981; 5pp.
- CA99 75740 u Nitruro de boro cúbico.
National Institute for Research in Inorganic Materials Jpn Kokai Tojjyo Koho Jp 58 74,512(83 74,512) (Cl.C01B21/064), 06 May 1983, Appl. 81/171,250, 26 Oct 1981; 6pp.

1984

- CA100 25421 j Nitruro de boro policristalino.
Zhdanovich, G.M.; Dudyak, A.I.; Galkov, M.I.; Zhuk, M.M.; Baraban V.P.; Zherebstov, Yu.V.; Zholob, A.P. (Belorussian Poly technic - Institute) Ger. Offen DE 3,217, 556 (Cl.C01 B21/064), 10 Nov 1983, Appl. 10 May 1982; 15pp.
- CA100 24032 w Purificación de nitruro de boro.
National Institute for Research In Inorganic Materials Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58,181,708(83,181,708) (Cl.C01B21/064) 24 Oct 1983, Appl. 82/63,068, 15 Apr 1982; 3pp.
- CA100 24033 x Manufactura de nitruro de boro.
National Institute for Research In Inorganic Material Jpn Jokai Tokkyo Koho JP58, 181, 707 (83,181, 707) (Cl.C01B21/064), 24 Oct 1983, Appl. 82/63,067, 15 Apr 1982.
- CA100 179167 t Partículas de nitruro de boro cúbico preparadas mediante radiación de electrones sobre nitruro de boro hexagonal en un microscopio de transmisión de electrones.
Matsui, Yoshio (Natl. Inst. Res. Inorg. Mater., Sakura Japan 305) J. Cryst. Growth 1984, 66(1), 243-7.

ESTRUCTURA CRISTALINA

Las propiedades del nitruro de boro dependen a su vez de las propiedades de sus partículas constituyentes y de la naturaleza de enlace y sus interacciones entre sí.

Las propiedades físicas de un material dependen de su composición química, pero en mayor proporción de su estructura cristalina.

La característica de anisotropía en un material, consecuencia de dicha estructura, se refleja en la conductividad eléctrica y térmica, en tanto que las propiedades mecánicas no pueden calcularse de los valores para cada cristal dado que la resistencia de materiales policristalinos es a menudo mayor que la de cristales simples.

A continuación se tratará de describir con la mayor extensión posible -- los factores que determinaron la estructura e influencia de la misma en las características del nitruro de boro. Como ya se ha mencionado, el trabajo de Pease (36) (51) logró establecer de manera definitiva la estructura en capas para la forma hexagonal del nitruro de boro estando éstas colocadas exactamente una encima de la otra con una secuencia alternada de átomos de B-N-B-N.

Es esta la diferencia principal con el grafito en donde los átomos de las capas alternadas están situadas entre los centros de los anillos de capas adyacentes. Figura 16 y 17.

Reporta para el enlace B-N un momento eléctrico dipolar lo cual explica el diferente empaquetamiento estructural ya que puede ser consecuencia de la interacción de estos momentos dipolares entre las capas. Igualmente establece

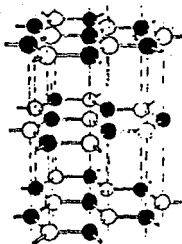


Figura 16. Estructura propuesta por Pease (36) para el nitrato de boro hexagonal.

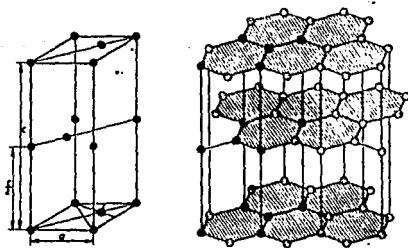


Figura 17. Estructura establecida para el grafito.
 $a=2.46 \text{ \AA}$ $c=6.69 \text{ \AA}$ (29)

que la estructura posee un solo tipo de enlace que une fuertemente cada átomo con sus tres vecinos coplanares cercanos, dada la red hexagonal establecida.

En este aspecto, en el momento en que Pease reportaba su trabajo, existía una controversia acerca de la naturaleza del enlace, si se trataba de una unión doble o sencilla.

Algunos suponan por una parte que dada la corta longitud de la unión, - podría suponerse un doble enlace parcial, involucrando una resonancia de electrones, similar a la encontrada en el grafito.

Por otra parte, el color blanco y la baja conductividad eléctrica del nitruro de boro desmentía la presencia de los electrones resonantes y que el enlace debía ser sencillo. De este modo con el primer punto de vista las propiedades eléctricas no eran explicadas y con el segundo no se fundamentaba la longitud del enlace.

En muchas sustancias la naturaleza del enlace puede ser determinada considerando su longitud. En los compuestos de boro este procedimiento no es posible porque el átomo de boro es capaz de existir sin un octeto completo de electrones a su alrededor y en el cual su radio es menor. De esta manera cuando el átomo de boro se encuentre en una coordinación con forma triangular, la corta longitud del enlace que siempre se observa, puede ser atribuida a un doble enlace parcial en conjunción con un octeto completo, o bien a un enlace sencillo con un sexteto de electrones.

Aún cuando las longitudes observadas en el enlace son, en la mayoría de los casos, con un carácter de doble enlace consistentemente, no se tiene la posibilidad del sexteto de electrones con lo que la probabilidad de un predominante enlace sencillo no puede ser excluida sobre el único fundamento de la longitud de enlace. Además no se contaba con información disponible de la localización del par electrónico del orbital p_z .

Un camino alternativo para ayudar a dilucidar el carácter del enlace era comparar la longitud del mismo en la unión B-N en compuestos análogos. Desafortunadamente estas variaciones pudieran caer dentro del error experimental, de modo que los resultados no serían concluyentes.

Las magnitudes de las fuerzas interatómicas en el nitruro de boro han de mostrado ser muy similares a las del grafito, de donde supusieron que el modo de doble enlace podría ser correcto. Sin embargo, esta similitud está más que contrarrestada por la diferencia en las propiedades eléctricas de ambas sustancias. En marcado contraste con el lustre metálico y la conductividad del grafito, el nitruro de boro es blanco y tiene excepcionales propiedades aislantes, además de que a altas temperaturas tiene mejor comportamiento que muchos óxidos refractarios. Esto se refiere comparativamente a su forma hexagonal.

La marcada diferencia de la susceptibilidad magnética* entre el nitruro de boro (hexagonal) y el grafito está asociada con los electrones p_z resonantes. Estas diferencias se explican fácilmente si el modelo de enlace simple se considera correcto, aunque tal vez una interpretación teórica rigurosa, de la cual no se mencionaba nada en el reporte, podría encontrar correcto el modo parcial de doble enlace.

Con todo lo anterior Pease (36) optó por considerar más aceptable el modo de enlace simple.

Pease determinó las longitudes de la celda unitaria y el comportamiento que siguen estas dimensiones con la temperatura llegando a concluir que dentro del error experimental la dimensión de c se expande linealmente con la temperatura y puede ser expresada en angstroms con una variación de 0.001 mediante la expresión:

* La susceptibilidad magnética de un material es una medida indirecta del momento magnético del ion o átomo paramagnético que contiene.

$$c = 6.6516 + 2.74 \times 10^{-4}t$$

donde t es la temperatura en grados centígrados.

El valor del coeficiente de expansión que reportó fue 40.5×10^{-6} / grado.

Igualmente indica que la dimensión a de la celda unitaria se contrae --- conforme la temperatura se eleva, pero no es una relación lineal, y manteniéndose constante a 800°C .

Este comportamiento lo expresé mediante la expresión parabólica

$$a = 2.50424 - 7.42 \times 10^{-6}t + 4.79 \times 10^{-9}t^2$$

t representa la temperatura en grados centígrados y el coeficiente de expansión tiene un valor asignado de -2.9×10^{-6} / grado.

Afirma que la magnitud de estos resultados está totalmente congruente -- con la naturaleza de la estructura en capas.

La gran expansión en la dirección de c indica que el enlace entre las capas es débil; complementariamente el coeficiente negativo de la dimensión a indica que los enlaces dentro del plano de las capas son estables y fuertes hasta una temperatura de 770°C , sin embargo supuso que la expansión de los enlaces es contrarrestada por los efectos de plegamientos de las capas debido a la agitación térmica.

Gráficamente representé el comportamiento de esos parámetros con la temperatura, como se puede apreciar en las figuras 18 y 19.

Los coeficientes de expansión térmica del grafito, en el mismo intervalo de temperatura, son

para la dimensión c 28.2×10^{-6} / grado

para la dimensión a -1.5×10^{-6} / grado

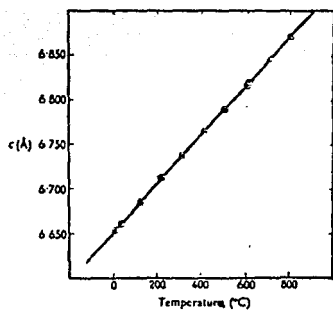


Figura 18. Variación de la dimensión c con la temperatura de la estructura del nitruro de boro hexagonal.

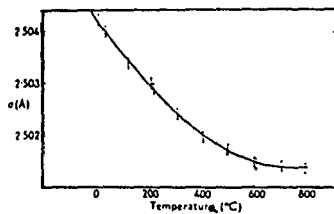


Figura 19. Variación de la dimensión a con la temperatura de la estructura del nitruro de boro hexagonal.

Según Nelson y Riley (145) la diferencia en estos valores puede suponerse que es debida al hecho de que en el nitruro de boro el plegamiento en las capas es más severo, pero las fuerzas interatómicas dentro de las mismas son de la misma magnitud aproximadamente.

La longitud del enlace entre B-N que reportó Pease fue de

$$1.446 \text{ \AA}$$

El valor de susceptibilidad magnética que Pease reporta para el nitruro de boro es de

$$-0.4 \pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ vem/g.}$$

Este valor es muy pequeño comparado con el del grafito que es

$$-10 \times 10^{-6} \text{ vem/g.}$$

Igualmente en la figura 20 se muestra el patrón de rayos X que obtuvo -- Pease en su trabajo, en donde se compara con el grafito.

Goodman desarrolló un trabajo (53), en el que empleando fotografía de -- campo obscuro y campo brillante observaba la presencia de franjas en los mis mos especímenes de nitruro de boro cristalino que Pease habla utilizado en su trabajo, llevándolo esto a establecer mediante la microscopía electrónica, que el nitruro de boro podría estar formado por dos cristales o capas, una de las cuales se observaba girada o con una rotación sobre el eje en común respecto a la otra. La observación de este espaciamiento de la franja le condujo a la suposición de una relación entre la distancia de las capas involucradas en la difracción y el ángulo de rotación de los planos del cristal de nitruro de bo
re.

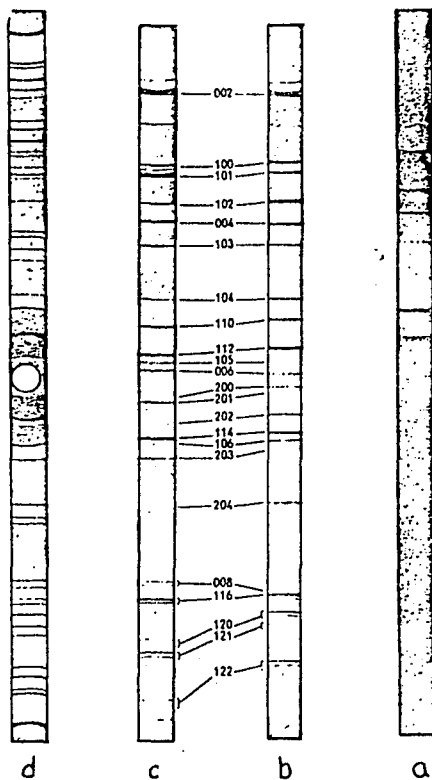


Figura 20. Patrón de rayos X del nitruro de boro obtenido por Pease (36) en su estudio y comparado con el de grafito.

- a) BN comercial
- b) BN recristalizado
- c) Grafito recristalizado
- d) BN recristalizado

El contraste observado claramente en fotografías de campo obscuro revela una serie de franjas o espaciamentos con una dimensión de aproximadamente 60 Å.

Comparativamente la fotografía de campo brillante no presentó los espaciamentos mencionados.

Goodman concluyó que el nitruro de boro podía presentar "fallas" de empacamiento, consistentes en un desplazamiento de las capas en forma perpendicular respecto al eje c , es decir, que pueden ser interpretadas como imperfecciones en los cristales, aunque no concluyó nada en relación con la estructura y el trabajo de Pease.

Una de las consecuencias de la estructura cristalina que resulta importante en las propiedades físicas es la anisotropía. Belforte, Blum y Bovernick (54) ponen de manifiesto en su trabajo que este fenómeno es causado por el espaciamiento que se da entre las capas de la estructura del material, de considerable magnitud, en relación con las distancias interatómicas.

Pero no fue solamente Goodman (53) quien reportó una variación en la estructura cristalina del nitruro de boro, aunque sólo concluyera que se trataba de imperfecciones. También Herold (55) informa de una estructura romboidal en capas, encontrada conjuntamente con la forma hexagonal a partir de la reacción del borato de sodio con el cianuro de potasio. Esto lo representó gráficamente en la figura 21.

Pensando en que estas imperfecciones puedan deberse al carácter anisotrópico del material, es interesante e importante el trabajo de Rothstein (56), - donde establece que la alta anisotropía del grafito, que tiene gran similitud estructural con el nitruro de boro, está en función de la relación de las distancias de la red cristalina c/a .

El sistema planar con una conjunción de enlaces sencillos y dobles, en los planos perpendiculares en la red al eje c , produce una gran conductividad electrónica y susceptibilidad diamagnética por el flujo de electrones paralelos a estos planos. En cambio el flujo de electrones paralelos al eje c produce una alta energía de activación dando así pequeños valores de susceptibilidad magnética.

Una "dislocación" helicoidal, cuyo eje es paralelo al eje c , convierte - los planos de las capas paralelas entre sí, en una helicoides interconectada, - teniendo como consecuencia que el flujo de electrones sea posible dentro del sistema de enlaces conjugados, sin necesidad de superar la elevada energía interplanar de activación. De este modo los valores de susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica se ven alterados indicando una pérdida de la anisotropía en un margen considerable.

El calor específico a bajas temperaturas podría también ser afectado por esta dislocación. El cristal "se fija" en la vecindad del eje de dislocación y las vibraciones perpendiculares de los planos paralelos de la red que antes se dispersaban sólo en el plano, ahora lo hacen en todo el cristal.

Rothstein consideró posible esta dislocación en espiral en un material - con estructura en capas como el nitruro de boro hexagonal.

Sólo se mencionará como referencia el trabajo de Newell [57,58] quien -- efectuó un desarrollo matemático, tomando como ejemplo el grafito y nitruro de boro hexagonal, a fin de poder establecer un modelo teórico que explique cualitativamente las peculiares propiedades de estos cristales anisotrópicos, pero sin lograr llegar, hasta ese momento a nada concluyente.

Geick y colaboradores [60] hacen un análisis acerca de la estructura del nitruro de boro hexagonal propuesta por Pease y la comparan con una estructura

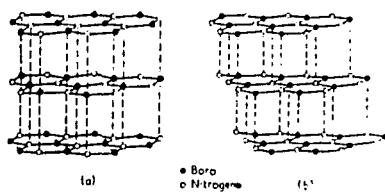


Figura 21. Estructuras del nitruro de boro.

a) Hexagonal.

b) Romboidal en capas

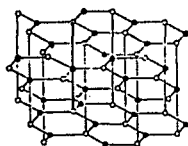


Figura 22. Posible estructura grafftica para BN.

propuesta por Hassel (61) y Brager (62,63), basándose en estudios de rayos X - y reflectividad, medida a través de la región espectral infrarroja de 300 a 2000 cm^{-1} y coeficiente de absorción de 400 a 3500 cm^{-1} . Estas mediciones se efectuaron con luz lineal polarizada incidiendo en forma paralela y perpendicular al eje c del cristal del material. Así mismo el espectro Raman fue obtenido en la frecuencia de 150 a 2000 cm^{-1} , orientando la muestra con el eje c paralelo a la dirección de propagación del rayo.

Comparando la estructura propuesta por Hassel y Brager (61, 62 y 63) y la propuesta por Hérol (55), se puede apreciar que presentan gran semejanza (Fig 22).

Después de analizar los datos obtenidos de los espectros Raman e infrarrojo, Geick y colaboradores llegaron a la conclusión de que la estructura propuesta por Pease explicaba mejor los resultados obtenidos en sus estudios, pero no se atrevían a descartar por completo la otra estructura gráfica en razón de que algunas de las muestras presentaron cierta orientación preferencial respecto al eje c. La desviación angular, de los planos basales en la dirección del eje c, presenta una relación con la distancia que separa las capas. Para estos parámetros Pease dio los siguientes valores:

para la distancia entre los átomos en el plano hexagonal

$$a/\sqrt{3} = 1.416 \text{ \AA}$$

para la distancia entre los átomos paralelos al eje c

$$c/2 = 3.33 \text{ \AA}$$

Las siguientes figuras (23-26) muestran las gráficas obtenidas por Geick y colaboradores.

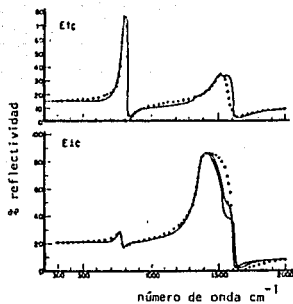


Figura 23. Gráfica de reflectividad para BN con luz polarizada en sentido paralelo y perpendicular al eje c.

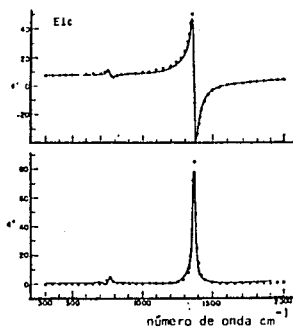
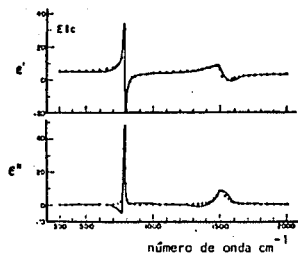


Figura 24. Gráfica de la constante dieléctrica.

Parte real e imaginaria.

a) paralela al eje c

b) perpendicular al eje c

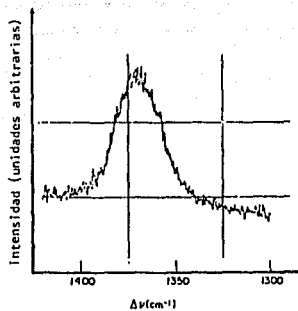


Figura 25. Espectro Raman del nitruro de boro hexagonal.

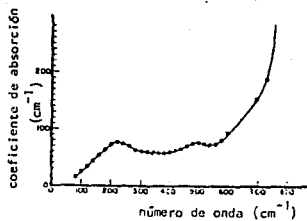


Figura 26. Coeficiente de absorción para nitruro de boro hexagonal.

Kudaka y colaboradores (64) realizaron un estudio cristalográfico sobre un nitruro de boro cúbico que prepararon en un equipo como el mostrado en la figura 27, partiendo de un nitruro de boro hexagonal con una pureza del 99.5% aplicando las condiciones siguientes:

Presión	55-60 Kbars
Temperatura	1600° - 1800°C
Tiempo de Reacción	5 min.
Catalizador	Nitruro de litio o Nitruro de magnesio

Como se ve la técnica, condiciones y materiales aplicados son similares a los que emplearon Bundy y Wentorf, Jr. (38).

El material que se obtuvo se lavó con ácido sulfúrico y solución de fluoruro de sodio, a fin de eliminar el catalizador y la forma hexagonal del material, presentes después de la reacción.

El nitruro de boro cúbico así sintetizado presentó un color negro y algunas veces café translúcido, con un tamaño de 0.1 a 0.3 mm en los cristales.

Se practicaron estudios de rayos X, mediante el método de Debye-Scherrer, logrando un diagrama muy parecido al que obtuviera Pease en su trabajo, y el cual fue comparado paralelamente con uno de diamante, cuya muestra fue igualmente preparada utilizando catalizadores de níquel (figura 28). Un estudio de la topografía de la superficie del nitruro de boro cúbico a través del microscopio mostró que la fase de forma triangular en el cristal, representada por los índices de Miller como $\{111\}^*$, es la que aparece con mayor frecuencia en el nitruro

* Los índices de Miller son las intersecciones de las facetas de un cristal con los ejes coordenados siendo siempre múltiples de un número racional - o cero o bien multiplicados por el mínimo común denominador para tener el conjunto de enteros (hkl). (29)

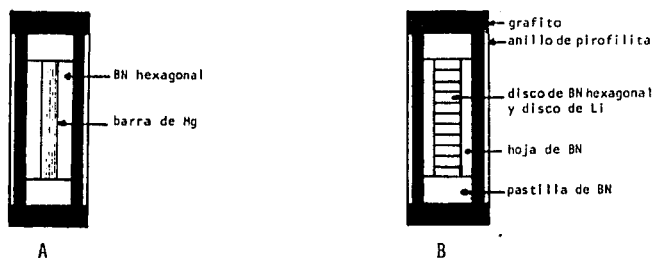


Figura 27. Arreglo de las muestras para preparar nitruro de boro en el trabajo de Kudaka y colaboradores. (64)

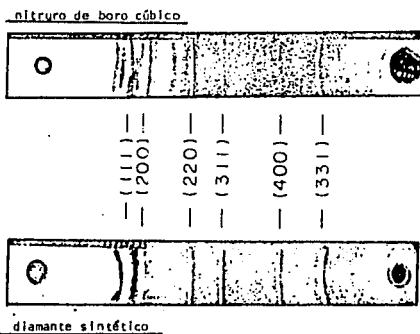


Figura 28. Patrón de rayos X para nitruro de boro cúbico y diamante (Método de Debye-Scherrer). (64)

de boro cúbico que en el diamante. El diagrama esquemático que se muestra en la figura 30 permite ilustrar la superficie cristalina del nitruro de boro correspondiente a la fotografía de la figura 29.

En este diagrama esquemático la periferia del cristal es proyectada en un plano sobre un nonágono, y las fases alrededor de la de forma triangular al centro con índices racionales $\{111\}$, son topográficamente consideradas como fases con índices $\{110\}$. La respectiva aparición de estas fases $\{110\}$ en el nitruro de boro cúbico, contrastan con los cristales cubooctaédricos del diamante los cuales consisten de fases $\{111\}$ y $\{100\}$.

Algo importante que se observó es que en el nitruro de boro cúbico las fases $\{111\}$ no son siempre triángulos equiláteros o polígonos formados por triángulos equiláteros truncados, sino que en ocasiones muestran otra variedad de formas, como se aprecia en las figuras 31, 32 y 33.

Estas figuras muestran fases triangulares con índices $\{111\}$ las cuales tienen lados curvos.

En la figura 32 se observan pequeñas fallas (huecos) en la fase y las consideraron como una dislocación, siendo por ello que los cristales presentan formas irregulares en dichas fases.

Se describe, aunque no con mucha claridad, lo que parece ser muy importante y esto es que en el nitruro de boro cúbico el crecimiento en forma triangular de las capas en el cristal está negativamente orientada a las fallas sobre las fases $\{111\}$.

Este crecimiento, en el diamante, en forma triangular en las capas se observó con una orientación positiva a las fallas sobre la fase $\{111\}$.

Figura 29. Cristales de nitruro de boro cúbico (aumento 160 X) (64)

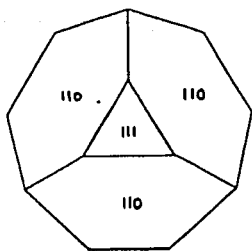
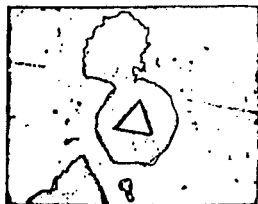


Figura 30. Diagrama esquemático de la figura 29.

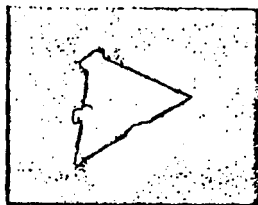


Figura 31. Cristales octaédricos de nitruro de boro cúbico.

(aumento 400X)

(64)

Figura 32. Huecos sobre las caras del cristal de nitruro de boro cúbico por efecto del NaNO_3 .

(aumento 160X)

(64)

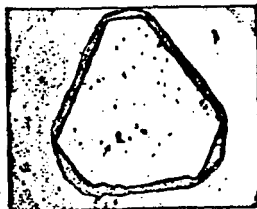
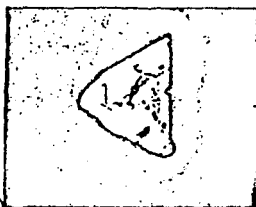


Figura 33. Huecos en la cara del cristal de BN cúbico

(aumento 160X)

(64)

No aclara lo suficiente al respecto del significado de la orientación positiva o negativa del cristal con base en las fallas (huecos) mencionados y solamente cita el trabajo de Tolansky (65) como fundamento a dicha observación. Sin embargo, particularmente creo que se refiere a los huecos o proyecciones del material sobre el plano del cristal.

Otro tipo de pirámide triangular fue encontrada en la forma cúbica del nitruro de boro. Las figuras 34 y 35 muestran la misma superficie cristalina, en un cristal donde se observa una gran pirámide triangular en el centro del mismo.

La figura 36 muestra una vista esquemática de la figura anterior donde la faceta A alrededor de la pirámide tiene índices $\{111\}$. Las fases B y C se consideran con los mismos índices.

En este cristal la pirámide está orientada negativamente a las fallas, según se describe. De aquí afirman que mientras en el diamante únicamente se presentan pirámides triangulares positivamente orientadas respecto a la fase triangular $\{111\}$ en el nitruro de boro cúbico existen dos tipos de pirámides triangulares que tienen orientaciones positivas y negativas respecto a la fase triangular $\{111\}$.

Así las conclusiones en su trabajo son las siguientes:

- 1) La fase $\{111\}$ es el plano cristalino más estable.
- 2) Mientras que la fase $\{110\}$ es raramente encontrada en el diamante, aparece más a menudo en el nitruro de boro cúbico. En cambio la fase $\{100\}$ es más frecuente en el diamante.
- 3) Mientras que el crecimiento triangular está orientado positivamente respecto a las fallas sobre la fase $\{111\}$ del diamante, las mismas se observan orientadas negativamente en el nitruro de boro.

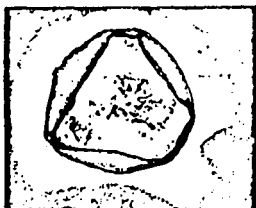


Figura 34. Superficie irregular sobre la superficie del cristal de BN cúbico, por efecto del NaNO_3 (aumento 160X) (64)

Figura 35. Porción de la misma cara de la figura 34 mostrando los huecos en forma de pirámide. (aumento 400X) (64)

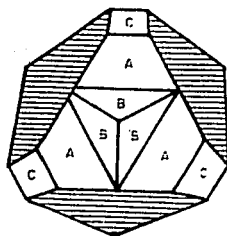


Figura 36. Vista esquemática del cristal de la figura 34.

La cara A es considerada con índices (111) y la cara B con índices (110)

- 4) Existe una variedad de las formas de crecimiento de las capas de nitruro de boro cúbico.
- 5) Existen dos clases de pirámides triangulares, positiva y negativamente -- orientadas, a la fase {111} en el nitruro de boro cúbico.
- 6) Se han observado formas espirales sobre la fase {111}.

Lo anterior puede resumirse diciendo que los cristales de nitruro de boro cúbico se han formado debido al crecimiento de varias formas de las capas o pi rámides triangulares sobre las fases {111}.

El establecimiento de la estructura cristalina para el nitruro de boro he xagonal por Pease fue sin duda un gran avance en el estudio de este compuesto - pero al parecer surgieron algunas dudas en cuanto al carácter del enlace y -- otros trabajos de posteriores investigadores parecen afirmar o contradecir la teoría expuesta, pero nunca llegando a una conclusión definitiva.

En las subsecuentes secciones del presente trabajo se aporta toda la in formación posible y generada después de dicho trabajo, tratando que ello sirva para aclarar esos aspectos que se consideran muy importantes.

Ruddlesden (70) estudiando la relación existente entre la estructura y - propiedades de los compuestos, supone que al igual que el diamante, el nitruro de boro debe su dureza a su estructura cristalina con fuertes enlaces covalen-- tes en todas direcciones.

Las diferentes cargas que tienen el boro y nitrógeno, por una parte, y - por otra el momento dipolar que Pease reportaba hacen pensar que la estabilidad del compuesto, sobre todo a altas temperaturas, pueda ser el resultado del alto grado de carácter iónico que tenga el enlace covalente en el compuesto, por lo que muy probablemente exista cierta resonancia en la unión B-N al formar los - anillos B_3N_3 .

Otros trabajos los cuales son tratamientos matemáticos y que afirman que es correcta la estructura cúbica para el nitruro de boro son los de Fomichev y Rumsh (66), el de Wiff (67), el de Phillips (68) y el de Kewon (69).

1927

- CA21 1572² Observaciones sobre la forma de los cristales de nitruro de boro y probables ambigüedades en el análisis de los espectrogramas. F.M. Jaeger and H.G.K. Westenbrink, Verslag. Akad. Wetenschappen - Amsterdam. 35. 857-61 (1926).
- CA21 1385⁶ Estructura cristalina del nitruro de boro. B.N. O. Hassel. Norsk. Geol. Tieds. 1926, 266-70.
- CA32 8226³ Investigaciones de la estructura de nitruro de boro mediante rayos X. A.Kh. Breger. J. Phys. Chem (USSR) 11 28-32 (1938).
- CA32 4405⁷ Examen de la estructura de nitruro de boro mediante rayos X. A Brager Acta Physicochim. URSS 7, 699-706 (1937).

1939

- CA33 8074⁸ Corrección a "Examen de la estructura de nitruro de boro mediante rayos X". A Brager. Acta Physicochim URSS. 10, 902(1939).

1941

- CA35 2764² Naturaleza del enlace químico en el grafito y nitruro de boro. A.KKh. Breger and Zhdanov, G. Compt. Rend. Acad. Sci. URSS 28 -- 629-31 (1940).

1942

- CA36 5072⁷ Observaciones sobre el Informe de Breger y Zhadnov acerca de la naturaleza del enlace químico en el grafito y nitruro de boro. R. Brill, C. Herman and Cl. Peter. Naturwissen Schaften. 29, 784 - (1941).

1950

- CA44 7166 d Estructura cristalina del nitruro de boro. R.S. Pease (Atomic Energy Research. Estab. Harwell, Engl.) Nature 165, 722-3 (1950).

1952

- CA46 8507 l Estructura electrónica del nitruro de boro. Kametaka, Arigana and Soichi, Mase. (Nagoya Univ.) Busseiron Ken-kyo Researches on Chem. Phys) No. 33 109,10 (1950).

1955

- CA49 14467 e Estructura electrónica de el grafito y nitruro de boro.
Kametaka, Arigana and Soichi, Mase. (Nagoya Univ.) Progr. Theo---
ret. Phys, (Japan) 12,244-6 (1954).

1965

- CA63 15650 d Superficies del cristal de nitruro de boro cúbico.
Katsuya, Kodaka.; Hiroshi, Konio.; Toshi, Matuba., and Shuichiro
Takahashi. J. Appl. Phys. 4 (10) 767-71 (1965).

1966

- CA64 2815 h Morfología cristalina del nitruro de boro cúbico.
N.E. Filonenko.; Ivanov, U.I. and L.I. Fel'dgun. Dokl. Akad. Nauk.
SSSR 104 (6), 1280-8(1965).
- CA65 17794 g Facturas que afectan el desarrollo del cristal de nitruro de boro
cúbico.
Katsuya, Kudaka.; Hiroshi, Konno.; and Toshio, Matoho. (Central -
Res. Lab., Mitsubishi Metal mining Co., Ltd. Omiya Japan). Kogyo
Kayaku Zasshi 69(3) 365-9 (1966).
- CA65 17812 á Fallas estructurales en nitruro de boro hexagonal.
Ryoichiro, S. (Mitsubishi Co. Ltd. Omiya) J. Phys. Soc. Japan --
21(8) 1623 (1966).
- CA72 60159 e Estudio de las características estructurales del nitruro de boro
cúbico mediante rayos X.
Sokhor, M.I.; Futergendler, S.I.; Feld'gun, L.I. Ti. Vses. Nauch.
Inst. Abrazivov. Shlifovaniya 1968 No. 7 5-13.
- CA7235958 y Estructura electrónica del nitruro de boro.
Neshpor, U.S.; Khusidman. M.B. (Inst. Prikl, Khim. Leningrad, -
USSR) Izv. Akad. Nauk. SSR, Neorg. Mater. 1969 5(3) 600-1.
- CA72 35962 d Distribución de la carga electrónica en el estado basal del
nitruro de boro cúbico.
Doggett, Graham (Chem. Dep., Univ. Glasgow, Scott) Int. J. Quan--
tum Chem. 1969 3(6) 753-62.

- CA72 25880 m Pefección de los cristales sintéticos de diamante y nitruro de boro cúbico.
Matecho, J.; Kupall, J. (Monokrystal; Turnov Czach) J. Cryst Growth (1970), 6(2) 199-202.
- CA84 168615 n Estudio comparativo de la naturaleza de cristalización del diamante y nitruro de boro cúbico.
Comon, G.O. Rousha, V.S.; Shemann, V.I. V. Sb. Zakonomernosti --- Obrazovaniya EL'boradiya Abraziv. Lezviin. Instrumentator Kh --- Primenenie Prom-Sti 1975, 50-9.
- CA84 24063 h Estructura electrónica del grafito y nitruro de boro.
Beyreuther, Chr.; Hierl, R.; Wrech, G. (Sekt. Phys., Univ. Muenchen, Munich, Ger.) Ber. Busenges. Phys. Chem 1975, 79(11), 1081-5.

1977

- CA86 94825 y Propiedades y estructura del nitruro de boro pirroftico.
Sharupin, B.N. (USSR). Vsb. Khim. Gazofazn., Osazhdenie Tugoplauk. Veorgan, Materialov. 1976, 66-101.

1978

- CA88 158744 x Estudio sistemático de las propiedades y estructura electrónica del nitruro de boro cúbico.
Zunger, Alex.; Freeman, A.J. (Mater. Res. Cent., Northwestern -- Univ., Evanston, Ill.) Phys. Rev. B 1978, 17(4) 2030-42.
- CA89 206877 n Acerca de la estructura electrónica del nitruro de boro hexagonal.
Tegeler, E.; Kosuch, N.; Wiech, G.; Faessler, A. (Sekt. Phys. -- Univ. Muenchen, Munich, Ger) Report 1978, Desy-Sr78/05, 11pp.

1979

- CA90 91369 z Estudio de algunas propiedades del nitruro de boro cúbico policristalino.
Nurmukhamedov, V. Kh.; Adler, G.A.; Veprintsev, V.I.; Luchsheva, N.A.; Botsulyak, V.A. (Uses. Nanchno-Issled. Proektn. Inst. --- Tugoplavkikh Met. Tverd. Splavov, Moscow, USSR). Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1978, 14(10) 1926 -7.

- CA91 79069 q Propiedades ópticas y estructura electrónica del nitruro de boro cúbico.
Tsay, Y.F.; Vaidyanathan, A.; Mitra, S.S. (Dep. Electr. Eng. --- Phys, Univ. Rhode Island, Kingston, RI 02881 USA). Phys. Rev. B.: Condens. Matter 1979, 19(10), 5422-8.

1981

- CA94 213009 n Propiedades mecánicas y cambios en el estado estructural de policristales preparados de la modificación más dura del nitruro de boro.
Grigor'ev, O.N.; Dzhamarov, S.S.; Trefilov, V.I.; Shatokhin, A. M. (Inst. Probl. Materialoved., Kiev. USSR). Poshk. Metall (Kiev) 1981, (1) 53-61.
- CA95 160207 n Algunas propiedades físicas y anisotropía de los nitruros de boro, galio e indio.
Savastenko, V.A. (Inst. Fiz-Tverd. Tele Poluprovodn., Minsk, -- USSR). Izv. Akad Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1981, 17(8), 1411-15.

1982

- CA97 171876 x Estudio del nitruro de boro mediante espectroscopía electrónica.
Hosoi, Jun; Oikawa, Tetsuo; Inoue, Nasa.; Matsui, Yoshio; Endo, Tadashi; (JEOL, Ltd., Tokyo, Japan 196) J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1982, 27(3), 243-54.

PROPIEDADES MECANICAS

Se puede establecer como una hipótesis o teoría acerca de las características que definen a un material el hecho de que los principales factores determinantes de las propiedades mecánicas de un material son las fuerzas de enlace entre sus átomos y la facilidad de movimiento de éstos a través de las dislocaciones del cristal. A su vez todo está en función de su estructura cristalina.

Las consideraciones estructurales indican que el nitruro de boro hexagonal posee una orientación característica causada por el empaquetamiento en capas. Tal orientación acentúa las propiedades anisotrópicas como lo ilustra el trabajo de Taylor (71) donde la anisotropía fue valorada determinando el módulo de Young a temperatura ambiente utilizando un método ultrasónico. Para ello se cortaron secciones de una barra de 6 x 6 mm de lado en dirección paralela y perpendicular a la dirección de prensado de la pieza en estudio. Los resultados de la tabla X indican que el valor de elasticidad de la muestra con sentido paralelo a la dirección de prensado casi duplicó en el valor al de la muestra cortada y probada en sentido perpendicular de prensado. A fin de comprobar uno de estos valores se efectuó una determinación en una muestra con corte en sentido perpendicular al prensado y aplicando un método estático. Los resultados a pesar de ello fueron concordantes.

Según Taylor, los valores que se obtienen indican anisotropía en el material pero sus magnitudes fueron contrarias a la esperada debido a la estructura laminar del material con fuertes fuerzas de enlace dentro de las capas y fuerzas más débiles entre ellas mismas.

Tabla X. Elasticidad del nitruro de boro prensado en caliente (2)

Dirección	Módulo de Young a 20° C	(lb/plg ²)
Paralelo al Prensado	13. x 10 ⁶	
Perpendicular al Prensado	7.2 x 10 ⁶	
Perpendicular al Prensado	7.03 x 10 ⁶	
Paralelo al Prensado	12.4 x 10 ⁶	
Perpendicular al Prensado	4.9 x 10 ⁶	

Un resultado que tampoco esperaba Taylor en la muestra prensada era la pérdida de la resistencia con la temperatura, como lo muestran los resultados en la tabla XI.

Taylor llegó a la conclusión que muy probablemente el óxido de boro presente en el material juega un papel importante en su comportamiento, lo que ya se ha mencionado anteriormente. Evidencias más directas respecto a esto se han obtenido midiendo la resistencia del nitruro de boro después de someterlo a un tratamiento a alta temperatura en vacío y en atmósfera inerte.

El comportamiento del material sometido en vacío a alta temperatura lo valoró Taylor partiendo de muestras circulares cortadas de una pieza de nitruro de boro prensada en caliente a 900°C , conteniendo aproximadamente un 14% de óxido de boro, el cual se eliminó al ser calentadas estas muestras en vacío a 1400°C a diferentes períodos. La resistencia después del tratamiento de estos pequeños discos, fue medida soportándolos sobre una base anular de 12 mm de diámetro y aplicando la carga al centro. Los resultados que se muestran en la tabla XII, indican que inicialmente se logra un incremento en su resistencia, seguida por una disminución de la misma.

Un comportamiento similar siguieron las muestras tratadas a 1800°C en nitrógeno y argón, hasta alcanzar un peso constante. Para este caso se utilizaron dos formas diferentes en las muestras siendo una de ellas circulares de 12 mm de diámetro en corte perpendicular a la dirección de prensado y la otra barras de 19 mm de lado, cortadas en sentido paralelo a la dirección de prensado. Los resultados presentados en la tabla XIII indican una reducción de aproximadamente el 70% en la resistencia de las muestras después de eliminar el -

Tabla XI. *Elasticidad y resistencia del nitruro de boro prensado en caliente.* (2) (71)

	Fuerza aplicada paralelamente en dirección del prensado	Fuerza aplicada perpendicular a la dirección del prensado
Resistencia a la compresión a 25° C (lb/plg ²)	45 000	34 000
Módulo de ruptura (lb/plg ²)		
a 25° C	15 880	7 280
1000° C	2 180	1 080
Módulo de elasticidad (lb/plg ² x 10 ⁶)		
a 25° C	12.4	4.9
1000° C	1.6	---

Tabla XII. Pérdida de peso y módulo de ruptura del nitruro de boro después del calentamiento en vacío a 1400° C (2,71)

Nitruro de boro prensado en caliente a 900° C						
Perfodo a 1400° C (tiempo en h)	sin tratar	0.0	0.25	0.5	1	4
Pérdida de peso (en %)	---	---	3.5	2.5	4.0	6.5
Módulo de ruptura (lb/plg ²)	17910	29325	23060	24820	22440	14710

Tabla XIII. Cambios de resistencia del nitruro de boro prensado (a 900° C) después de calentamiento a 1800° C en N₂ o Ar. (2,71)

Especimen	Tratamiento	Densidad (g/cm ³)	(lb/plg ²) w
Disco 1/2 in. espesor (1)	ninguno	2.07	40550
Disco 1/2 in. espesor (1)	3.5 h Ar	1.63	12780
Barra de 3/4 in. (2)	ninguno	--	23140
Barra de 3/4 in. (2)	4 h N ₂	--	7430

(1) carga aplicada al centro del disco

(2) carga aplicada al centro de la barra y apoyada en los extremos

w módulo de ruptura

Óxido de boro. Los tratamientos a alta temperatura al eliminar el óxido de boro contribuyeron a una disminución en la resistencia lo que confirmaba la suposición de que el óxido de boro jugaba una parte importante del nitruro de boro prensado en caliente.

Un estudio similar en donde también se afirma lo anterior para el nitruro de boro prensado en caliente y se compara contra una muestra de la forma pirrolítica, se informa por Kottlensky y Martens (72).

El nitruro de boro pirrolítico, a diferencia del prensado en caliente, no contiene óxido de boro y fue preparado mediante un procedimiento similar al utilizado por el grafito pirrolítico, en donde el material depositado sobre un sustrato de grafito a 1900°C, se produce de la descomposición de una mezcla de tricloruro de boro y amoníaco, teniendo así el material una densidad de 2,1 g/cm³.

Las piezas de prueba tenían medidas de:

12.7 mm de largo

1.524 mm de ancho y

2.54 mm de espesor.

Tomando este último en dirección perpendicular al plano basal, es decir, algo equivalente al sentido de prensado en el nitruro de boro prensado. Las temperaturas a las que fueron sometidas las muestras fueron de hasta 2200°C. La tabla XIV muestra los resultados, y aunque son solamente los obtenidos del nitruro de boro pirrolítico, Kottlensky y Martens aseguran que no existe diferencia considerable en la resistencia a temperatura ambiente en la forma prensada y pirrolítica del nitruro de boro.

Aun cuando la forma prensada en caliente mostró inicialmente una disminución en su resistencia, hasta aproximadamente 1500°C y al rebasar esta tempe-

Tabla XIV. Módulo de ruptura del nitruro de boro pirrolítico en dirección del plano basal. (72)

Pieza No.	Temp. °C	(lb/plg ²) w	% de elongación
01	t. amb.	5370	1.6
04	t. amb.	5260	2.0
05	t. amb.	6980	1.1
01	1650	7800	1.0
04	1650	7360	0.5
05	1650	8760	0.5
01	2000	9700	1.0
03	2200	13200	2.6
05	2000	17200	2.1
01	2200	5620	0.6
03	2000	5660	0.6
06	2200	16400	3.6

Tensión aproximada al aplicar el esfuerzo $\sim 2 \times 10^{-4}$ /seg.

natura y llegar hasta 2200°C, el parámetro fue en aumento, coincidiendo esto con lo observado por Taylor (71), ya que si se observa la tabla de sus resultados se puede apreciar que efectuó sus pruebas hasta 1400°C, al valorar el módulo de ruptura después de calentar el material en vacío.

Kotlensky y Martens indican que la variedad pirolítica del nitruro de boro mostró un continuo incremento en su resistencia con la temperatura hasta alcanzar aproximadamente 1600 lb/in² a un intervalo de temperatura comprendido desde la ambiente hasta 2200°C, y el decremento en la resistencia, arriba de los 1500°C para la forma prensada en caliente aparte de deberse a la eliminación del óxido de boro presente puede ser asociada con la carbonización del material. Esto suena lógico si se recuerda que dentro de los métodos de preparación se mencionó el tratamiento a alta temperatura como opción o camino para lograr purificar el nitruro de boro, y lo cual se refleja en sus propiedades.

La explicación que se expone para justificar el incremento de resistencia con la temperatura, del nitruro de boro pirolítico es similar a la expuesta para el grafito pirolítico, esto es, que se favorece un desahogo o alivio de tensión interna con un incremento de la ductilidad con la temperatura.

Kotlensky y Martens verificaron mediante pruebas de rayos X si existía algún cambio estructural en el compuesto por efecto de la temperatura comprobando que esto no ocurría. Los valores que reportan para las medidas de la celda unitaria son:

$$a = 2.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 6.86 \pm 0.01 \text{ \AA} \text{ a la temperatura de prueba}$$

los cuales no difieren considerablemente de los valores reportados por Pease para el nitruro de boro recristalizado a 2050°C por un período de dos horas en atmósfera de nitrógeno.

$$a = 2.50399 \pm 0.00005 \text{ \AA}$$

$$c = 6.6612 \pm 0.0005 \text{ \AA}$$

Duddlessen (70) menciona que la ductilidad lograda involucra el movimiento o deslizamiento de unos planos atómicos sobre otros al desalojar el óxido de boro con la temperatura, parece pues lógico pensar que el movimiento interplanar sea logrado más fácilmente. Así mismo hace mención a la maquinabilidad* del compuesto por su estructura en capas, que como el grafito, también tiene estructura hexagonal. Los enlaces entre las capas se rompen fácilmente y las partículas del material pueden deslizarse unas sobre otras.

Ingles y Propper (2) hacen mención para el caso del nitruro de boro hexagonal prensado en caliente, en el cual la maquinabilidad es favorecida por la presencia del óxido de boro.

Implícitamente al hablar de maquinabilidad se está hablando de dureza de un material. Goldschmidt (75) estableció una dureza para la forma hexagonal en la escala de Mohs entre 1 y 2, pero pese a su dureza tan baja y también comparable a la del grafito en la misma escala, con valor de 1.5 (76), es impermeable, maquinable como ya se mencionó con extrema resistencia a la corrosión causada por sales fundidas, metales fundidos y óxidos, así como vidrio y escorrias. La figura 37 muestra algunos artículos fabricados con nitruro de boro hexagonal prensado en caliente y que contiene aproximadamente 15% de óxido de boro.

Aún cuando la dureza del material es consecuencia directa de los enlaces interatómicos existentes, otro factor a considerar es su estructura laminar ya que por ello presenta una dirección dentro del cristal provocando así que ciertos enlaces interatómicos sean más débiles. Ello trae consigo como consecuen

* Con el término de maquinabilidad se pretende expresar la capacidad mecánica del material para ser torneado, taladrado, cortado, fresado o trabajado mediante procedimientos que son aplicados a los aceros o metales para formar una pieza mecánica.

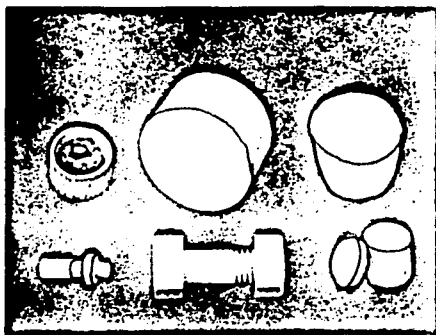


Figura 37. Artículos fabricados con nitruro de boro hexagonal prensado en caliente.

ESCALA DE MOHS DE DUREZA

- | | |
|-------------|--------------|
| 1- Talco | 6- Ortoclasa |
| 2- Yeso | 7- Cuarzo |
| 3- Calcita | 8- Topacio |
| 4- Fluorita | 9- Corindón |
| 5- Apatita | 10- Diamante |

cia que el nitruro de boro hexagonal pueda ser utilizado como un lubricante sólido (70) cuya aplicación viene a ser actualmente muy importante debido también a su alta resistencia a la corrosión y oxidación a elevadas temperaturas. En contraste con la baja dureza de su forma hexagonal, la forma cúbica posee en este parámetro una dureza similar al diamante y dentro de la escala Mohs es situada con valor de 9.5 a 10.

Wolf y colaboradores afirman que la dureza de un material como el diamante, considerado el límite superior, es atribuible a su estructura cristalina, con fuertes enlaces covalentes dentro de la misma y orientados en todas direcciones. Similarmente otros materiales presentan la misma estructura, o la correspondiente estructura cúbica de la blenda de zinc, y es por ello que puede esperarse que materiales con estructura similar posean también altos valores de dureza.

La dureza de los materiales se ve incrementada con la fuerza de sus enlaces interatómicos, así Wolf muestra en la figura 38 la gráfica de dureza de los elementos del grupo IV y compuestos del grupo III y V con una estructura tipo blenda de zinc y diamante.

En ella se ve que el nitruro de boro cúbico tiene una dureza semejante a la del diamante, y el nitruro de aluminio es casi semejante al carburo de silicio.

La maquinabilidad de la forma cúbica del nitruro de boro se dificulta por su dureza y consistencia frágil y quebradiza. Para estos casos las operaciones de maquinado se realizan mediante operaciones de esmerilado con materiales de dureza semejante o ligeramente menor.

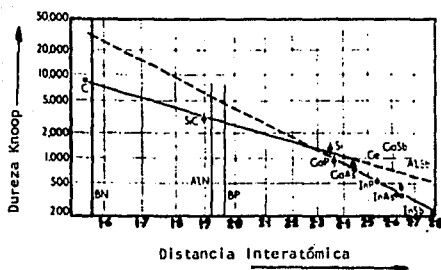


Figura 38. Dureza de los elementos del grupo IV y compuestos del grupo III-V con estructura del tipo del diamante y blenda de cinc.

1962

- CA56 5743 c Propiedades mecánicas y fisicoquímicas de los nitruros y carburos de boro y silicio.
G.V. Samsonov. Metallokeram Materialy Methoe Ikh Issle dovaniya, Akad. Nauk. UKI. SSR Ingorm. Materialy 1959, 36-9.

1968

- CA69 109449 d Elasticidad del nitruro de boro y silicio a altas y bajas temperaturas.
Kashtalyan, Yu. A.; Kazakov, U.K.; Dereverzeva, V.V. (USSR) Temp proch. Mater. Knstr. Elem., Mater. Vses, Nauch-Tekh. Sovesch. Vop. Proch. Mater. Konstr. Elem. Vys. Temp. 4 th. Kiev 1965 (Pub. 1967) 103-5.

1972

- CA77 167960 q Grafito blanco.
Kim, T.S. (Inorg. Dep., Natl. Ind. Res. Tnst. Seoul S. Korean) -- Kongyon Rebyv 1971 13 (10), 19-21.

1976

- CA84 158207 s Comportamiento elástico del nitruro de boro hexagonal.
Green, J.F.; Balland, T.K.; Bolland, J.W. (Beltsville, Md) J. -- Chem. Phys. 1976 64(2), 656-62.

1978

- CA89 29479 m Resistencia del nitruro de boro a alta temperatura.
Bochko A.V.; Grigor'ev, O.N.; Dzhamarov., S.S.; Karyuk, G.G.; --- Pilyankevich, A.N.; et al. (Inst. Probl. Materialoved., Kiev, - USSR) Grundlagen, Herstellung Eigenschaften Sinter-Verbunwerkst., (Abh. Int. Pulvermetall. Tag., Vorabdrucke) 6th 1977,2, Pape No. 47, 13pp.

1980

- CA92 81078 f Resistencia mecánica y subestructura de los cristales de nitruro de boro cúbico.
Futergendler, S.I.; Fel'dgun, L.I.; Labes, V.I.; Davidenko, V.M.; (Vses Nauchno.-Issled. Inst. Abrzivov Shlifovaniya, Leningrad, USSR). Sint. Alamzy 1979, (1), 20.2.

1982

CA97 154184 c Resistencia a la fractura del nitruro de boro cúbico con diferente subestructura.

Pesin, V.A.; Futergendler, S.I.; Davidenko, V.H. (VNIILASH, Leningrad, USSR) Sverkhtverd. Mater. 1982, (4), 34-6.

1985

CA102 30698 a Microdureza, resistencia a la fractura y fragilidad de los cristales de nitruro de boro cúbico.

Dub., S.N. Sokolov, A.V. (USSR) Proizvod Primen Sverkhtverd. -- Mater 1983 72(6) (russ) Edited by Kislyl, P.S. Akan Nauk USSR, - Inst Sverkhverd. Mater: Kiev, USSR.

PROPIEDADES TERMICAS

Aún cuando estas propiedades del nitruro de boro cambian dependiendo de su estructura, se puede afirmar de manera general que se caracteriza por su estabilidad térmica aun en una atmósfera normal; en atmósfera de nitrógeno a alta presión funde aproximadamente a 3000°C y cuando este gas tiene presión de una atmósfera sublima a dicha temperatura (78).

En atmósfera a vacío soporta 1000°C antes de descomponerse. Ingles y Propper (2) reportan que la forma prensada en caliente descompone muy rápidamente a 1800°C con una presión de vacío de 4×10^{-3} mm de mercurio.

Dworkin y colaboradores (79,80) establecen una relación entre sus propiedades termodinámicas y la estructura del material, que por ser en forma de capas en su variedad hexagonal lo clasifican como cristal bidimensional. Dada la similitud isoelectrónica y estructural con el grafito, a pesar de su diferencia en el color y conductividad eléctrica, al determinar el valor de la capacidad calorífica encontraron que obedece una relación en su comportamiento - hasta a temperaturas de 60°K que responde a una curva T^2 para el parámetro de temperatura de Debye difiriendo del usual comportamiento de la ley de Debye - T^3 .

Nernst (81) fue quien primero relacionó este comportamiento de la curva T^2 para compuestos con estructuras en capas, como es el caso del grafito, el nitruro de boro y el galio.

Dworkin y colaboradores determinaron la capacidad calorífica de una muestra de nitruro de boro microcristalino en un intervalo de temperatura de 20° a 300°K , comprobando que entre 20° y 65°K la capacidad calorífica sigue un comportamiento de acuerdo a una curva T^2 en lugar del usual parámetro de T^3 de

Debye, explicando esto como el resultado de la estructura en capas, que llaman cristal bidimensional, del nitruro de boro. Los resultados que determinaron - aparecen en la tabla XV.

Los valores de capacidad calorífica molar se muestran en la gráfica de - la figura 39.

Efectuando extrapolaciones a partir de estos datos, para valores más al tos de temperatura ($400^{\circ} - 900^{\circ} \text{C}$), los valores encontraron concordancia con los reportados por Magnuz y Danz (82). En el trabajo de Dworkin se reportaron valores de las funciones termodinámicas S° , $-(F^{\circ} - H_2^{\circ})/T$ y $(H^{\circ} - H_2^{\circ})/T$ a partir de las determinaciones de capacidad calorífica (C_p) las que también son listados en la tabla XV.

El valor de $S^{\circ}_{298} = 3.67 \pm 0.02 \text{ cal/}^{\circ}\text{mol}$ coincide con el reportado por - Kubaschewski y Evans (83).

Dworkin muestra mediante la gráfica de la figura 40, de C_v contra T^2 , -- el comportamiento de la capacidad calorífica en el intervalo de 20° a 65°K que responde a la relación T^2 en lugar de la relación T^3 del parámetro de Debye.

Calcularon también, Dworkin y colaboradores, el valor de C_v mediante --- la ecuación

$$C_p - C_v = \alpha^2 VT / \beta$$

donde α es el coeficiente de expansión cúbica

V es el volumen molar

β es la compresibilidad

α y V fueron tomados del estudio cristalográfico de Pease y para β tomaron el valor del grafito dado por Richards (84) de $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Kg}$.

Para comprobar los valores obtenidos de C_v utilizaron la ecuación de --- Nevist-Lindeman

$$C_p - C_v = ATC_p^2$$

Donde:

A es una constante empírica, la cual puede ser evaluada igualándola con la ecuación anterior donde C_p , α , V y β han sido determinadas y se puede calcular así C_v para cualquier valor de C_p .

Este método les permitió concluir que abajo de 80°K los valores de C_v y C_p se igualan, despreciando el error experimental.

Así como Pease menciona en su trabajo un valor pequeño para la temperatura de Debye por las vibraciones térmicas perpendiculares a las capas en la forma hexagonal, Dworkin y colaboradores concluyen que esta es una característica para compuestos con este tipo de estructura cristalina que ellos la denominan bidimensional y con un alto grado de anisotropía, mencionando además el caso del grafito y del galio.

Con anterioridad a Pease, Tarasov (85) reportó datos de capacidad calorífica con similares comportamientos abajo de 50°K para compuestos como el cloruro ferroso (FeCl_2), cloruro de magnesio (MgCl_2) y disulfuro de molibdeno -- (MoS_2).

Krumhansl y Brooks (86) realizaron una investigación referente a las vibraciones en la estructura del grafito y presentaron una teoría coherente para explicar la dependencia de los valores de capacidad calorífica con respecto a dichas vibraciones y llegando a la expresión

$$C_v = 14.4 RT^2 / \Theta^2$$

la cual es válida para valores pequeños de temperatura.

Esto permitió que Dworkin y colaboradores corrigieran el valor equivocado que tenía en su primera investigación (79) y siguiendo el patrón de comportamiento del carbono para valores pequeños de capacidad calorífica, llegaron a la expresión

$$C_v = 14.4 aRT^2 / \Theta^2$$

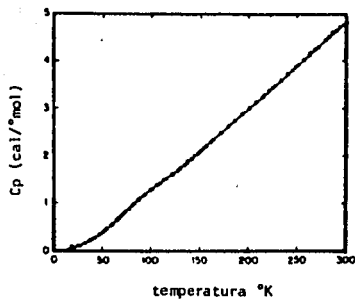


Figura 39. Gráfica de capacidad calorífica para el nitruro de boro. Datos corregidos por impurezas. (80)

Figura 40. Comportamiento del BN según la curva T^2 con relación a la capacidad calorífica.

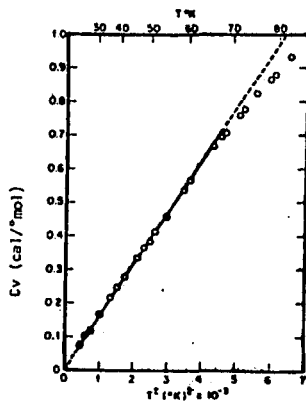


Tabla XV. Funciones termodinámicas del BN.

[80]

Temperatura (°K)	C _P ^a	S ^b	$-\frac{F^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$	c	$\frac{(H^{\circ} - H_0^{\circ})}{T}$ ^d
20	0.065	0.034	0.012		0.022
30	0.144	0.074	0.025		0.048
40	0.257	0.131	0.047		0.083
50	0.396	0.203	0.070		0.132
60	0.563	0.290	0.100		0.190
70	0.743	0.390	0.134		0.255
80	0.928	0.501	0.173		0.327
90	1.108	0.621	0.217		0.444
100	1.280	0.747	0.264		0.483
110	1.444	0.876	0.314		0.562
120	1.596	1.009	0.366		0.643
130	1.754	1.143	0.421		0.722
140	1.926	1.280	0.477		0.803
150	2.096	1.418	0.535		0.883
160	2.270	1.559	0.595		0.964
170	2.451	1.702	0.656		1.046
180	2.631	1.847	0.718		1.129
190	2.812	1.994	0.782		1.212
200	2.994	2.143	0.846		1.297
210	3.176	2.294	0.912		1.382
220	3.357	2.446	0.978		1.468
230	3.539	2.599	1.045		1.554
240	3.721	2.753	1.113		1.641
250	3.904	2.910	1.182		1.728
260	4.087	3.066	1.251		1.815
270	4.268	3.224	1.322		1.902
273.16	4.326	3.274	1.344		1.930
280	4.450	3.382	1.392		1.990
290	4.633	3.542	1.464		2.078
298.16	4.783	3.673	1.523		2.150
300	4.815	3.702	1.536		2.166

a (cal/°mol) b (cal/mol) c,d (cal/°mol.)

todos los valores corregidos por presencia del 1.5% de Fe (Fe₃O₄)

donde C_v es la capacidad calorífica molar
 a es el número de átomos por molécula

y Θ_D es la temperatura de Debye característica para cristales
 bidimensionales.

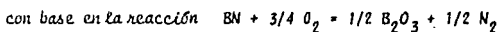
Para el caso del nitruro de boro $a = 2$ y la ecuación la aplicaron consi-
 derando que el boro y nitrógeno tienen peso y tamaño atómico similar.

Calculando C_v por medio de la ecuación de Nernst-Lindeman [81] Dworkin
 y colaboradores encontraron la temperatura característica de Debye (Θ_D) para
 el nitruro de boro llegando a un valor de

$$598^\circ\text{K} \pm 7^\circ\text{K}$$

calculando también los siguientes valores

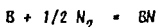
$$\text{calor de combustión } \Delta H^\circ_{298} = -90.2 \text{ Kcal/mol}$$



$$\text{calor de formación } \Delta H^\circ_{298} = -60.7 \pm 0.7 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{energía libre de formación } \Delta F = -54.5 \text{ Kcal/mol}$$

esta última a partir de los valores de calor de formación determinado por ---
 ellos mismos, y datos de entropía de la Bureau of Standards para boro y nitró-
 geno elemental, tomando la reacción:



La magnitud del valor negativo para la energía libre de formación coinci-
 de con la gran estabilidad del compuesto.

Los resultados de estos estudios abrieron un debate en torno a la cues-
 tion de la característica del enlace en el nitruro de boro, incluyendo a Pease
 (87) quien consideró casi imposible determinar o decidir la existencia del en-
 lace doble o sencillo. Cartledge (88) ha demostrado en varias ocasiones que
 es factible correlacionar los valores de formación de series de compuestos (co

mo óxidos o cloruros por ejemplo) con el potencial de ionización.

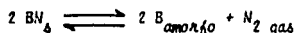
Tal correlación es muy satisfactoria con compuestos estrictamente iónicos y Cartledge fue capaz de usarlos en otros casos llegando a importantes conclusiones acerca del enlace.

De este modo se vio que con base a las curvas de Cartledge para los nitruros y considerando los valores de calor de formación del nitruro de boro obtenidos por Dworin y colaboradores se concluyó que existe un apreciable carácter de doble enlace en el nitruro de boro, entre boro y nitrógeno, por lo que establecieron como característica del mismo un doble enlace parcial, lo que define en última instancia el comportamiento del material.

McDonald y Stull (89) complementaron los datos obtenidos por Dworin y colaboradores y de Magnus y Danz, determinando las capacidades caloríficas para el nitruro de boro en un intervalo de temperatura de 300° a 1650° K, reportando conjuntamente los valores de entalpía que se listan en las tablas XVI y XVI bis.

Los datos obtenidos concuerdan con los ya calculados en los trabajos mencionados.

Dreger y colaboradores (90) efectuaron un estudio de la descomposición térmica del nitruro de boro y el nitruro de aluminio en el intervalo de temperatura de 1421° a 2031° K en donde suponen la siguiente reacción



y en el cual miden la presión de descomposición que da lugar a la formación de nitrógeno aplicando la técnica de evaporación libre de Langmuir que expresan

$$P_{\text{expt}} = \alpha_s P_{\text{eq}} = N \sqrt{\frac{2 \pi RT}{M}}$$

Tabla XVI. Entalpías observadas para nitruro de boro (89)

Temperatura (°K)	H (cal/mol)
279.5	- 83.2
279.5	- 83.4
408.3	648.1
455.6	910.3
656.3	2545.1
884.3	4728.6
902.9	4893.0
1120.7	7183.3
1299.1	9193.3
1381.8	10160.0
1504.5	11572.0
1603.0	12902.0
1682.5	13651

peso molecular considerado para BN 24.83 g/mol

Tabla XVI bis. *Entalpia y capacidad calorifica para el nitruro de boro.* (89)

Temperatura (°K)	H (cal/mol)	C _p (cal/°mol)
300	7.45	4.69
350	263.2	5.54
400	559.2	6.28
450	890.2	6.93
500	1252.2	7.50
550	1640.5	8.00
600	2051.4	8.42
650	2482.2	8.76
700	2929.4	9.09
750	3391.8	9.39
800	3868.5	9.66
850	4358.2	9.93
900	4860.5	10.2
950	5374.2	10.4
1000	5898.4	10.6
1050	6432.2	10.8
1100	6975.2	10.9
1150	7526.2	11.1
1200	8084.4	11.2
1250	8648.8	11.3
1300	9218.6	11.4
1350	9793.0	11.5
1400	10371.0	11.6
1450	10953.0	11.7
1500	11537.0	11.7
1550	12122.0	11.7
1600	12708.0	11.7
1650	13294.0	11.7

donde, m es la velocidad de pérdida de peso en $\text{g/cm}^2 \text{seg}$

A_s es el coeficiente de sublimación y

M es el peso molecular promedio de la muestra.

Las presiones experimentales de nitrógeno fueron menores que aquellas -- calculadas para el equilibrio e indican un aparente calor de descomposición a 298°K y suponiendo $A_s = 1$ en el intervalo de 135 a 150 Kcal/mol de nitrógeno, en contraron los resultados de la tabla XVII.

Con estos datos concluyen un valor para el calor de formación de

$$60 \pm 2 \text{ Kcal/mol}$$

el cual coincide con el reportado por Dworkin y colaboradores. Margrave y - Sthapitaronda (92) realizaron un estudio para determinar y establecer las energlas de disociación de los nitruros diatómicos gaseosos.

Considerando que el nitrógeno es un elemento altamente electronegativo y que varios nitruros sólidos de metales son conocidos (93), parece que las energlas de enlace de nitruros diatómicos, sulfuros o hidruros similares los cuales son bien conocidos.

En vista del éxito de un modelo iónico para tratar halogenuros e hidru-- ros gaseosos de metales del grupo I, II, y III, (94) parece que un modelo iónico para nitruros diatómicos gaseosos es en un principio una buena aproxima--- ción.

La energía de enlace iónica U_g^0 está dada, aproximadamente, por

$$e^2/r$$

donde e es la carga electrónica y

r es la distancia internuclear de equilibrio

Esto puede ser relacionado a la energía de disociación de una molécula - del tipo MN_g en átomos neutros mediante

$$D(\text{BN}) = U_g^0 - I + E$$

donde I es el primer potencial de ionización de N

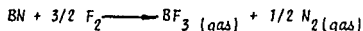
y E la afinidad electrónica del nitrógeno y al que le asignaron un valor de 26 Kcal/mol (95). El valor reportado de tablas recientes es cero.

Las distancias internucleares de equilibrio se manejaron en el intervalo de 0.70 a 1.08 Å. Para el caso de nitrógeno la mayor estabilidad se logra con el radio de menor valor.

Los valores se anotan en la tabla XVIII para diferentes nitruros en donde se incluye el nitruro de boro.

La entalpía de formación del nitruro de boro fue determinada con fluor -- en una bomba de combustión calorimétrica, la cual constituyó un método, diferente y que permitió corroborar los valores encontrados mediante otros métodos que anteriormente se citaron (96).

Al quemar el nitruro de boro en exceso de fluor, los productos de combustión gaseosos son los siguientes, de acuerdo a la reacción



La reacción es la responsable del proceso de calorimetría en la bomba de fluor y su entalpía puede combinarse con la entalpía de formación del trifluoruro de boro (BF_3) para obtener la entalpía de formación del nitruro de boro. Este arde espontáneamente en fluor y la combustión se completa en un 99.9%.

El resultado obtenido y la comparación de los resultados de otros métodos se presentan en la tabla XIX.

La variación de las determinaciones, menor a 1.0 Kcal/mol, es aceptable -- considerando que son diferentes métodos y que la coincidencia deja poca duda

Tabla XVII. Presiones de descomposición experimental de N_2 a partir de BN (90)

$2BN_s \rightleftharpoons 2B_{\text{amorfo}} + N_2 \text{ gas}$		
Temperatura (°K)	Presión N_2 (mmHg)	$\Delta H_{298} (\alpha = 1)$ Kcal/mol N_2
1421	1.42×10^{-6}	130.3
1465	8.86×10^{-7}	122.3
1567	1.64×10^{-6}	128.7
1598	3.01×10^{-7}	136.6
1628	1.05×10^{-6}	135.1
1671	4.52×10^{-6}	133.8
1677	1.49×10^{-6}	137.9
1685	1.22×10^{-6}	139.3
1725	2.51×10^{-6}	140.0
1758	3.69×10^{-6}	141.4
1777	1.51×10^{-5}	137.9
1779	1.17×10^{-5}	139.0
1868	4.13×10^{-5}	141.2
1868	2.87×10^{-5}	142.5
1871	7.23×10^{-6}	147.9
1913	5.88×10^{-5}	143.2
1914	2.54×10^{-5}	146.5
1914	4.12×10^{-5}	144.6
1982	3.60×10^{-5}	150.3
1987	5.91×10^{-5}	148.7
2003	7.91×10^{-5}	148.7
2003	1.07×10^{-4}	147.6
2003	7.71×10^{-5}	149.0
2018	6.70×10^{-5}	150.5
2031	1.82×10^{-4}	147.5
2031	1.09×10^{-4}	149.5

Tabla XVIII. Energías de disociación para nitruros diatómicos. [92]

Nitruro	Energía de disociación (kcal/mol)
LiN	111-178
NaN	84-124
KN	79-111
RbN	70-96
CaN	72-97
BeN	64-167
MgN	45-101
CaN	52-92
SrN	53-87
BaN	57-89
BN	93-203
AlN	82-137
GaN	72-121
InN	70-116
TlN	52-92

Tabla XIX. Entalpías de formación para BN a 25° C obtenidas por diferentes métodos (96)

Método	Año	ΔH_f° (BN) (kcal/mol)
Presión de descomposición	1928	a -28.1
Efusión de Knudsen	1959	b -60
Evaporación libre Langmuir	1962	c -60 \pm 2
Efusión por torsión	1963	d -59.8 \pm 0.6
Combustión en O ₂	1954	e -59.7 \pm 0.7
Combinación de los elementos	1959	f -60.7 \pm 0.7
Combustión en F ₂	1961	g -59.8
Combustión en NF ₃	1961	h -60.1 \pm 2.0
Combustión en O ₂ -H ₂ O	1962	i -59.9 \pm 1.5
Combustión en F ₂ (96)	1965	-59.97 \pm 0.37

a referencia 78

b Schissel, P. and Williams, W.
Bull. Am. Phys. Soc., 4(2) 139(1959)

c referencia 90

d referencia 102

e referencia 80

f referencia 50

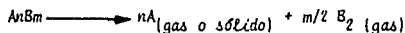
g Gross, P. Fulmer Research Institute, Stoke Poges, England Private communications.

h Thompson, C.J. and Sinke, G.C., reportado en "JANAF Thermochemical Tables", The Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1964.

i Keavney, J.J., Stamford Research Laboratories, American Cyanamid Co., Stamford, Conn., Private communication.

respecto al valor aceptable del parámetro en cuestión.

Hoch y Ramakrishnan (97) realizaron un trabajo similar al de Dreger y colaboradores para obtener el coeficiente de condensación β , desarrollando un método mediante el uso de la reacción del tipo



y aplicando una técnica de intercambio isotópico. La necesidad del estudio surgió debido a que la cinética de vaporización de los nitruros, como los de boro y aluminio, es de interés para los estudios de mecanismos de vaporización. Las teorías de evaporación y condensación de sólidos postulan que estos procesos involucran varios pasos (98, 99).

La vaporización de los nitruros metálicos incluye un paso lento el cual resulta en un coeficiente de vaporización bajo (al que Dreger y colaboradores llamaron coeficiente de sublimación), es decir, la relación de la velocidad de evaporación en las condiciones experimentales a la velocidad en las condiciones de equilibrio.

Es generalmente determinado midiendo la presión de Langmuir P_L , usando la técnica de evaporación libre de Langmuir (100) y la presión de equilibrio P_{eq} obtenida por la técnica de efusión de Knudsen (101) por lo que se da en términos de

$$P_L / P_{eq}$$

En el método de efusión de Knudsen la velocidad de vaporización igual a la velocidad de condensación más la velocidad de efusión de modo que

$$\alpha P_{eq} = P_{celda} (\beta + h/s)$$

donde β es el coeficiente de condensación

h/s es la relación de las áreas del orificio de efusión y el sólido que se vaporiza.

P_{celda} es la presión del gas en la celda de Knudsen.

En los trabajos en donde únicamente se mide la pérdida de peso se supone a $\alpha = \beta$ por lo que

$$P_{eq} = P_{celda} (1 + h/\alpha s)$$

En casos favorables es factible a fin de evaluar P_{eq} y β usar la anterior ecuación midiendo P_{celda} como una función de h/s . Este fue el procedimiento seguido en el trabajo de Hildebrand y Hall (102) a fin de evaluar para el nitruro de boro y aluminio.

Sin embargo es factible determinar el coeficiente de condensación β separadamente, mediante un procedimiento tipo Knudsen, si en lugar de velocidad de efusión total se mide la velocidad de intercambio isotópico de las especies que se pretende estudiar.

Los resultados reportados por Dreger y colaboradores no coinciden con los valores encontrados en otras determinaciones, como se puede ver en la tabla XX.

Kubashewski y Evans (83) reportan los siguientes datos termodinámicos para el nitruro de boro.

$$\text{Calor Específico } C_p = 1.8 + 3.63 \times 10^{-3} T \text{ cal/}^\circ\text{C mol}$$

$$\text{Calor de formación } \Delta H^\circ_{298} = -60.7 \pm 2.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Entropía estándar } \Delta S^\circ_{298} = 3.67 \pm 0.05 \text{ cal/}^\circ\text{C mol}$$

$$\text{Energía libre } \Delta G = 2600 - 9.7 T \text{ kcal/mol}$$

Los coeficientes de expansión térmica determinados por Pease mediante su estudio de rayos X para la forma hexagonal son

$$\begin{aligned} & 41.0 \times 10^{-6} / \text{grado} && \text{paralelo al eje c} \\ & - 2.9 \times 10^{-6} / \text{grado} && \text{paralelo al eje a} \end{aligned}$$

Otros valores publicados por Taylor (71) para el nitruro de boro presna do en caliente son de

10.15×10^{-6} / grado paralelo a la dirección de prensado

0.59×10^{-6} / grado perpendicular a la misma

A fin de verificar estos resultados, Ingles y Propper (103) efectuaron pruebas cortando secciones de una pieza de nitruro de boro prensada en caliente, en dirección paralela y perpendicular al prensado del material. Las curvas de expansión obtenidas se muestran en la figura 41.

Las características mostradas en común fueron:

- 1) Usualmente la expansión era inferior a 2×10^{-6} / °C
- 2) La primera determinación invariablemente da una expansión total mayor - la cual es irreversible. Las subsecuentes expansiones son más reversibles y entonces es posible obtener resultados más reproducibles.
- 3) Ocurre una marcada elevación en el coeficiente entre un intervalo de temperatura de 300° y 400°C.

En lo que se refiere a la conductividad térmica Taylor [71] reporta los resultados de este parámetro para el nitruro de boro prensado en caliente, y los datos se anotan en la tabla XXI.

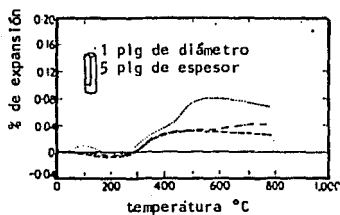
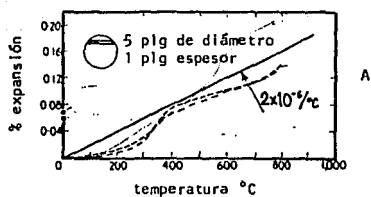


Figura 41. Coeficiente de expansión térmica para nitruro de boro hexagonal prensado en caliente.

- a) medida en dirección perpendicular al prensado
 b) medida en dirección paralela al prensado.

Tabla XX. Coeficientes de vaporización y condensación para AlN y BN
(97)

Autor	Método	Temperatura (°K)	AlN	BN
Hoch y White [#]	Knudsen	1660-2196	$\alpha = 1 \times 10^{-4}$	$\alpha = 1 \times 10^{-4}$
Hildebrand y Hall &	Knudsen (torsión)	1780-1970	$\alpha < 2 \times 10^{-3}$	-
		1850-2160	-	$\alpha < 2 \times 10^{-3}$
Dreger y colaboradores	Langmuir	1450-1870	$\alpha = 10^{-2} - 10^{-3}$	-
		1421-2031	-	$\alpha = 10^{-2} - 10^{-3}$
Hoch y Ramakrishnan	intercambio de isotopos	1800-1900 1950-2100	$\beta = 5 \times 10^{-3}$ -	$\beta = 1 \times 10^{-2}$ -

α coeficiente de vaporización

β coeficiente de condensación

[#]Hoch, H. and White, D. MCC-1023-TR-214
Ohio State University Research Foundation
Columbus, Ohio (October 1956)

& Referencia 102

++ Referencia 90

Tabla XXI. Conductividad térmica del nitruro de boro prensado en caliente.
(71)

Temperatura (°C)	conductividad térmica medida cal/cm ² /cm/seg/°C	
	paralela a la dirección de prensado	perpendicular a la dirección de prensado
300	0.036	0.069
500	0.034	0.067
700	0.032	0.065
900	0.030	0.063
1000	0.029	0.064

1969

- CA70 6230 d Materiales eléctricos y magnéticos con capacidad de operar en el intervalo de temperatura de 800 - 1600°C.
Stapleton R.E. (Westinghouse, Elec. Corp., Ohio) NASA Contract. Rep. 1968 NASA CR1213, 118p).

1970

- CA72 36591 v Conductividad térmica del polvo de borazón.
Lezhenin, F.T.; Ositinskaya, J.P.; Vishnuskii, A.S.; (Inst. Tekh. Teplofiz., Kharkou, USSR) Porosh. Met. 1969 9(11), 57-60.

1971

- CA75 133736 q Conductividad térmica del nitruro de boro pirolítico.
Simpson, A.; Stuckes, A.D.; (Dep. Pure Appl. Phys. Univ. Salford. Engl.) J. Phys. C. 1971, 4(13) 1710-18.

1972

- CA76 19160 t Propiedades del nitruro de boro pirolítico.
Novikova, N.A.; Ulasov, E.G.; Nepomnyashchill, L.B. (USSR) Ogneupory 1971, 36(10), 54-8.

1976

- CAB4 65937 q Expansión térmica del nitruro de boro.
Kelly, B.S. (React. Fuel. Lab., U.K. at Energie Anth., Salwick -- Engl.) Philos. Mag. 1975, 32(4), 859-67.

1977

- CA87 190185 f Conductividad térmica del nitruro de boro hexagonal paralela al plano basal.
Kelly, B.S. (React. Fuel. Lab., UKAEA, Springfields/Salwick/Preston/Lanes., Engl.) J. Nucl. Mater. 1977. 68(1), 9-12.
- CA87 29974 c Conductividad térmica del nitruro de boro pirolítico.
Sichel, E.K.; Miller, R.E. (RCA Lab., Princeton, N.J.) Therm. -- Conduct., (Proc. Int. Conf.), 14th 1975 (Pub) 1976, 11-7.

PROPIEDADES ELECTRICAS Y MAGNETICAS

Larach y Schrader (104, 105) estudiaron la luminiscencia del nitruro de boro, encontrando que puede ser excitado para producir este comportamiento me d ian te:

Campos eléctricos (electroluminiscencia propiamente dicho)

Fotones ultravioleta (fotoluminiscencia)

Rayos catódicos (catodoluminiscencia)

La luminiscencia en todos los casos presenta distribuciones espectrales muy peculiares, las cuales en principio se pensaban que eran consecuencia de la característica del instrumento registrador en el proceso de medición dur an te la experimentación. Paralelamente estudiaron la dependencia de la emisión de la luminiscencia con la temperatura.

La curva de distribución espectral (emisión de luminiscencia) del nitru ro de boro es compleja con muchas bandas angostas presentes en todos los mo dos de excitación, y algo que mencionan como muy importantes es el hecho de que la posición es invariante con el tipo de excitación.

La figura 42 representa la curva de electroluminiscencia del material. La emisión se extiende de 2950 a 6500 Å.

Con anterioridad Tiede y Tomaschek [106] hablan reportado una catodoluminiscencia de banda múltiple del nitruro de boro, la cual se extendía de la región azul a azul-verde de espectro visible.

La figura 43 representa la curva de distribución espectral de fotoluminiscencia, en donde se puede observar el efecto de las diferentes energías de excitación (fotones) sobre las intensidades relativas de las bandas de nitru ro de boro.

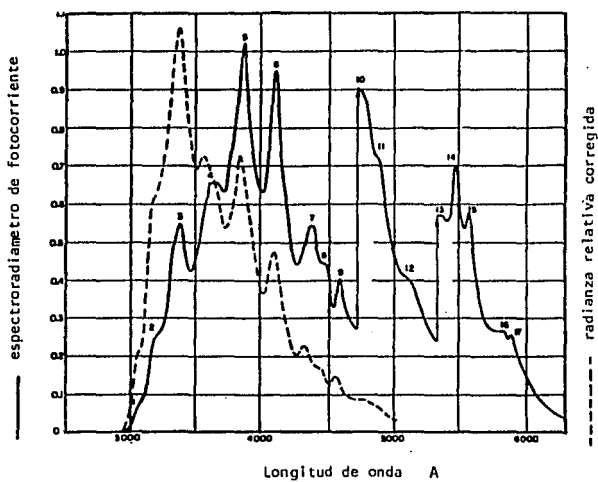


Figura 42. Curva de distribución espectral de electroluminiscencia para el nitruro de boro
 Línea continua, curva sin corregir
 Línea punteada, curva corregida (105)

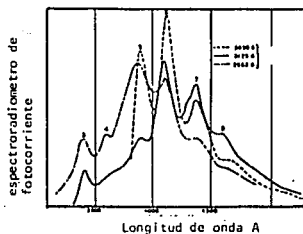


Figura 43. Curva de distribución espectral de fotoluminiscencia del nitruro de boro para varias energías de excitación de fotones ultravioleta. (105)

Figura 44. Intensidad de emisión de fotoluminiscencia en función de la temperatura.

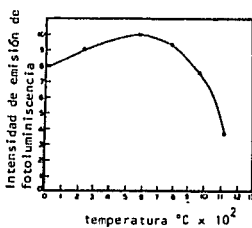
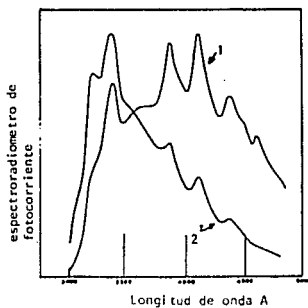


Figura 45. Curva de distribución espectral de emisión por catodoluminiscencia del nitruro de boro a densidades de corriente alta y baja.



- 1) rayo de baja densidad
- 2) rayo de alta densidad

Ahora, si bien las intensidades de las bandas de fotoluminiscencia del nitruro de boro son función de la energía de los fotones excitantes, la localización en el espectro de dichas bandas es consecuencia de la estructura molecular del compuesto (BN). Esto les permitió establecer claramente que las peculiares curvas de distribución espectral obtenidas no se debían a errores en los aparatos usados, sino al compuesto mismo en estudio.

La dependencia de la temperatura con la intensidad de emisión de la fotoluminiscencia se muestra en la gráfica de la figura 44, en donde se puede observar un incremento en la intensidad de emisión desde temperatura ambiente hasta cerca de 875°K (aproximadamente 602°C), y después de este punto se tiene una disminución en dicha intensidad al seguir aumentando la temperatura y caer hasta un 50% del valor máximo a 1375°K (1102°C aproximadamente).

La curva de distribución espectral de emisión por catodoluminiscencia muestra que sobre un amplio margen de voltaje y corriente aplicados no existe diferencia esencial en la naturaleza de emisión. Esta curva espectral difiere de las anteriores en la magnitud del tamaño en que ocurre en las longitudes de onda de 1500 a 5000 Å (figura 45).

Los resultados encontrados por Larach y Shrader, considerando que las curvas de distribución espectral se mantienen invariables, hacen suponer que estas son consecuencia de su estructura en capas.

Asimismo al relacionar las diferencias de energía entre las bandas de mayor emisión para electroluminiscencia y fotoluminiscencia, estas ocurren con mayor frecuencia a 1400 cm^{-1} , considerando igualmente que las diferencias de energía en todas las bandas, se encuentran en el orden de 100, 400, 500 y 800 cm^{-1} , y dichas diferencias energéticas se encuentran asociados usualmente con el espectro vibracional.

Los autores establecieron una relación con los datos reportados por -- Miller y Wilkins (107) para el espectro de infrarrojo del nitruro de boro, - en donde anotan los datos de 1390 cm^{-1} y 810 cm^{-1} para la localización de - las bandas de mayor y menor intensidad respectivamente, y suponen que las pe queñas diferencias son debidas a vibraciones fuera del plano.

Concluyen que la luminiscencia presentada por el nitruro de boro es - consecuencia de la transición de niveles vibracionales de un estado electrón- nico excitado a un estado basal.

Dichos estados electrónicos excitados pueden deberse a impurezas o es tados de superficie los cuales no se lograron descifrar.

Establecen también una expresión para determinar la intensidad de emi sión de luminiscencia (radianza)

$$\eta = P_R / (P_R + P_N)$$

donde P_R es la probabilidad de transición radiactiva

y P_N es la probabilidad de transición no radiactiva.

suponiendo que P_R es independiente de la temperatura y que

$$P_N = K e^{-E/kT}$$

llegan a la expresión

$$\eta = 1 / (1 + ae^{-E/kT})$$

Un trabajo similar en el cual se trataba de determinar el espectro mo- lecular producido mediante excitación laser fue realizado por Ferguson y co laboradores (108), pero desgraciadamente no se localizó reporte concluyente posterior.

Zupan y colaboradores (109) efectuaron una redeterminación del valor - de susceptibilidad magnética sobre el valor que reportó Pease en su trabajo, aplicando el método de Gouy a temperatura ambiente.

Cada muestra, obtenida comercialmente, fue sometida a cinco diferentes valores de campo magnético (3570, 5050, 5650, 6250, 6580 G, respectivamente). El valor de susceptibilidad magnética fue corregido por las posibles impurezas ferromagnéticas aplicando

$$\chi_{\text{medida}} = A (1/H) + \chi_{\text{g}}^{\infty}$$

donde H es la magnitud de campo magnético

y A es la pendiente de la gráfica de χ_{g} contra 1/H

Para remover las impurezas ferromagnéticas del nitruro de boro se calentó en aire por 10 minutos, con los datos como se indican en la tabla XXII y la figura 46.

Al parecer este tratamiento de temperatura no fue útil ya que al efectuar un posterior análisis por rayos X se encontraron las mismas líneas para el nitruro de boro y la misma cantidad de impurezas que antes del tratamiento. Supusieron que el hierro ferromagnético fue transformado a óxido de hierro (Fe_2O_3) durante el tratamiento térmico, y el cual es paramagnético con un valor de $\chi_{\text{g}} = 58.6 \pm 0.5 \times 10^{-6}$ vem/g, en función de los datos de la tabla XXIII.

Así Zupan y colaboradores determinan que el paramagnetismo de aproximadamente 75 ppm de óxido de hierro en la muestra de nitruro de boro, no es de influencia significativa, por lo que la susceptibilidad magnética de este último la determinaron con un valor de

$$-0.48 \pm 0.02 \times 10^{-6} \text{ vem/g}$$

el cual es un valor más preciso que el dado por Pease de

$$-0.40 \pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ vem/g.}$$

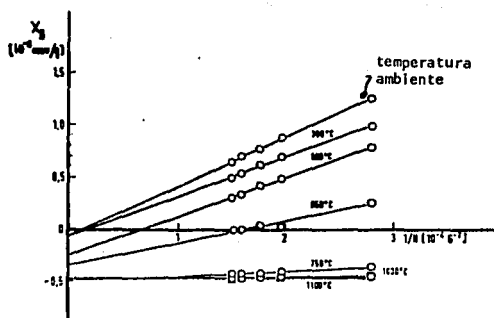


Figura 46. Susceptibilidade magnética de muestras de nitrato de boro calentadas en aire en función de $1/H$.

(109)

Tabla XXII. Pendiente A de la ecuación
 $\chi_{\text{medida}} = A(1/H) + \chi_g^{\text{m}}$

para muestras calentadas en aire (109)

Muestra	Temp. (°C)	($10^{-3} \text{G}_s \text{cm}^3/\text{g}$)	(10^{-6}uem/g) χ_g^{m}
1	amb.	4.7	-0.06
2	300	3.8	-0.06
3	500	3.7	-0.25
4	650	2.1	-0.34
5	750	0.5	-0.50
6	1000	0.2	-0.49
7	1100	0.03	-0.46

Tabla XXIII. Susceptibilidad magnética del Fe_2O_3 en función de la
 intensidad del campo magnético. (109)

H (kg_s)	3.57	5.05	5.65	6.25	6.58
χ_g (10^{-6}uem/g)	57.0	59.0	59.1	59.1	58.6
χ_g promedio =	$58.6 \pm 0.5 \times 10^{-6} \text{uem/g}$				

Taylor [71] reporta un resultado comparativo para el valor de resistividad entre una muestra de nitruro de boro puro y de otra conteniendo el 15% de óxido de boro, y los cuales han sido medidos en función de la temperatura. La gráfica de la figura 47 muestra tal comportamiento.

También reporta el efecto de la humedad sobre la resistividad en una muestra de nitruro de boro, a temperatura ambiente, prensada en caliente. tabla XXIV.

Taylor reportó para la constante dieléctrica un valor de 4.00 y 4.30, - determinadas sobre dos muestras de material prensado en caliente y efectuando las correcciones correspondientes.

Estos valores coinciden con el establecido en 4.15. [2]

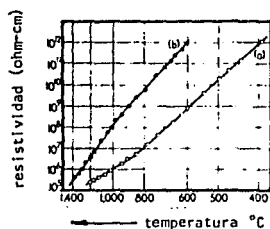


Figura 47. Resistividad del nitruro de boro

a) prensado en caliente a 900°C

b) BN puro. (preparado calentando BN prensado en caliente con 15% de óxido de boro a 1800°C en nitrógeno por horas).

Tabla XXIV. Efecto de la humedad sobre la resistividad a temperatura ambiente en BN prensado en caliente. (campo eléctrico - aplicado en dirección paralela al prensado). (2)

Humedad relativa (%)	Resistividad (ohm-cm)
20	1×10^{12}
50	7×10^{10}
90	5×10^9

1921

- CA 1559 Fenómeno de luminiscencia inorgánica.
Erich Tiede and Buescher, F. Univ. Berlin Ber. 53B, 2206-14 (1920).

1923

- CA17 3450³ Análisis de la luminiscencia del nitruro de boro mediante rayos X.
E. Tiede and H. Tomascheck, Z. Electrochem. 29, 303-4 (1923).

1925

- CA19 3430¹ Elemento activante en el nitruro de boro luminoso.
Erich Tiede and Henriette Tomascheck, A. Anorg. Allgem. Chem 147, 111-222 (1925).

1964

- CA61 5115 c Resonancia paramagnética electrónica en el nitruro de boro.
D. Geist, and G. Roemelt. (Univ. Cologne, Ger.) Solid State Commun. 2(5) 149 (1964).
- CA61 7823 g Nitruro de boro cúbico conductor tipo N y procedimiento para prepararlo.
Robert, H. Wentorf Jr. (To General Electric Co.) U.S. 3 141 847.
July 21, 1964 Appl. Aug 311 960 7 pp.
- CA61 15703 q Cristales de nitruro de boro cúbico.
Robert, H. Wentorf, Jr. (to General Electric Co.) U.S. 3150929 --
Set 29, 1964. Appl. Jan 17 1963, 3pp.

1967

- CA67 77782 x Estudio del nitruro de boro hexagonal mediante el método de resonancia paramagnética de electron.
M.B. Koshidman and V.S. Nesphor. (INS. Prikl. Khim., leningrad)
Teor. Eksp. Khim 3 (2) 270-2 (1967).

1968

- CA68 54613 z Conductividad eléctrica de componentes cerámicos fabricados con nitruro de boro.
D.N. Poluboyarinov.; N.N. Shishkov and I.G. Kuznetzova. (Mosk. - Khim. Tekhnol Inst. Im Mendeleeva, Moscow) Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Matter 3(10) 1828-34 (1967).

CA68 64467 u Estudio del nitruro de boro mediante resonancia paramagnética de electrón.
M.B. Khusidman and B.N. Sharupin. Radiokhimiya 9(2), 279-80 -- (1967).

CA69 91170 u Electroluminiscencia del nitruro de boro.
Dzhuzhev, U.D. Ramazanov, D.E. (Sib. Fiz.-Tekh. Inst in Kuznetsova, Tomsk, USSR) IZV. Vyssh. Ucheb. Zaved., Fiz 1968, 11(7), 74-5.

1969

CA70 42581 r Luminiscencia del nitruro de boro.
Lubyanskiil, G.A.; Styrov, V.V.; Sokolov, V.A. (Tomsk. Politekh. - Inst. im KJrova, Tomsk, USSR) Fiz. Tverd. Tela. 1968, 10(11) -- 3359-63.

1970

CA73 60486 e Nitruro y fosfuro de boro semiconductor.
Horak, Frantisek; Tesarik, Pavel; Blahovec, Blahoslav; Czech. -- 132, 857 15 Jun 1969. Appl. 05 Dec 1967 2pp.

1971

CA75 102908 t Semiconductoras de nitruro de boro.
Brener, K.; Weidner, H.; Lang, W. (Wacker-Chemitronic Gesellschaft fur Elektronik-Grundstoffe GmbH.) Ger. Offen. 2,004,360 12 Aug - 1971. Appl 30 Jan 1970. 7pp.

CA81 129374 b Emisión fotoelectrónica y reflexión difusa del nitruro de boro hexagonal y cúbico.
Savostina, S.N.; Tub'vinskiil, V.B.; Guzhov, A.A. (USSR) Ural, - Konf. Spektrosk., Ltezig Dokl. 7th 1971 (Pub 1971), 3, 189-91.

1975

CA82 131602 p Naturaleza de los centros paramagnéticos en el nitruro de boro hexagonal.
Khusidam, M.B. (USSR) Radiokhimiya 1974, 16(6), 916-18.

1977

- CA87 124882 e Luminiscencia del nitruro de boro hexagonal.
National Institute for Reseach in Inorganic Materials (Sakura, Ja-
pan) Muki Zaiken Nyusu 1976, 41,3.

1978

- CA88 67274 c Resonancia paramagnética de electrón en el nitruro de carburo de boro.
Geist, D. (Inst. Angew. Phys., Tech. Hochsch. Clausthal, Claus---
thal Zellerfeld, Ger.) Boron Refract. Borides 1977, 65-77.

1982

- CA97 154429 m Resistividad eléctrica del nitruro de boro en el intervalo de temperatura de 700° a 1400°C.
Carpenter, L.G.; Kirby, P.J. (Dep. Eng. Sci., Univ. Oxford, Ox---
ford, UK OX1 3 PJ). J. Phys. D. 1982, 15 (7), 1143-51.

1985

- CA102 102810 f Catodoluminiscencia del nitruro de boro cúbico.
Tkachev, V.D.; Shepilo, V.B.; Zaitsev, A.M. (Beloruss, State --
Univ., 220080 Minsk USSR) Phys. Status Solidi B 1985, 127 (1), -
K65-K67.

PROPIEDADES OPTICAS

Entre las características del nitruro de boro que fueron primeramente estudiadas, redeterminadas y comprobadas más recientemente están las propiedades ópticas.

V.M. Goldschmidt (75) es quien primero estableció algunos de estos valores:

Índice de refracción	1.74
carácter óptico	uniaxial negativo
birrefringencia	0.3

Al parecer estos mismos datos los reseña Mellor (1) e Ingles y Propper (2), pero en este último trabajo manejan el término de índice refractivo (refractive index) en lugar de índice de refracción (refraction index).

Wentorf en uno de sus trabajos (37) también reporta un valor estimado de índice refractivo (refractive index) para el nitruro de boro cúbico de 2.22.

Gielise y colaboradores (110) efectuaron un trabajo para determinar las características de un espectro de infrarrojo del nitruro de boro y a la par reportan los parámetros de reflectividad, conductividad e índice de refracción.

Asimismo anotan una serie de propiedades físicas muy importantes que aquí se resumen.

Antes se quiere asentar que los términos de índice refractivo (refractive index) e índice de refracción (refraction index) se usan indistintamente, ya que por ejemplo en el reporte de Gielise y colaboradores anotan un valor de

Índice de refracción (index of refraction) de 2.117, y al mismo tiempo muestran la gráfica de donde se obtuvo dicho valor, cubriendo la región visible del espectro, y manejando el término como Índice refractivo (refractive index). La figura 48 es una reproducción exactamente igual a la que aparece en el trabajo original. Índice de refracción es la relación que existe cuando un rayo de luz pasa de un medio a otro, de densidad diferente, cambiando así su dirección y es expresado mediante la relación de los senos de los ángulos formado por el rayo incidente y refractado, respecto a la normal a la superficie en el punto de incidencia. El seno del ángulo es directamente proporcional a la velocidad de la luz en ambos medios y además el rayo reflejado y refractado están en el plano formado por el rayo incidente y la normal a la superficie en el punto de incidencia, lo que se expresa:

$$\text{Índice de refracción} = \frac{\text{Sen } \theta_i}{\text{Sen } \theta_r}$$

donde θ_i es el ángulo de incidencia

y θ_r es el ángulo de refracción

El Índice refractivo o refractividad específica toma en cuenta que al hacer variar la densidad de un cuerpo, ya sea por cambio de presión o temperatura, variará su Índice de refracción, pero según la ley de Gladston-Dale la refractividad es proporcional a la densidad

$$n - 1 = \text{cte.} \times \rho$$

O sea que el cociente de la refractividad entre la densidad es constante para cada sustancia y es llamada refractividad específica o Índice refractivo:

$$\frac{n - 1}{\rho}$$

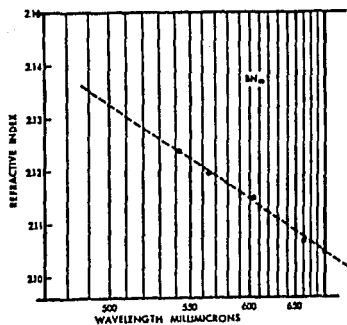


Figura 48. Gráfica del índice de refracción del nitruro de boro cúbico.

Observe que se maneja el término de índice refractivo.

(110)

Tratando de evitar confusiones se manejará el término de Índice de refracción, que es el parámetro que consideramos se determina por ser una propiedad que caracteriza e identifica a una sustancia, a una longitud de onda con valor definido, y que puede variar al cambiar la misma como se ve en el trabajo de Giellisse y colaboradores [110].

En este mismo reporte anotan que la reflectividad del nitruro de boro cúbico se mantiene constante en un valor de 22% para una frecuencia (número de onda) menor que 400 cm^{-1} .

La misma se incrementa un 25% a 700 cm^{-1} .

La reflectividad máxima, que es de 84% a 1150 cm^{-1} decae a una reflectividad mínima de 0.6% a 1370 cm^{-1} , para incrementarse de nuevo y mantenerse constante en un valor de 10.5% arriba de 1600 cm^{-1} .

Estas determinaciones se efectuaron sobre muestras de nitruro de boro cúbico preparado a partir de nitruro de boro hexagonal aplicando un catalizador de nitruro de litio y sometido a altas presiones y temperaturas.

Se obtuvieron así cristales no conductores con una resistencia específica de 10^{10} ohm-cm y cristales semiconductores con una resistencia específica de 10^4 ohm-cm .

La figura 49 muestra la gráfica con la curva de reflectividad. Para observar si estos valores de reflectividad variaban con las condiciones de temperatura, lo cual a su vez suponían que estaba relacionado con su estructura y los enlaces en la misma, efectuaron otras determinaciones sometiendo la muestra a 350° C por un periodo de 15 minutos, y sobre el mismo espécimen y antes de este tratamiento hicieron determinaciones a 550° K (277° C) y a temperatura ambiente, en donde encontraron solamente algunos cambios, como la dis-

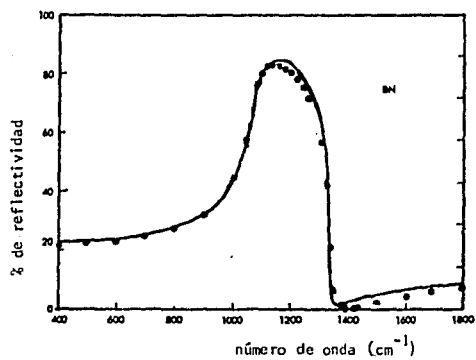


Figura 49. Reflectividade del nitrato de boro cúbico.

minución ligera de la reflectividad para la determinación a 550°K. Afirman - que esto es una característica típica de un cristal iónico y la dependencia de dicha reflectividad con la temperatura indica para el cristal una gran - fuerza en su enlace. La gráfica de la figura 50 ilustra este resultado.

Gielisse y colaboradores reportan que la reflectividad normal está dada por

$$R = \frac{(n - 1)^2 + K^2}{(n + 1)^2 + K^2}$$

donde n es el índice de refracción

K es el coeficiente de extinción, los que son obtenidos de la parte real e imaginaria del complejo de la constante dieléctrica.

$$\epsilon' = n^2 - k^2 = \epsilon_{\infty} + 4\pi f \nu_0^2 \frac{\nu_0^2 - \nu_i^2}{(\nu_0^2 - \nu_i^2)^2 + \gamma^2 \nu_i^2 \nu_0^2}$$

$$\epsilon'' = 2nk = 4\pi f \nu_0^2 \frac{\gamma \nu_i \nu_0}{(\nu_0^2 - \nu_i^2)^2 + \gamma^2 \nu_i^2 \nu_0^2}$$

donde ϵ_{∞} es el valor limitante de alta frecuencia de la constante dieléctrica

ν_0 es la frecuencia para el modo de vibración óptico transversal en el centro de lo que llaman la zona de Brillouin.

$4\pi f$ es la fuerza de resonancia

γ es la amplitud o constante de amortiguamiento.

Todos sus cálculos los efectuaron con ayuda de computadora y la congruencia de resultados entre la reflectividad observada y calculada fue aceptable, según reportan, mediante el uso de los siguientes valores

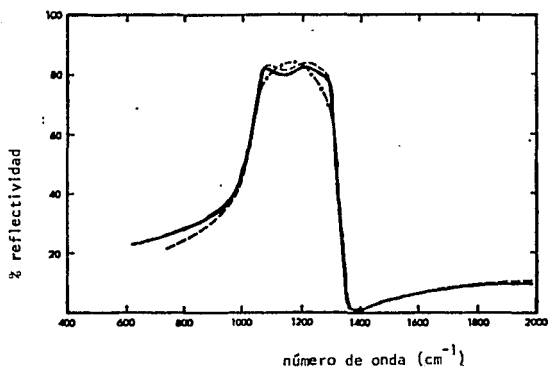
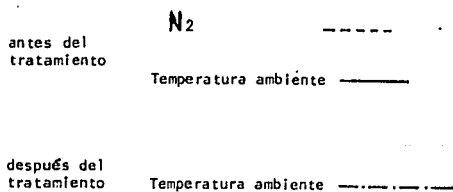


Figura 50. Curva de reflectividad para el nitrato de boro cúbico a diferentes condiciones (110)



$$\epsilon_{\infty} = 4.5$$

$$\sqrt{\pi} \rho = 2.6$$

$$\nu_0 = 1065 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma = 0.038$$

$\nu_i = 1370 \text{ cm}^{-1}$, el cual es la frecuencia parcial para el modo de vibración óptico longitudinal, cuyo valor coincide con el obtenido por la relación de Lyddanesachs-Telles (123).

La reflectividad normal calculada de la ecuación se compara con la observada en la figura 51, donde la gráfica también presenta las constantes ópticas n y k , que se supone forman parte del complejo de la constante dieléctrica.

Estos resultados fueron posteriormente discutidos en otro reporte de Mitra y Gielisse (111), la importancia de estos datos radica en que son los primeros al respecto.

Investigaciones sobre propiedades del nitruro de boro pirroltico indican una reflectividad máxima de 767 a 1367 cm^{-1} para la dirección perpendicular al eje c ; para la dirección paralela al mismo eje indica 783 y 1510 cm^{-1} (112).

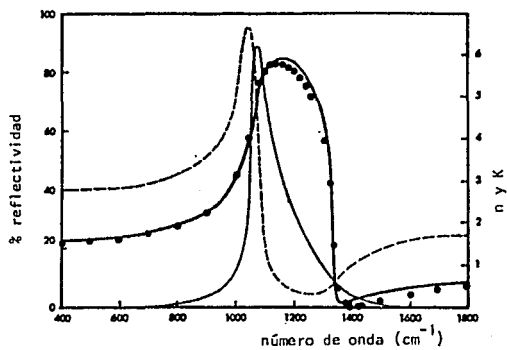


Figura 51. Gráfica de reflectividad y constantes ópticas para el nitrato de boro cúbico. (110)

--- n

- · - · - k

1971

- CA75 56001 s Determinación espectroscópica de las constantes ópticas del nitruro de boro hexagonal.
Vilanove, Roger. (Lab. Lillieux Crist., Coll, France, Paris, Fr.)
C.R. Acad. Sci., Ser. B 1971, 272(18), 1066-1069.

1976

- CA85 84955 f Propiedades ópticas del nitruro de boro hexagonal.
Zurger, A.; Katzir, A.; Halperin, A. (Dep. Theor. Phys., Soreq.
Nucl. Res. Cent. Yaune, Israel.). Phys. Rev. B. 1976, 13(12), --
5560-73.

1981

- CA94 38873 r Estudio de las propiedades ópticas y estructura cristalina.
Estudio sobre las propiedades ópticas de la estructura en capas
del nitruro de boro.
Era, Hiroshi; Kazuba, Takashi; Iwata, Monoru (Natl Inst Res. ---
Inorg Mater., Tokyo, Japan) Chikkabutsukei Rudentai Maku ni Kansu
ru Sogo Kenyu 1979, 72-83.
- CA94 23735 y Investigación de la fotoemisión del nitruro de boro hexagonal.
Barth, J.; Kunz, C.; Zimkina, T.M. (Inst. Experimentalphys Univ.
Hamburg, D-2000 Hamburg, 50 Fed. Rep. Ger.) Solid State Commun. -
1980, 36(5), 453-6.

PROPIEDADES QUÍMICAS

Se ha venido mencionando continuamente acerca de la analogía estructural del nitruro de boro cúbico con el diamante y de algunas de sus propiedades físicas y su naturaleza en los enlaces.

La forma hexagonal del nitruro de boro y el carbón, aunque son estructuralmente similares muestran importantes diferencias. Así se ve que el grafito es de color negro y muy buen conductor eléctrico, mientras que el nitruro de boro hexagonal es de color blanco y se comporta como un excelente aislante aún cuando se debe tener presente que se han logrado preparar algunas variedades que son semiconductoras.

Gielisse y colaboradores reportan las medidas de transmitancia de infrarrojo en un monocristal de nitruro de boro cúbico en la región de 600 a -- 3000 cm^{-1} anotando para las combinaciones de los cuatro modos de vibración en la zona del enlace, según la teoría de Brillouin.

LO 1231 cm^{-1}	LA 685 cm^{-1}
TO 1000 cm^{-1}	TA 348 cm^{-1}

Estos modos de vibración se supone que equivalen a las oscilaciones de los átomos perpendiculares a la ligadura y que se conocen como:

Elongación, que es una oscilación de atrás hacia adelante en el plano de la molécula; flexión dentro del plano.

Deformación, que es una oscilación de atrás hacia adelante fuera del plano de la molécula; flexión fuera del plano.

Torsión, que es el giro alrededor de la ligadura en la molécula.

Estiramiento, que ocurre cuando dos átomos conectados a un tercero se mueven acercándose o alejándose entre sí, con deformación del ángulo de valencia.

Las frecuencias observadas, haciendo mención que no debe ser excluida la posibilidad de impurezas, se muestran en la tabla XXV. El espectro obtenido se muestra en la figura 52.

La región entre 1000 y 1260 cm^{-1} es enteramente opaca. No hay tampoco asignación alguna a 1830 cm^{-1} , lo que podría deberse muy posiblemente a alguna impureza.

Gielisse y colaboradores relacionan las bandas de transmisión obtenidas sobre muestras de nitruro de boro cúbico en polvo y dispersas en acetona y en concentración creciente.

un máximo ocurre a 1075 cm^{-1} aproximadamente, la cual puede ser identificada como una absorción fundamental, ocurriendo un mínimo a 1365 cm^{-1} . Estos resultados concuerdan con sus datos obtenidos para el parámetro de reflectividad. La gráfica de la figura 53 ilustra estos resultados.

Como conclusión del estudio de absorción infrarroja Gielisse y colaboradores establecen que el nitruro de boro presenta un carácter iónico en su enlace, con un valor fijado en 22%, con base en la fórmula de Pauling (113)

$$\% \text{ caracter iónico} = 1 - \exp. \left[- \frac{1}{4} (X_a - X_b)^2 \right]$$

donde X_a y X_b son los valores de electronegatividad de los átomos participantes.

De esta manera mientras que el diamante forma un fuerte enlace covalente a través de sus electrones, al parecer el nitruro de boro cúbico depende en gran medida de la interacción electrostática para su energía de enlace.

Tabla XXV. Frecuencias observadas y asignadas para nitruro de boro cúbico. (110)

Observada (cm^{-1})	Asignación	Esperada (cm^{-1})
650	T0-TA	652
700	2TA	696
1000-1260	--	--
1370	2LA(T0+TA)	1370(1348)
1580	LO+TA	1580
1830	--	--
1920	LO+LA	1917
2000	2T0	2000
2230	LO+T0	2232
2464	2L0	2464
2700	2T0+LA	2685

LO 1232 cm^{-1}

LA 685 cm^{-1}

T0 1000 cm^{-1}

TA 348 cm^{-1}

LO Longitudinal Optical Mode Frequency

T0 Transversal Optical Mode Frequency

LA Longitudinal Around Mode Frequency

TA Transversal Around Mode Frequency

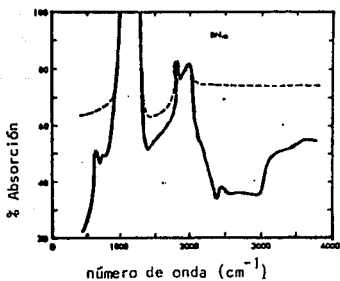


Figura 52. Curva espectral de transmisión de infrarrojo de nitruro de boro cúbico.

(110)

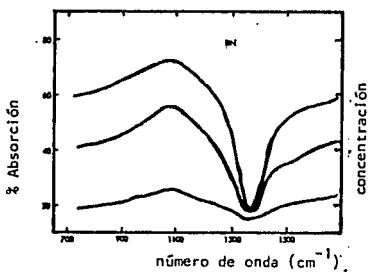


Figura 53. Espectro de transmisión de nitruro de boro cúbico disperso en acetona, a varias concentraciones.

(110)

Considerando el carácter iónico en el enlace, reportan la carga efectiva q' sobre el átomo, que según Szigeti [114]

$$q' = 2 \pi V_c \left(\frac{\epsilon_\infty - \epsilon_\infty}{4 \pi} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{\epsilon_\infty + 2} \right) \left(\frac{\mu V_a}{e^2} \right)^{1/2}$$

donde μ es la masa reducida por unidad de celda

V_a es el volumen unitario de la celda

e es la carga electrónica

Encontraron así que para el nitruro de boro cúbico $q' = 1.14$ que es el valor más alto para todos los compuestos conocidos de los grupos III-V.

Nitra [115] reporta que para estos compuestos la diferencia entre las frecuencias ópticas longitudinal y transversal, cerca de la zona de Brillouin, incrementa la ionicidad de los enlaces. La gráfica de $V_L - V_T / V_T$ vs. q' demuestra que el nitruro de boro presenta un valor alto, respecto a los compuestos del mencionado grupo, para la carga iónica efectiva (ver gráfica de la figura 54).

Comparativamente se afirma que el nitruro de boro es el compuesto con mayor carácter iónico en su enlace y el fosfuro de boro es supuestamente el más covalente. Esto se basa en la diferencia de electronegatividad 1.0 y 0.1 respectivamente, y el carácter iónico de 22% y 0.7%, en el mismo orden, en el enlace.

La tabla XXVI muestra en resumen algunas de las propiedades importantes del nitruro de boro cúbico, que recopilan Giclisse y colaboradores.

Los valores de energía de cohesión de la red cristalina y la temperatura de Debye fueron calculadas del espectro de infrarrojo de Plendl [116, -- 117].

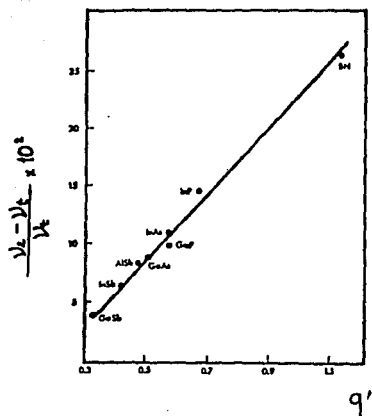


Figura 54. Gráfica de la carga iónica efectiva contra las frecuencias ópticas de vibración longitudinal y transversal para los compuestos de los grupos III-V. (110)

Tabla XXVI. *Propiedades físicas del nitruro de boro cúbico.* [110]

Indice de refracción (luz de Na)	$n = 2.117$
Constante de red cristalina [#]	$a_0 = 3.65 \pm 0.001 \text{ \AA}$
Distancia iónica [#]	$r_0 = 1.57 \text{ \AA}$
Densidad teórica	$= 3.48 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$
Expansión térmica (0-400°C)	$3.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Compresibilidad ($\times 10^{-12}$)	$0.24 - 0.37 \text{ cm}^2/\text{dyn}$
Temperatura de Debye	1700°K
Energía de la red	$U = 3420 \text{ kcal/mol}$
Frecuencia transversal óptica	1065 cm^{-1}
Frecuencia longitudinal óptica	1340 cm^{-1}
Frecuencia central	1175 cm^{-1}
Constante dieléctrica estática	7.1
Constante dieléctrica de alta frecuencia	4.5

referencias 35, 38 y 39

El valor de la temperatura de Debye no concuerda con el reportado por Dworkin y colaboradores [80] debido posiblemente a la consideración que hace respecto a la desviación que sufre por la naturaleza de su estructura cristalina.

Los valores de compresibilidad muestran un intervalo, debido a que se conocen cinco diferentes valores, que son:

$0.235 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$	de Szigeti [118]
$0.204 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$	de Brout [119]
$0.246 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$	de Mitra [120]
$0.24 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$	de Plendl [121]
$0.37 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$	de Plendl [122] y colaboradores

El espectro Raman del nitruro de boro cúbico fue preparado por Brafman y colaboradores [124] en donde el modo de vibración transversal óptica se presenta a 1056 cm^{-1} , y dicho valor puede compararse con el obtenido de la determinación de reflectividad por infrarrojo a 1075 cm^{-1} del trabajo de Gielisse y colaboradores [110] de reflectividad.

La frecuencia de vibración longitudinal óptica que en el espectro Raman tuvo un valor de 1304 cm^{-1} es también muy similar al valor de 1365 cm^{-1} , obtenido también del trabajo de reflectividad de Gielisse. El espectro se muestra en la figura 55.

Complementando los trabajos desarrollados sobre la relación entre las características químicas del nitruro de boro y los parámetros de energía entre los enlaces de sus átomos dentro de la red cristalina, resulta interesante el trabajo de Hendrickson [125] quien a través de la espectroscopia foto-

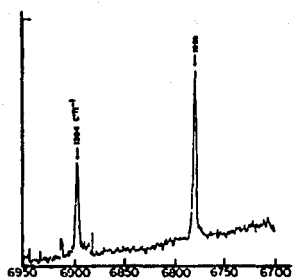


Figura 55. Espectro Raman del nitruro de boro cúbico.

(124)

eléctrica de rayos X trata de correlacionar las energías de enlace de los núcleos electrónicos con las cargas atómicas calculadas a partir de las funciones orbitales moleculares. Partiendo de consideraciones teóricas, trata de establecer una relación con el fin de obtener información sobre sus enlaces y estructura.

La energía de enlace del nitruro de boro, la reporta con valor de 190.2 eV., y las cargas para el átomo de boro y nitrógeno, también dentro del compuesto tienen un valor de +0.29 y -0.25 respectivamente. A la fecha del reporte de este trabajo la "teoría" desarrollada estaba en sus inicios, por lo que no abundaron mucho al respecto ni establecieron conclusiones definitivas.

Trabajos sobre el mismo tema son los de Verhaegen y colaboradores [126, -127, 128], Walker [129] y Melrose [130] a los que desafortunadamente no se tuvo acceso pero que son mencionados por considerarlos de interés.

Se cree que estos trabajos espectrográficos en infrarrojo y Raman del nitruro de boro, sólo por mencionar una parte, vienen a complementar el trabajo inicial de Pease referente al estudio de rayos X, que marcó prácticamente el inicio del estudio sobre este compuesto.

Los estudios desarrollados han permitido el establecimiento de las bases para el análisis y explicaciones del comportamiento de otros materiales con características y propiedades similares, lo cual está desembocando en nuevas aplicaciones para áreas del conocimiento donde el beneficio obtenido es altamente considerable.

La estabilidad química y comportamiento físico del nitruro de boro se describirá en función de sus aplicaciones, ya que se considera que es en la práctica en donde se puede valorar adecuadamente el material y darse una idea acerca del potencial de aplicación del mismo.

1924

- CA18 2466⁹ Espectro de banda del nitruro de boro.
W. Jevons. Nature 113, 744 745 (1924).

1927

- CA21 3534² Los calores específicos del tungsteno, boro, nitruro de boro y óxido de berilio.
A. Magnuz and H. Danz. Physic 81, 407-24 (1926).

1939

- CA33 8074⁸ Corrección a "Examen de la estructura del nitruro de boro mediante rayos X".
A. Brager. Acta Physicochem. URSS 10,902 (1939).

1947

- CA41 5373 h Termoquímica del boro.
W.A. Roth. Z. Naturforsch 1, 574-6 (1946).

1954

- CA48 6896 e La oxidabilidad del nitruro de boro.
I.L. Zagyanskiĭ and G.M. Samsonov. J. App. Chem USSR 25, 629-30 (1952) Zhur. Priklad. Khim. 25, 557-8 (1952).

1956

- CA 1448 c Descomposición del nitruro de boro mediante bombardeo electrónico.
Bernard Jacobs. (New York Univ. New York, N.Y.) Univ Microfilms. Publ. No. 12802, 76pp. Dissertation Abstr. 15,1505, (1955).

1957

- CA51 17447 g Espectros Infrarrojos de sólidos inorgánicos. II Óxidos, nitruros, carburos y boruros.
E.G. Brane Jr.; J.L. Margrave, and V.W. Melozch. (Univ. of Wisconsin, Madison.) J. Inorg. Nuclear Chem. 5, 48-52 (1957).

1960

- CA54 10621 b Transformación del nitruro de boro cúbico a la forma grafitica -- del nitruro de boro hexagonal.
H. Judith Milledge E. Nave and F.H. Weller. (Univ. of Coll, London) Nature 184, Spoll No. 10, 715 (1959).

CA56 10997 h Propiedades termodinámicas y características del nitruro de boro a altas temperaturas.
U.U. Fesenko. Poroshkovaya Met., Akad. Nauk. Ukr. SSR 1, No. 4 80-5 (1961).

CA56 15003 a Determinación de la entalpía de formación del nitruro de boro.
G.L. Gal'chenko; A.M. Kornilov; and S.M. Skuratov. (M.V. Lomonosov, State Univ., Moscow). Shur. Neorg. Khim. 5, 2651-4 (1960).

1963

CA58 47 f Análisis y propiedades químicas de ciertos nitruros.
O.I. Popuva and G.T. Kabannik. Tr. Seminara po Zharostoikhim Materialam, Akad. Nauk. Ukr. SSR. Inst Metallokeram Spets. Splavov, Kiev 1960. No. 6 59-8 (1961).

CA58 10562 c Parámetros cinéticos de la nitrificación de boro.
G.V. Samonov and V.M. Sleptsov. Kinetika; Kataliz., Akad. Nauk. SSR, Sb. Stater. 1960, 129-32.

1963

CA59 2364 g Estudios de los fosfuros de boro y aluminio y nitruro de boro cúbico.
Chin Chon Wang. (Colorado State Univ. Fort. Collins., Univ. Microfilms. (Ann Arbor, Mich.) Dissertation Abstracts, 23, 31545 (1963).

CA62 15743 d Combustión del nitruro de boro pirrolítico.
M.D. Bowen and C.W. Gorton. (Martin Co., Orlando Fla.) Progr. --- Astronaut. Aeron. 15, 251-78 (1964).

CA63 6473 a Transmisión Infrarroja del nitruro de boro pirrolítico.
P.C. Li, and M.P. Lepid-J. Am. Ceram. Soc. 48 (5) 277-8 (1965).

1967

CA66 89197 c Efecto de la presión sobre el nitruro de boro.
Katsuya Kudaka and Hiroshi Konno. (Mitsubishi Metal Mining. Co. Omiya, Japan) Kogyo Kagaku Zasshi 69 (12) 2260-2 (1966).

1968

CA68 82614 v Estudio de las estructuras energéticas del boro y nitruro de boro.

V.A. Fomichev (Leningr. Univ. im. Zhdanova Leningrad). Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser Fiz 31 (6) 957-64 (1967).

1970

- CA73 90758 n Resultado del estudio de la estabilidad del nitruro de boro en vapores de litio.
Belkov, V.H.; Bennove. L.A. et al (USSR) Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst. 1969 No. 63 86-87.
- CA73 134457 g Determinación de la distribución del momentum del electrón en el carburo y nitruro de boro mediante rayos X.
Manimey, S.; Inkinen, O. (D^op. Phys., Univ. Helsinki, Helsinki, Finland.) Phys. Scr. 1970, 1(4), 186-8.

1971

- CA74 68695 p Mecanismo de la transición de fase en el nitruro de boro.
Nesphor, U.S.; Samsonov, G.V.; Fel'dgun, L.I.; Khusidnan, M.B. -- (Inst. Prikl. Khim. Leningrad, USSR) Izv. Akad. Nauk. SSSR. --- Neorg. Matter., 1971 7 (1) 173-4.

1972

- CA77 169512 n Determinación de las condiciones de formación del nitruro de boro a partir de los datos termodinámicos.
F.S. Ranka.; B. Grozdana.; S. Ivica. (Teknol. Fak., Sisak Yugoslavia). Metalurgija (Sisak, Yugoslavia) 1972, 11(1), 21-6.
- CA77 42707 f Análisis del estado químico del boro en el nitruro de boro.
Gohshi, Yohichi (Toshiba Sogo Bunseki, Kodak 1972, 21, (4) 530-1.
- CA81 112245 n Coeficiente de expansión lineal y parámetros de estructura cristalina del nitruro de boro con estructura tipo wurtzita.
Sheleg, A.V. (Inst. Fiz. Tverd. Tela Poluprovod., Minsk, USSR) - Vestsi. Akad. Nauk. B. SSSR, Ser. Fiz-Mat. Nauk 1974 (4), 118-20.
- CA81 112293 b Distribución electrónica en el nitruro de boro.
Weiss, R.J. (Army Mater. Mech. Res. Cent. Watertown, Mass.) Phillos Mag. 1974, 29(5), 1029-32.

1975

- CA82 163305 k Puntos imperfectos en el nitruro de boro hexagonal.
Zunger, A.; Katzir, A. (dep. The or. Phys. Soreg. Nucl. Res. Cent. Yavne, Israel). Phys. Rev. B. 1975, 11(6), 2378-90.

1976

- CA84 168616 p Principios fisicoquímicos de la formación de nitruro de boro cúbico.
 Filonenko, N.E.; Nikitina, S.P. Fel'dgun, L.I.; Davidenko, V.M.; Ivanov, V.I. (USSR) Vsb., Zakonomernosti Obrazovaniya El'bora -- diya Abrazivov. i Lezviin. Instrumentatov i Kh Primenenie v Prom-sti 1975, 5-15.

1977

- CA86 23810 d Espectro de absorción infrarrojo de cristales de nitruro de boro cúbico.
 Malogolovets, V.G.; Yakimenko, V.M.; Petrusha, I.A. (Inst. Sverkh-tvered. Mater. Kiev, USSR) Sint Almazy 1976, (2), 10-12.
- CA87 140107 m Dependencia de la dureza del nitruro de boro con la temperatura.
 Bochko, A.V.; Grigor'ev, O.N.; Dzhamarov, S.S.; Karyuk, G.G.; -- Mil'man, Yu, V. Trefilov, V.I. (Inst. Probl. Materialoved., Kiev, USSR) Porosh, Metall. (Kiev) 1977 (6), 64-9.

1979

- CA91 12896 p Estudio de la oxidabilidad del nitruro de boro pirolítico.
 Sharupin, B.N.; Tupytsina, E.V.; Mamet'ev, R.Yu. (USSR) Khimiya i Teknol. Neorgan. Ftorsoedrnenni, Tugoplavk., Lyuminesstentn. Materialovi Komponentov SOZH, L. 1978, 41-51.

1980

- CA93 84041 v Espectro de reflectancia de IR del nitruro de boro.
 Petrusha, I.A.; Malogolovets, V.G. (USSR) Zh. PriklSpektrosk. -- 1980, 32(4), 747-9.

1981

- CA95 49590 t Módulo de compresión y distribución de las energías de enlace del nitruro de boro cúbico.
 Sirota, NN.; Revinskii, A.F. (Brest. Gos. Pedagog. Inst., Brest USSR) Dikl. Akad. Nauk. BSSR 1981, 25(5) 409-12.

- CA95 50523 e Propiedades termodinámicas de los nitruros de los elementos del grupo III A.
Gordienko, S.P.; Fenochka, B.V. (Inst. Probl. Materialoved., Moscow, USSR) Porosh. Metall. (Kiev) 1981, (6) 75-7.

1985

- CA102 37587 x Propiedades electrofísicas del nitruro de boro pirolítico.
Butenko, V.A.; Lpatin, V.V.; Chernenko, V.P. (Tomsk. Politekh. -- Inst., Tomsk. USSR) Izv. Akad. Nauk-SSSR, Neorg. Mater. 1984, 20 (10), 1657-60.
- CA102 48213 y Desarrollo de cristales de nitruro de boro cúbico.
Showa, Denko, K.K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59, 169, 910 (84, - 169, 910) (Cl. C01B21/064), 26 Sep 1984, Appl. 83/40616, 14 Mar - 1983; 3pp.

1985

- CA102 212845 d Cinética de la cristalización espontánea del nitruro de boro cúbico.
Shipilo, V.B.; Sergeev, V.V. (Inst. Fiz. Tverd. Tela Poluprovodn., Minsk, USSR) Proshk. Metall, (Kiev) 1985, (4), 48-51.
- CA102 12565 a Propiedades y estructura electrónicas del nitruro de boro cúbico.
Prasad, C.; Dubey, J.D. (Dep. Phys., Ranchi Univ., Ranchi, 834008 India) Phys Status Solidi B 1984, 125(2), 629-638.

A P L I C A C I O N E S

Considero un aspecto importante dentro del presente trabajo el poder establecer una panorámica de las aplicaciones que tiene el nitruro de boro, ya que sirve de complemento a la parte teórica y a la vez para desarrollarla en base a las observaciones y resultados logrados en este aspecto.

Se comenzará anotando un pequeño resumen preparado por Ingles y Propper (2) y presentado en la tabla XXVII.

Un trabajo muy importante en este aspecto, y que se ha venido citando a lo largo de este compendio, es el de Taylor (71) quien describe las propiedades de un cuerpo de nitruro de boro autoligado mediante un prensado en caliente. Dadas sus atractivas propiedades eléctricas, lubricantes y como refractario, fue conocido rápidamente, pero existía la limitación del costo y la dificultad para su manufactura y transformación utilizable.

Sin embargo, en el año de 1950 la firma americana Carborundum Co. realizó un estudio preliminar sobre las posibilidades de fabricar refractarios a base de nitruro de boro.

Fue así que se comenzó por preparar objetos a partir de polvo de nitruro de boro hexagonal, prensándolos en caliente y utilizando para ello moldes de grafito, a temperaturas relativamente altas y presiones moderadas. Los cuerpos así obtenidos presentaban una apariencia similar al mármol, con superficie lisa y grasosa al tacto. La densidad aparente de los cuerpos era de $2,1 \text{ g/cm}^3$, con dureza promedio de 2 en la escala de Mohs.

A pesar de su naturaleza suave, su resistencia a pruebas de erosión era equivalente a la del vidrio y además no tenía el carácter quebradizo como la

Tabla XXVII. Usos potenciales del nitruro de boro.

	Propiedad	Aplicación
Polvo hexagonal	Baja densidad y alta estabilidad térmica química--mente inerte	Aislante térmico
	estructura laminar	lubricante
	resistencia a la alta presión y temperatura, sin sinterizar	elemento para transmitir presión
polvo hexagonal prensado en caliente	químicamente inerte	fabricación de crisoles para metales y vidrio aplicaciones relacionadas
	buen dieléctrico alta resistividad baja constante dieléctrica	aislante de alta temperatura particularmente en contacto con grafito. Dispositivo para trabajos experimentales en vacío
	alta absorción de neutrones	componentes de reactores nucleares
polvo cúbico	dureza y resistencia térmica	abrasivo para maquinado de aceros duros y aleados
	polvos micrométricos	pastas para pulido de matrices y modelos para fundición
polvo cúbico prensado	alta resistencia a la presión y temperatura	fabricación de herramientas policristalinas.

mayoría de los materiales cerámicos y siendo mecánicamente fuerte podía ser maquinada, barrenada y resacada.

La temperatura máxima a la cual podía usarse alcanzaba 1600° C y el cuerpo presentaba una excelente resistencia al choque térmico.

Presentó cierto direccionalismo en sus propiedades físicas, respecto al sentido de prensado de los cuerpos.

La composición del cuerpo de nitruro de boro tenía un contenido promedio de 97% del mismo, como se ve a continuación en formulación típica empleada:

nitruro de boro	97%
óxido de boro	2.4%
silica	0.25%
alúmina	0.15%
carbón	0.08%

La resistencia de las piezas a bajas temperaturas fue superior al ser comparadas con refractarios comerciales. Esta resistencia disminuyó muy poco hasta los 350° C, cayendo paulatinamente después hasta llegar a 700° C, en donde la resistencia parece ya no ser afectada por la temperatura.

El efecto de direccionalismo es evidente, tanto paralela como transversalmente a la dirección del prensado, siendo más pronunciado en este último sentido, como se aprecia en los datos de la tabla XXVIII y XXIX y la gráfica de la figura 56.

El módulo de elasticidad del material es bajo, respecto a los materiales cerámicos, aunque es más alto que el grafito a bajas temperaturas, disminuyendo rápidamente en el intervalo de temperatura de 350° a 700° C.

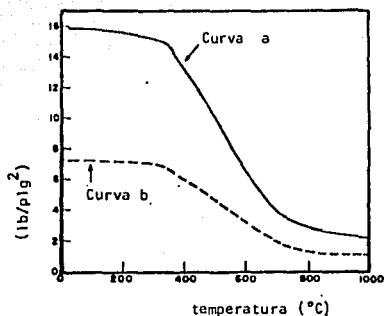


Figura 56. Efecto de la temperatura sobre la resistencia del nitruro de boro prensado en caliente.

curva a) fuerza aplicada en sentido paralelo a la dirección de prensado.

curva b) fuerza aplicada en sentido perpendicular a la dirección de prensado.

(71)

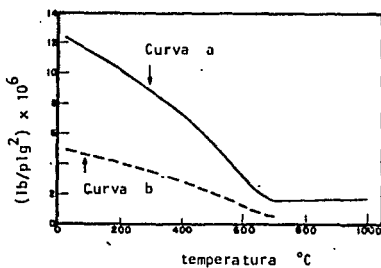


Figura 57. Efecto de la temperatura sobre el módulo de

elasticidad del nitruro de boro prensado en caliente,

curva a) fuerza paralela a la dirección de prensado

curva b) fuerza perpendicular a la dirección de prensado.

(71)

Tabla XXVIII. Resistencia a la compresión a temperatura ambiente del BN prensado en caliente contra la dirección de la aplicación de la fuerza de prueba. (71)

Dirección de la fuerza	Resistencia a la compresión (lb/plg ²)
paralelo al prensado	45 000
perpendicular al prensado	34 000

Tabla XIX. Resistencia del BN prensado en caliente contra la temperatura. (71)

Temperatura (°C)	fuerza aplicada en (lb/plg ²)	
	Paralela a la dirección de prensado	Perpendicular a la dirección de prensado
25	15 880	7 280
350	14 800	6 700
700	3 840	1 900
1000	2 180	1 080

Entre 700° y 1000°C no hay cambio significativo aparente. Como se puede observar en la tabla XXX y la figura 57, el direccionalismo mencionado nuevamente se presenta.

El valor del módulo de elasticidad es congruente con la buena resistencia al choque térmico que presenta, conjuntamente con las propiedades físicas.

La conductividad térmica mejora respecto a otros materiales cerámicos. -- Esto resultó particularmente notorio cuando se midió en sentido perpendicular a la dirección de prensado sometiéndolo a alta temperatura.

El parámetro de la conductividad cambia lentamente con la temperatura, lo que puede deducirse de los datos de la tabla XXXI.

Este comportamiento contrasta con materiales cerámicos como el óxido de berilio, el que tiene altos valores a bajas temperaturas, pero disminuye rápidamente con el incremento de la misma.

El direccionalismo se acentuó más en la expansión térmica que en otras propiedades, debido a la marcada diferencia del parámetro en la dirección c y a dentro de la estructura cristalina. Se recordarán aquí los valores dados por Pease de $40.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en la dirección de c y de $-2.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en la dirección de a.

Taylor reporta que la expansión es aproximadamente 10 veces mayor en la dirección paralela de prensado que en la transversal, calentando desde temperatura ambiente hasta 1000°C. Esto puede observarse en la tabla XXXII, en conjunto con la figura 58.

La expansión térmica se ve influenciada substancialmente por los cambios de densidad, como se ve en la gráfica de la figura 59, en donde la expansión en sentido paralelo al prensado se traza con respecto al porcentaje de ----

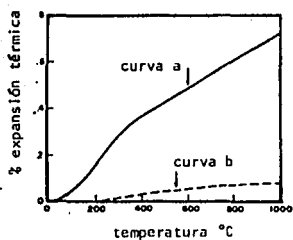


Figura 58. Expansión térmica del nitruro de boro prensado en caliente.
 curva a) sentido paralelo a la dirección de prensado
 curva b) sentido perpendicular a la dirección de prensado.

(71)

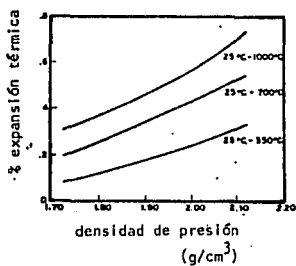


Figura 59. Efecto de la densidad sobre expansión térmica del nitruro de boro prensado en caliente medido en sentido paralelo a la dirección de prensado.

(71)

Tabla XXX. Módulo de elasticidad del nitruro de boro prensado en caliente. (71)

Temperatura (°C)	Módulo de elasticidad en $(\text{lb/plg}^2) \times 10^6$	
	Paralelo a la dirección de prensado	Perpendicular a la dirección de prensado
25	12.4	4.9
350	8.0	3.2
700	1.5	0.5
1000	1.6	---

Tabla XXXI. Conductividad térmica del BN prensado en caliente. (71)

Temperatura (°C)	Conductividad térmica $(\text{cal/cm}^2/\text{cm}/\text{seg}/^\circ\text{C})$	
	Dirección paralela al prensado	Dirección perpendicular al prensado
300	0.036	0.069
500	0.034	0.067
700	0.032	0.065
900	0.030	0.063
1000	0.029	0.064

Tabla XXXII. Coeficiente de expansión térmica para BN prensado en caliente $(d=2.12 \text{ g/cm}^3)$ (71)

Intervalo de temperatura (°C)	Expansión térmica en $(\text{cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}) \times 10^{-6}$	
	Dirección paralela al prensado	Dirección perpendicular al prensado
25-350	10.15	0.59
25-700	8.06	0.89
25-1000	7.51	0.77

expansión térmica. De ello puede suponerse que la expansión puede controlarse, dentro de ciertos límites, en función de la densidad.

La resistividad, medida en el sentido del prensado, da valores altos con temperaturas moderadas y bajas, siendo aproximadamente de un valor similar al de la porcelana eléctrica. Ver tabla XXXIII.

La resistividad es afectada sensiblemente con la humedad según se observan datos en la tabla XXXIV.

La constante dieléctrica del material del material, medida en campo eléctrico paralelo a la dirección del prensado es de 4.15 a temperatura ambiente y frecuencias de 10^2 a 10^8 ciclos/seg.

El mismo parámetro se determina en dirección perpendicular al prensado, teniendo un valor de 4.8 a frecuencias de 10^{10} ciclos/seg. En ambas determinaciones influyó muy ligeramente dentro del intervalo a temperatura de hasta 500°C .

En la gráfica de la figura 60 se muestran los resultados basados sobre muestra seca.

La pérdida dieléctrica o factor de disipación ($\tan \delta$) fue determinada en un campo eléctrico con frecuencias de 10^2 a 10^8 ciclos/seg en sentido paralelo a la dirección de prensado y en sentido perpendicular a 10^{10} ciclos/seg. La gráfica de la figura 61 muestra que el factor de disipación se mantiene bajo a temperatura ambiente con todas las frecuencias aplicadas.

A bajos valores de frecuencia como 10^2 ciclos/seg el factor se incrementa con la temperatura.

Con valores de frecuencia de 10^7 a 10^{10} ciclos/seg el cambio con la temperatura a 500°C , es relativamente lenta la disipación.

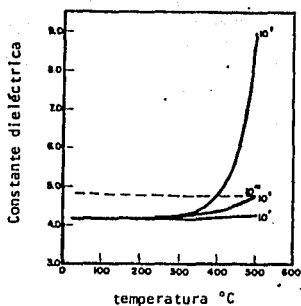


Figura 60. Efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica del nitruro de boro prensado en caliente.

(71)

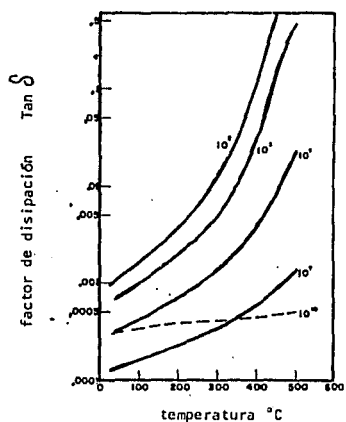


Figura 61. Efecto de la temperatura sobre el factor de disipación del nitruro de boro prensado en caliente a varias frecuencias.

(71)

Tabla XXXIII. Resistividad del BN prensado en caliente. (71)

Mediciones con campo eléctrico paralelo en dirección del prensado

Temperatura (°C)	Resistividad (ohm-cm)
25	1.7×10^{13}
500	2.3×10^{10}
1000	3.1×10^4
1500	6.0×10^2

Tabla XXXIV. Efecto de la humedad sobre la resistividad a temperatura ambiente en BN prensado en caliente. (71)

Campo eléctrico paralelo a la dirección del prensado

Humedad relativa (%)	Resistividad (ohm-cm)
20	1×10^{12}
50	7×10^{10}
90	5×10^9

El nitruro de boro prensado en caliente presentó excelente estabilidad en el aire al ser sometido a 700°C. Hasta 1000°C la velocidad de oxidación - avanza gradualmente como se ve en la tabla XXXV. En la misma se aprecia como el cloro afecta muy poco hasta los 700°C, pero el ataque se eleva dramáticamente a 1000° C.

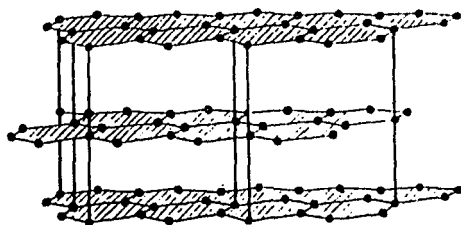
La fusión alcalina con hidróxido de sodio, descompone rápidamente el - cuerpo de nitruro de boro así como la prolongada inmersión en agua hirviendo debilita la resistencia del mismo. Al parecer el agua causa un efecto debilitante muy notorio en las piezas prensadas en caliente, aun cuando esta forme parte de una solución como se puede apreciar de los datos de la tabla XXXVI.

Las fibras de nitruro de boro son comercialmente útiles y tienen propiedades similares a las del grafito, incluyendo alta resistencia, bajo peso y alto módulo de elasticidad. Conducen el calor fácilmente y son térmicamente estables; sólo difieren de aquellas en que son buenos aislantes eléctricos.

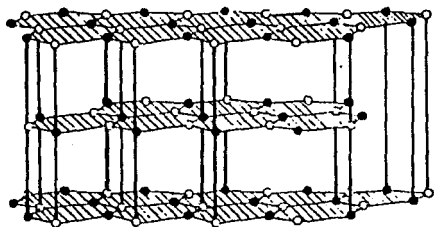
Economy y Anderson reportan un trabajo [131] muy interesante sobre - las propiedades y características de fibras de nitruro de boro. Este parece ser continuación del reportado por ellos mismos anteriormente [30].

Reportan algunas diferencias en lo referente al empaquetamiento en las capas de su estructura a comparación de las fibras de grafito. Es decir, que los anillos formados por átomos de boro y nitrógeno están colocados unos so bre de otros, en tanto que para el grafito se observa un desplazamiento respecto al centro de sus anillos hexagonales. Esto se ilustra en la figura 62.

La distancia entre dichas capas es de 3.33 Å aproximadamente, y la distancia en el enlace B-N es de 1.45 Å y para el enlace C-C de 1.41 Å.



grafito



nitruro de boro hexagonal

Figura 62. Estructura hexagonal para el grafito y el nitruro de boro.

(131)

Tabla XXXV. Oxidación en aire de BN prensado en caliente y estabilidad en cloro a altas temperaturas. (71)

Tiempo de Exposición (hr)	Pérdida en peso (mg/cm ²)	
	700°C	1000°C
	Oxidación en aire	
2	0.014	0.35
10	0.062	0.85
30	0.138	4.8
60	0.235	10.0
	Estabilidad en cloro	
3	--	2.7
20	0.25	17.0
40	0.55	--

Tabla XXXVI. Efecto de algunos solventes inorgánicos y orgánicos comunes sobre BN prensado en caliente. (71)

Tiempo de Inmersión: 7 días a temperatura ambiente		
Líquido	Pérdida de Peso (mg/cm ²)	Pérdida de (ε) resistencia (%)
H ₂ SO ₄ conc.	ninguna	ninguna
H ₂ SO ₄ al 20%	10.7	60
H ₃ PO ₄ conc.	1.3	23
HF conc.	17.5	55
HNO ₃ fumante	8.9	70
NaOH al 20%	8.9	82
Tetracloruro de carbono	1.3	20
Gasolina	1.6	ninguna
Benceno	0.4	ninguna
Alcohol, 95%	14.6	48
Acetona	13.0	32

barras de prueba de 2 1/4 x 1/2 x 1/4 de pulgada

(ε) presión promedio aplicada al principio de la prueba 7280 lb/plg².

Estos autores sostienen que la estructura cristalina de las fibras de nitruro de boro es turbostática, con base en estudios anteriores realizados por Thomas y colaboradores [42] y pruebas de rayos X que ellos practicaron en comparación con nitruro de boro hexagonal. Ver figura 63.

Esta estructura turbostática se caracteriza por una total carencia de ordenamiento entre sus capas por lo que posee una estructura tridimensional no bien conocida.

En la figura anterior el pico 002 corresponde a la distancia entre las capas, y el pico 100 describe la distancia a lo largo del plano del anillo. Las fibras son excepcionalmente estables al reflujó en agua y resisten temperaturas de 2500° C bajo atmósfera inerte.

La comparación de los espaciamientos en el patrón de difracción de rayos X entre la forma hexagonal y estas fibras de nitruro de boro les permitió establecer más claramente la diferencia de sus estructuras entre sí. Ver tabla XXXVII.

Las dimensiones de esta forma turbostática en las fibras variaron desde - 15 a 40 y hasta miles de angstroms, y lo que suponen influye en la estabilidad ante la temperatura y agua en reflujó arriba mencionado.

Para ilustrar y reforzar más sus suposiciones reportan los tamaños de las fibras en su estructura y las comparan con otras formas del nitruro de boro. Ver Tabla XXXVIII.

Las fibras han sido preparadas con densidades que varían en el intervalo de 1.4 a 2.24 g/cm³. Esta variación puede atribuirse a la presencia de micro porosidades y a las variaciones en el espaciamiento entre las capas.

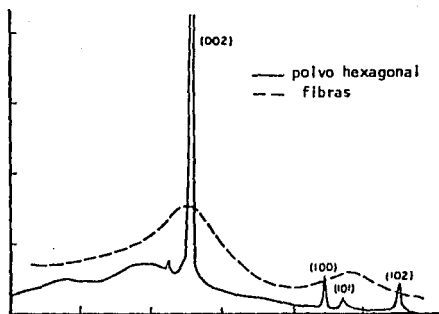


Figura 63. Patrones de difracción de rayos X de nitruro de boro hexagonal en polvo y fibras.

(131)

Tabla XXXVII. Comparación de las distancias interplanares entre BN hexagonal y fibras de BN. [131]

Índices de Miller	BN hexagonal (Å)	Fibras de BN (Å)
001	3.33	3.33
100	2.17	2.17
101	2.06	--
102	1,817	--
004	1.667	--
103	1.552	--
104	1.332	--
110	1.253	1.26
112	1.173	1.478
200	1.086	1.083

Tabla XXXVIII. Comparación del tamaño cristalino de las fibras de BN y otras formas del mismo [131].

Forma	Espaciamiento entre capas d_{002} (Å)	espesor $\left(\frac{A}{c}\right)$	ancho $\left(\frac{A}{a}\right)$
fibras de BN	3.40	84	148
BN turbostático	3.56	14	46
BN mesograffítico	3.46	--	103
BN graffítico	3.33	--	500

L_a y L_c son las dimensiones del cristal las cuales representan el ancho de la capa del cristal y el espesor paralelo a las capas respectivamente.

En la figura 64 se observa cómo establecen una relación entre la densidad aparente y calculada con los espaciamientos entre las capas. El factor determinante en la baja densidad se debe a la presencia interna de microporosidades.

Consecuentemente por las formas estas fibras no poseen características direccionales, como en el caso de la forma hexagonal prensada en caliente.

A diferencia del nitruro de boro turbostático en polvo, cuya patente fue desarrollada por O'Connor (17) en la que reportaba una reacción exotérmica -- con el agua, las fibras lo hacen muy lentamente y aun bajo condiciones de reflujo por 16 horas presentaron gran estabilidad.

Supuestamente esto se debe al espaciamiento entre las capas cuando están en el intervalo de 3.33 a 3.36 Å, como también lo reportó Thomas y colaboradores (42).

La estabilidad térmica deriva indudablemente de la red plana formada por los anillos hexagonales.

Una degradación térmica requeriría el rompimiento de muchos enlaces a lo largo de dicha red plana lo cual consideran estadísticamente imposible.

La probable correlación entre la estructura y la estabilidad térmica de la fibra, fueron investigadas en un intervalo de temperatura de 2100° a --- 2500°C por diferentes períodos de tiempo, utilizando para ello muestras con dimensiones relativamente pequeñas y un gran espaciamiento interplanar.

La tabla XXXIX muestra los resultados obtenidos. No se detectó cambio en la dimensión del cristal aunque sí un ligero decremento en la distancia interplanar.

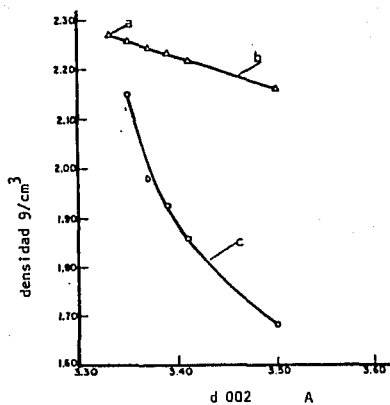


Figura 64. Densidades calculadas y observadas de las fibras de nitruro de boro. (131)

- a) densidades teóricas
- b) densidades calculadas de d_{002}
- c) densidades observadas.

Tabla XXXIX. Tratamiento a alta temperatura de las fibras de nitruro de boro. (131)

Condiciones	dimensiones cristalinas			pérdida de peso (%)
	L_a	L_c	d_{002}	
sin tratar	76	22	3.50	---
2100°C, 2.5 h	61	24	3.45	3.5
2100°C, 9.5 h	66	27	3.44	3.7
2400°C, 20 min.	74	23	3.45	7.3
2500°C, 20 min.	73	34	3.41	7.4

Al someter a un tratamiento térmico de 2100° C por un período de 2,5 horas, estas fibras de diferente tamaño registraron pérdidas del orden de 0.5%. Así pudieron afirmar que la estructura no sufre cambio radical y que la pérdida de peso está en relación con el tamaño del cristal en la fibra. Tabla XI.

Esta alta resistencia térmica indicó que la estructura turbostática puede ser más estable. Además parece no presentar tendencia a cambiar su estructura a la forma hexagonal.

Aunado a esto encontraron que la oxidación se reduce debido a la influencia protectora de una capa de óxido de boro sobre la fibra. Tabla XLI.

La resistencia a la corrosión es buena a altas temperaturas y no se observó un ataque al colocar la fibra en hierro fundido a 1380° C por un minuto o en aluminio fundido a 800° C por 5 horas.

La prueba de corrosión en vapor durante una hora a temperaturas de 600°, 700° y 775° C registraron pérdidas de peso de 0.0, 0.8 y 5% respectivamente.

En lo que corresponde a las propiedades mecánicas se mencionará que la resistencia a la tensión es de 210,000 psi, que es considerable al compararse con cuerpos prensados que pueden alcanzar valores de 50,000 psi.

El módulo de elasticidad varía de 4×10^6 a 12×10^6 psi.

La resistencia determinada a temperatura ambiente no es afectada después de someter el material a ciclos de temperatura de hasta 2,200° C.

En cuanto a sus propiedades eléctricas, la fibra posee resistividad eléctrica excepcional en un amplio intervalo de temperatura y varía de

$$\begin{array}{l} 10^{14} \text{ ohm-cm} \quad \text{a} \quad 25^\circ \text{C} \quad \text{y} \\ 10^{10} \text{ ohm-cm} \quad \text{a} \quad 800^\circ \text{C}. \end{array}$$

Tabla XL. Estabilidad térmica de las fibras de BN (131)

Temperatura (°C)	tamaño del cristal (A)		Tiempo (hr)	Pérdida peso (%)
	L _a	L _c		
2100	63	21	2.5	3.5
2100	74	62	2.5	1.6
2100	260	143	2.5	< 0.5

Tabla XLI. Oxidación de las fibras de BN.

(131)

Temperatura (°C)	Vel. de Oxidación % de oxidación/min.
840	0.0
855	0.14
870	0.25
910	1.20
935	2.80

La tabla XLII muestra estos valores y los compara con los óxidos de aluminio y berilio.

La conductividad térmica del nitruro de boro prensado en caliente se mantiene conforme aumenta la temperatura y los datos de la tabla XLIII lo demuestran comparando este parámetro con los óxidos de aluminio y berilio. Se puede apreciar que el patrón de comportamiento es el mismo que el reportado en el trabajo de Taylor (71).

La combinación de su alta resistividad eléctrica con la buena conductividad térmica, comparada con materiales similares es muy importante para materiales aislantes eléctricos y de alta temperatura. Así mismo presenta un valor pequeño de constante y pérdida dieléctrica.

Por una parte la corta longitud de enlace entre los átomos de boro y nitrógeno, 1.454, sugiere que la estructura probablemente presente un comportamiento aromático y ciertamente los requerimientos de aromaticidad son encontrados, es decir, la disponibilidad de pares electrónicos para resonancia. Por otra el comportamiento de la alta resistividad eléctrica es asociado con la ausencia de electrones libres resonantes dando lugar así a que la mayoría de los autores describieran la estructura en términos de enlace sencillo únicamente (figura 65).

Los estudios de resonancia magnética nuclear de Silver (132) reportan una donación de 0.45 de electrón del nitrógeno hacia el boro. De este modo el modelo de enlace simple involucraría sólo enlaces sigma (σ), en tanto que el doble enlace iónico dependería de la capacidad donante de un par electrónico del nitrógeno al boro, tal como lo reporta Silver en su trabajo. Anotan la existencia de un 45% de carácter de doble enlace y 55% de enlace sencillo en la unión, asociado con la susceptibilidad magnética, con valor de

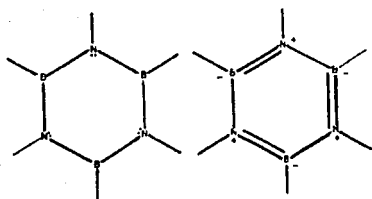


Figura 65. Posibles estructuras de las fibras de nitruro de boro.

(131)

Tabla XLII. Resistividad eléctrica comparativa.

[131]

Temperatura (°C)	resistividad eléctrica en (ohm-cm)		
	Fibras de BN	Al ₂ O ₃	BeO
25	10 ¹⁴	10 ¹⁴	--
500	--	6.3 x 10 ¹⁰	--
800	10 ¹⁰	--	1.8 x 10 ¹
1000	--	2 x 10 ⁶	--

Tabla XLIII. Conductividad térmica comparada.

[131]

Temperatura (°C)	conductividad térmica (cal/cm ² /cm/seg°C)		
	BN prensado en caliente	Al ₂ O ₃	BeO
100	--	0.04-0.069	0.521
300	0.0687	---	---
400	--	0.02-0.031	0.16-0.22
700	0.0646	---	---
800	--	0.015-0.017	0.062-0.11
1000	0.0637	0.014-0.015	0.045-0.068

$0.48 \pm 0.02 \times 10^{-6}$ vem/g reportado por Zupan y colaboradores [109], hecho que indica la ausencia de grandes órbitas de electrones resonantes.

La existencia de un doble enlace parcialmente iónico con carácter resonante en el nitruro de boro pareciera justificada por las cortas distancias de enlace y los datos de resonancia magnética nuclear. Sin embargo la suposición que tal enlace aportaría electrones libres para la conducción no se se guiría necesariamente.

En el nitruro de boro la ionicidad de la red, que resulta de una transferencia electrónica parcial del nitrógeno al boro, puede ser suficiente para crear altos potenciales, localizando así los electrones de modo que no pueden desplazarse aun cuando fueran colocados en un campo eléctrico.

La retención de la resistividad eléctrica hasta 2,000-3,000°C según Fredrickson y Redanz [133] sugiere un alto grado de estabilidad para un doble enlace iónico.

Otra de las importantes aplicaciones del nitruro de boro en su forma cúbica, es en los abrasivos [134]. Supera en comportamiento al óxido de aluminio y carburo de silicio (abrasivos convencionales) en operaciones de esmerilado, honeado, lapeado, maquinado y pulido de aceros tanto para matrices como de herramientas.

Trabaja adecuadamente sobre aceros endurecidos al carbón y aceros aleados, aceros inoxidables, aceros al níquel y cobalto y muchas otras aleaciones resistentes.

Mientras que el diamante tiene limitaciones químicas y térmicas lo cual excluye su uso en el esmerilado de aceros, el nitruro de boro cúbico presenta menos reactividad con el hierro, cobalto o níquel, ya que retiene su resistencia a altas temperaturas.

Las gráficas de la figura 66 indican que el diamante y el nitruro de boro cúbico son de los materiales más duros que se conocen.

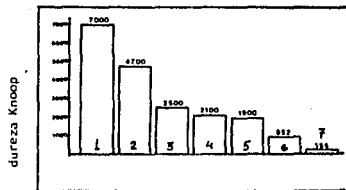
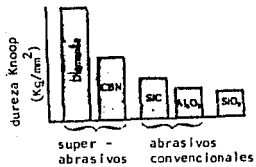
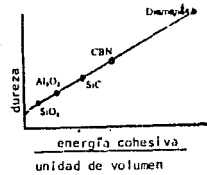
Su extrema dureza resulta de la gran energía cohesiva por unidad de volumen, asociada con la naturaleza simétrica de sus enlaces atómicos.

Otro parámetro importante que le permite su uso como abrasivo es su estabilidad a altas temperaturas. La oxidación del nitruro de boro cúbico no resulta tan trascendente debido a la formación de una delgada capa de óxido, la cual inhibe la posterior oxidación. Similar comportamiento presenta el carburo de silicio.

La conductividad térmica de los abrasivos a menudo determina la severidad de estos factores que se mencionan. Un material con la conductividad térmica que tiene el nitruro de boro cúbico respecto a otros abrasivos, no es susceptible a la formación de un núcleo de calor localizado en el punto de contacto con la pieza de trabajo que se esmerila, por lo que la descomposición térmica se ve minimizada.

Aunque el nitruro de boro cúbico, al igual que el diamante, tiene un umbral de temperatura más bajo para la inestabilidad térmica que los abrasivos convencionales (óxido de aluminio y carburo de silicio), su extremadamente alta conductividad en relación a otros materiales similares ayuda para proteger su resistencia al desgaste. Figura 67.

Son estas razones por las cuales el nitruro de boro cúbico, al igual que el diamante, son llamados superabrasivos. Esto aunado al hecho de que la eficiencia en el trabajo de esmerilado representa al menos un ahorro del 40% respecto al uso de abrasivos convencionales, hace que este material tenga un futuro promisorio.



- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1- diamante | 5- carburo tungsteno |
| 2- BN cúbico o CBN | 6- acero endurecido |
| 3- carburo de vanadio | 7- aceros suaves |
| 4- óxido de aluminio | |

Figura 66. Gráficas comparativas de dureza.

(135, 138)

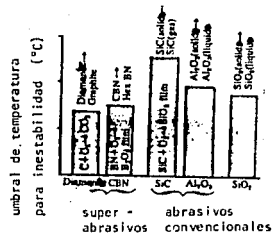
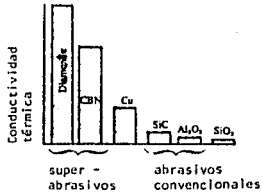


Figura 67. Gráficas comparativas de resistencia y estabilidad térmicas.

La tabla XLIV muestra los diferentes tipos de nitruro de boro cúbico -- que fabrica regularmente una de las importantes firmas en este campo, la General Electric Co. y quién usa el nombre comercial registrado de Borazon CBN.

Aunado a la variedad en la calidad del material está la gama de tamaños con la cual puede ofrecer el producto, lo cual se muestra en la figura 68.

Puesto que aquí los tamaños de granos están expresados en función de ta maños de malla, la tabla XLV relaciona su equivalencia en micras.

Según se puede apreciar en la tabla de tamaños de grano, algunos tipos - se ofrecen en tamaños de malla entre 60 y 325 y otros en el intervalo de 20 a 140 mallas.

Ello obedece básicamente a la aplicación para la cual fueron diseñados. Así los materiales con tamaños de partícula mayores entre 20 y 80 mallas, pueden usarse tomando en cuenta también su dureza, para efectuar operaciones de esmerilado con alta remoción de material [desbaste].

Los materiales con tamaño de partícula fina, malla 100 a 325, tienen su principal aplicación para dar acabados aunque su capacidad de remoción no sea buena.

Los polvos micrométricos se emplean, en forma de pastas para dar acabados y pulidos a espejo en diferentes materiales donde esta característica es importante.

Aunque existen otros fabricantes de estos materiales, los cuales citaremos más adelante, las características y propiedades con las que ofrecen sus productos son muy similares. Se reporta una estabilidad térmica de este ni truro de boro cúbico hasta 1200° C, con una densidad de 3.48 g/cm³. [134]

BORAZON	10/20	20/20	30/40	40/50	40/80	50/80	60/80	80/100	100/120	120/140	140/170	170/200	200/230	230/270	270/323	323/400
Tipos I y II																
500 y 510																
550, 560 y 570																
positivo micrométrico tipo I	grados 9, 15, 30 y 45															
positivo micrométrico tipo II	grados 15, 30 y 45															

Figura 68. Variedad de tamaños para
nitruro de boro cúbico comercial. (138)

Tabla XLIV. Tipos de nitruro de boro cúbico comercial⁶ (136)

Tipo	Aglutinante empleado	Descripción [#]
I	vitrificado metálico o electrorrevestido	cristales macizos de friabilidad* media
II	resinoso	cristales tipo I con recubrimiento metálico
500	electrorrevestido	cristales macizos y tenaces
510	metálico o vitrificado	cristales tipo 500 con superficie tratada
550	metálico o vitrificado	estructura microcristalina extremadamente tenaz
560	resinoso	cristales tipo 550 con recubrimiento metálico
570	electrorrevestido	cristales tipo 550 electroplateados
polvo micrométrico I y II	metálico vitrificado electrorrevestido resinoso pastas	cristales macizos de friabilidad media

⁶ fabricante: General Electric Co.

[#] ver tabla XLIV bis para aplicaciones

* Friabilidad es el término aplicado para designar la facilidad del material a fracturarse o desgranarse.

Tabla XLIV bis. Aplicaciones de nitruro de boro cúbico comercial (136)

Tipo	Aplicación
I II 500	esmerilado de precisión de aceros para matrices y herramientas, aleaciones, acero inoxidable y otros aceros endurecidos.
510	esmerilado de precisión de aleaciones ferrosas de diferente dureza y de aceros al carbón.
550 560 570	esmerilado de precisión y maquinado con superabrasivo en aplicaciones que requieren larga vida en la rueda abrasiva para materiales ferrosos suaves y endurecidos. Ideal en sistemas de aglutinantes que requieren un cristal abrasivo con alta resistencia térmica.
polvos micrométricos tipo I y II	Pulido, lapidado y acabado de herramientas y dados o matrices de acero, acero inoxidable y aceros aleados endurecidos.

Tabla XLV. Equivalencia de tamaños de partícula #.

Malla No.	Micras
16	1000-1190
18	841-1000
20/25	707-841
25/30	595-707
30/35	500-595
35/40	420-500
40/45	354-420
45/50	297-354
50	250-297
60	210-250
70	177-210
80	149-177
100	125-149
120	105-125
140	88-105
170	74-88
200	63-74
230	53-63
270	44-53
325	37-44
400	32-37
500	25-32
600	10-25

Norma ASTM -11.61

Uno de los últimos desarrollos en el campo de la abrasión y maquinado - de metales incluyendo los materiales ferrosos con durezas entre 45 y 65 Rc, - es logrado al utilizar pastillas de nitruro de boro cúbico. En la fabricación de estas pastillas se someten a alta presión y temperatura partículas de tamaño uniforme y seleccionado de nitruro de boro cúbico, en presencia de un metal, también en polvo, con el fin de formar una fase enlazante de tipo cerámico, dando lugar así a un cuerpo policristalino de alta resistencia y que posee una dureza significativamente mayor que las pastillas de carburo cementado. En muchos casos estas pastillas de nitruro de boro cúbico policristalino podrán maquinar materiales con cortes interrumpidos, sin que el golpeteo - en las mismas las fracture.

Los mismos fabricantes de nitruro de boro cúbico para abrasivo ofrecen estos materiales con diferentes formas, como son:

cuadradas

romboidales

triangulares

redondas

con medidas de 9 a 12 mm de largo o diámetro

y 3 mm de espesor.

El nombre comercial registrado por otra de las firmas fabricantes de estos materiales (De Beers Industrial Diamonds) abrasivos es Amborite.

La resistencia a la temperatura, sin sufrir degradación, oscila entre - 1000° y 1200° C con una densidad de 3.12 g/cm^3 [139]. La dureza comparativa que reporta el fabricante es la siguiente:

Dureza Knoop (GPa)	Cristal de diamante	56-102
	diamante policristalino (Syndite) ¹	49.8
	nitruro de boro cúbico policristalino (Amborite) ¹	27.5
	Al ₂ O ₃ +TiC cerámico	17.1
	carburo de tungsteno grado Kio	17.9

Esto representa sin duda un avance muy importante en el campo del maquinado de materiales y el beneficio que representa no es solamente una aplicación del nitruro de boro cúbico, sino todo un potencial de desarrollo al aplicar estas herramientas para lograr otros beneficios.

Un ejemplo acerca del procedimiento para la fabricación de estas pastillas es el trabajo de Akashi y Sawacha (140), quienes prepararon este material policristalino mezclando polvos de nitruro de boro cúbico de diferentes tamaños (de 2 a 4 micras y de 10 a 20 micras).

Estos polvos mezclados se prensaron en cápsulas de acero inoxidable para formar pastillas de 5 mm de espesor y 12 mm de diámetro. La compactación la lograron aplicando un impacto con una velocidad de 2.1 Km/seg, con lo que obtuvieron los datos reportados en la tabla XLVI.

Como puede observarse los datos de este trabajo coinciden con los reportados con el fabricante de las placas policristalinas de nitruro de boro cúbico.

Akashi y Sawacha mencionaron algunos problemas como la velocidad de impacto que debe de aplicarse en la compactación, la que debe ser bien determi-

nada y aplicada, y concluyen que en este proceso de compactación dinámica el polvo de nitruro de boro cúbico grueso (de 10 a 20 micras) es preferible con el objeto de lograr mejores resultados.

Tabla XLVI. Densidad y microdureza de pastillas compactadas de nitruro de boro cúbico. (140)

Tamaño de grano micras	Densidad (g/cm ³)	Densidad relativa (%)	Microdureza (Gpa)	
			arriba	abajo
2-4	3.12	89	14.2 [±] 0.6	2.4 [±] 0.4
10-20	3.29	94	28.9 [±] 0.8	30.3 [±] 1.9

las densidades fueron exactas dentro de ± 0.05 g/cm³

1932

- CA25 1567² Material duro apropiado para herramientas de corte.
Clemens, A. Laise. (to Eisler Elec. Corp.) U.S. 1,842,103.

1939

- CA33 5405¹ Formulaciones de recubrimientos que contienen nitruro de boro como pigmento.
Hugh. S. Cooper. (to cooper products, Inc.) U.S. 2,152,530.

1953

- CA46 5808 y Nitruro de boro. Un refractario útil.
Gordon R. Finlay and Guy. H. Fetterly. (Norton Co., Niagara Falls, Ontario Can.) Am. Ceram. Soc. Bull. 31, 141-3 (1952).

1958

- CA52 10516 g Borazon con mayor dureza que el diamante.
Achim Heideman. (Sandberysteasse 11, Wolgost, Ger) Urania 21, 34 (1958).
- CA 6744 g Artículos de nitruro de boro moldeado.
Kenneth H. Taylor (to Carborundum Co.) U.S. 2,808,314, Oct., - 1957.

1959

- CA53 2565 c Artículos de BN.
Kenneth H. Taylor (to Carborundum Co.) U.S. 2,855,316 Oct 7, - 1958.
- CA53 3637 f Refractarios nuevos.
F. Reinhart. Glas-Email-Keramo Tech, 9, 327-9 (1958).
- CA53 7651 f Formulaciones de hule que contienen BN.
Herbert. R. Anderson, Jr. (to Phillips Petroleum Co.) U.S. 2,871,210 Jan 29, 1959.
- CA53 7567 d Nitruro de boro.
J. Kalmet (National Distillers and chemical corp.) U.S. 2,865, -- 715 Dec 23, 1958.

1960

- CA54 25675 f Nitruro de boro abrasivo.
Robert H. Wentorf, Jr. (to General Electric Corp.) U.S. 2,947, --
617 Aug 2, 1960.

1962

- CA56 2263 b Nitruro de boro moldeado en caliente.
(Carborundum Co.) Kenneth, N. Taylor. Ger 1,104,930 Appl. Mar 1,
1955; U.S. Mar 2, 1954.
- CA56 12541 c Polvo de nitruro de boro.
Carborundum Co. (by Kenneth N. Taylor) Ger. 1, 021, 710 March 23,
1961 Appl. Mar 1, 1955. U.S. Mar 2, 1954.
- CA57 12118 f Refractario a base de nitruro de boro.
G.U. Samsonov Yu. N. Semenov, and D. Ya. Borodulin. Ogneupory 27,
332-6 (1962).
- CA58 2182 c Materiales a base de nitruro de boro.
Kenneth N. Taylor (to Carborundum Co. U.S. 3, 058,809 (Cl. 23- --
191), Oct 16, 1962, Appl. Dec 5, 1957; 6pp.
- CA59 2495 d Aplicaciones de materiales pirolfticos.
Daniel Schiff. (High Temp. Mater., Inc., Boston, Mass.) Mater. -
Sci. Technol. Advan. Appl. 1962, 236 266.

1964

- CA60 5253 c Grasas sólidas a partir de nitruro de boro.
M. Gerstein NASA (Natl. Aeron. Space Admin.) Doc. N63-17842, 14pp
1963.

1965

- CA62 991 d Estudios de toxicidad sobre carburo y nitruro de boro.
Joseph, H. Gast and Richard, D. Cavalli. (Univ. of S. Francisco,
San Francisco, Calif.) Am. Chem. Soc. Div. Water wastes Chem, pre
prints. 1963 (March-April), 307-12.
- CA62 504 f Refractarios.
Union Carbide Corp. (by Victor Mandorf Jr. and Ronald, W. Reidl.)
Fr. 1,356,728 March 27, 1964 U.S. Appl. May 15 1962, 4pp.

- CA62 8741 b Aplicaciones aeroespaciales del nitruro de boro.
James Fredrickson and William H. Redanz. (Union Carbide Corp) New York, Metal Progr. 87, (2), 97-101 (1965).
- CA62 7482 g Lubricantes para fibras tejidas de vidrio.
General Precision Inc. (by Richard A. Martell) Fr. 1,365,851. July 3, 1964. U.S. Appl. Aug 9, 1962 2pp.
- CA63 8106 d Grasas lubricantes resistentes al calor, con nitruro de boro.
Arnold J. Morway and Carliall L. Knapp, Jr. (to Esso Research and Engineering Co.) U.S. 3, 196, 109 July 20, 1965, Appl March 1, - 1962 3pp.

1967

- CA66 39659 j Lubricantes para prevenir el agarrotamiento a alta temperatura.
Michael J. Mac-Kinon. (to Bell Aerospace Corp.) U.S. 3,294,682 -- Dec 27, 1966. Appl. April 11, 1962 1p.
- CA67 46794 y Usos de las fibras de nitruro de boro.
J. Economy; R.V. Anderson and D.T. Theolon. (Carborundum Co., Niagara Falls, N.Y.) Soc. Aerosp. Mater. Process Eng. Nat. Symp. -- Exhib. 10th San Diego, Calif. 1960 B49-B60.

1968

- CA68 54613 z Conductividad eléctrica de materiales cerámicos a base de nitruro de boro.
D.N. Poluboyarinov; N.W. Shishkov and I.G. Kuznetzova. (Mosk. - Khim-Teknoi. Inst. im Mendeleeva, Moscow) Izv. Akad. Nauk. SSR. Neorg. Matter. 3(10) 1828-34 (1967).

1970

- CA73 90724 g Propiedades físicas y usos del nitruro de boro en cerámica.
Ishii, Masaji. (Japan) Serami kkuso 1970, 5(6), 467-75.

1972

- CA76 89456 t Nuevo material abrasivo, sus propiedades y áreas de uso.
Fel'dgun, L.I. (USSR).
Tr., Vses. Nauch. Issled. Inst. Abrasivov Shlifovaniya 1969, No. 9, 1-10.

- CA77 65643 w Aplicaciones industriales del nitruro de boro.
Murasato, Shigetoka (Cent. Res. Lab., Showa Denko Ltd., Tokyo Japan. Seramikkusu 1972, 7(4) 423-8.

1976

- CA85 148038 u Efecto de las condiciones de cristalización y proyectos para ampliar los campos de aplicación del nitruro de boro cúbico.
Filonenko, N.E.; Nikitina, F.P.; Fel'dgun, L.I. (USSR). Vsb. --- Eksperiment. Obl. Tekhn. Mineraloobrazov. 1975, 32-6.

1978

- CA88 157379 v Productos a base de nitruro de boro hexagonal en polvo.
Kuznetsova, I.G.; Morozov, S.V.; Leonova, T.M.; Poluboyarinov, D. N. (Mendeleev, D.L. Chemical-Technological Institute, Moscow) Ger. Offen. 2,629,960 (Cl.C04B35/58) 05 Jan 1978. App. 02 Jul 1976; - 25pp.
- CA89 83964 d Nitruro de boro prensado en caliente.
Irwin, J.L. (Sandia, Lab., Albuquerque, N. Mex.) Report 1978, -- SAND-782076C, 22pp.
- CA89 18230 t Lubricantes para piezas en movimiento.
Dubrov, G.L.; Lekhovister, S.V. USSR 615,127 (Cl.C10m6/02), 15 July 1978, Appl. 2,350,017, 17 Apr 1976.
- CA89 151202 f Desarrollo de fibras de nitruro de boro de alto rendimiento.
Hamilton, Robert. S. (Carborundum Co., Niagara Falls, N.Y.) Adv. - Compos Technol. Pap. Conf. 1978, 1-11.

1979

- CA90 11151 j Selección y uso del diamante y borazón como abrasivos.
Ishida, Yasuhiro (Kuristensen Maikai K.K. Japan) Kikai Gijutsu - 1978, 26(6), 68-70.
- CA90 155781 n Fibras de nitruro de boro.
Economy, J.; Lin, R. (IBM Corp., San José, Calif). Boron Refractories Borides 1977, 552-64. Edited by Matkovich, Vlado I. --- Springer; Berlin, Ger.

- CA90 155978 g Productos de nitruro de boro hexagonal.
Popil'skii, R. Ya.; Sadkovsky, E.P.; Kuznetsova, I.G.; Poluboyarinov, D.N. (Mendeleev, D.I., Chemical Technological, Moscow) -- Fr. Demand 2,367,019 (Cl. ColB21/06) 05 May 1978, Appl. 76/30, - 947, 11 Oct. 1976, 12pp.
- CA90 128051 z Novedoso sistema ligante que amplía la utilidad del nitruro de boro cúbico.
Renatd, P.A. Smith, L.I. (engl) Ind. Diamond Rev. 1978 (May) --- 163-5.
- CA90 108737 t Artículos de nitruro de boro.
Hamilton, Robert Stafford (Carborundum Co.) Ger Offen 2,748,793, (Cl.C04B35/58), 31 Aug 1978, U.S. Appl. 773, 588, 28 Feb 1977 11 pp.
- CA90 108938 u Artículos de nitruro de boro.
Hamilton Robert Sttaford (Carborundum Co) Ger Offen 2,748,853 -- (Cl.C04B35/58), 31 Aug 1978, U.S. Appl. 773,587, 28 Feb 1977 12pp.
- CA91 215467 x Usos y características de cerámicas con nitruro de boro.
Matsui, Fujio (Denki Kagaku Kogyo, Japan) Kikai to Kogu 1979, 23 (8), 22-30.
- 1980
- CA93 100296 q Posibilidades de producción y uso del borazón.
Gebicki, Wladyslaw (Osrodek Badaw-Rozwojowy Tech. Geol., Pol). -- Tech Poszukiwan Geol. 1980, 19(1), 47-8.
- CA93 136604 c Sinterizado de materiales superduros.
Wentorf, R.H.; DeVries R.C.; Bundy, F.P. (Res. Dev. Cent., Gen. Electr. Co Schenectady, N.Y. 12301 USA) Science (Washington, D.C.) 1980, 208(4446), 873-80.
- CA93 190943 a Nitruro de boro cúbico abrasivo.
Nakamura, Takao; Arakawa, Noriyoshi; Susa, Kenzo; Kobayashi, --- Toshio (Hitacho, Ltd) Jpn. Tokkyo Koho 80 08, 479 (Cl.C04-B31/16) 04 Mar 1980, App. 76/57,813 21 May 1976 4pp.

1982

- CA97 10913 s Fabricación de artículos de nitruro de boro.
Butenko, V.A.; Gurskikh, V.V.; Kabyshev, A.V.; Lopatin, V.V.; ---
Chernenko, V.P. (Scientific-Research Institute of high Stress) -
USSR SU 893,965 (Cl.C04B35/58), 30 Dec 1981, Appl. 2,928,676, 21
May 1980. Otkrytiya, Izobret, Prom. Obrazttsy, Tovarnye Znaki -
1981, (48), 130-1.

1984

- CA10011286 g Amborite, nuevo material para herramientas de corte.
Pipkin, N.J.; Roberts, D.C.; Wilson, W.L. (Lab. Rech. Diamant, De
Beers, Johannesburg, S. Afr.) Mater Tech. (Paris) 1982, 70(1-2),
14-17.
- CA101 171192 t Comportamiento en el esmerilado con borazón (nitruro de boro cúbico).
Yokigawa, Munehiko; Yokogawa, Kazuhiko. (Coll. Eng., Meiji Univ.,
Managawa, Japan) Kikai to Kogu 1985, 29(1), 150-9.

1985

- CA102 12218 q Dentrífico abrasivo.
Aulette, Davies; Tomlinson, Peter Noel. (De Beers Industrial Dia-
mond Division (Pty) Ltd) S African ZA Appl. 82/8, 237, 12 Nov --
1982; 6pp.

ANÁLISIS

En el presente capítulo se expondrán los métodos para determinar nitrógeno y boro en el nitruro de boro, para sus diferentes formas, mediante los procedimientos que ofrecieron resultados reproducibles y con mayor exactitud.

El trabajo de Passer y colaboradores [14] reporta un método que aplicó a los nitruros susceptibles de ser atacados por fusión con hidróxido de sodio, dando lugar así a amoníaco, que es cuantificado para determinar el contenido de nitrógeno en el compuesto. Bajo estas condiciones la descomposición es cuantitativa y con el fin de prevenir la oxidación del amoníaco se emplea para el desarrollo de la reacción una corriente de argón. La descomposición catalítica del amoníaco, que ocurre sobre superficies metálicas a 300° C aproximadamente, se previene utilizando equipo de vidrio para la determinación.

La muestra es fundida a través de un tubo de vidrio Pyrex, arrastrando el amoníaco liberado en la corriente de argón, hacia un matraz colector que contiene ácido bórico en solución donde es recolectado y titulado posteriormente con ácido clorhídrico valorado. La corriente de argón se hace pasar por un burbujeador que contiene agua, con el fin de asegurar una reacción completa.

Para la fusión de la muestra, se coloca sobre una placa de alúmina dentro del tubo de vidrio, y se calienta elevando la temperatura paulatinamente a manera de evitar pérdidas de la misma por una fusión violenta, ya que esto ocasionaría falsos resultados.

El procedimiento recomienda utilizar:

0.1 a 0.4 g de muestra

10 g de lentejas de hidróxido de sodio para la fusión y mezclando perfectamente.

200 ml de ácido bórico al 2% (peso en volumen) en el matraz recolector, con un ml de indicador que se prepara mezclando 5 volúmenes de solución de verde de bromo cresol al 0.1% (peso en volumen) en 95 partes de etanol, el cual lleva un volumen de solución de rojo de metilo. Mediante el método descrito se analizó una muestra obtenida de la British Ceramic Research Association, cuyo contenido certificado de nitrógeno era de 49.5%, y en tres determinaciones practicadas se encontraron los resultados de

primera determinación	49.6%
segunda determinación	49.6%
tercera determinación	49.6%.

El método también fue aplicado a otros materiales como nitruro de aluminio, nitruro de silicio y nitruro de zirconio, así como a mezclas formadas por nitruros y otros materiales refractarios.

La determinación del nitrógeno en un nitruro mediante esta técnica toma 30 minutos, que es un tiempo menor que el necesario en otros métodos, siendo los resultados reproducibles dentro de un + 0.05% para el nitrógeno. El esquema del aparato es mostrado en la figura 69.

La investigación sobre varios métodos para determinar boro, resultó en una técnica en la que para eliminar las interferencias de otros metales en el nitruro de boro, se emplea un agente enmascarante (como es la sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético).

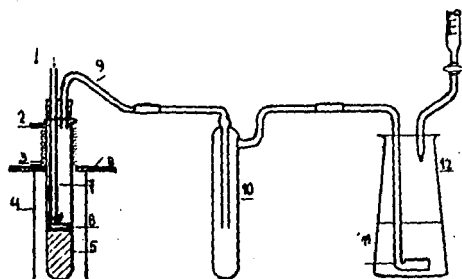


Figura 69. Aparato para determinación de nitrógeno en nitruros. (141)

- | | |
|---|----------------------|
| 1- entrada de argón | 7- tubo de alumina |
| 2- salida de agua | 8- tapa de asbesto |
| 3- entrada de agua | 9- tubo de vidrio |
| 4- tubo de vidrio protector | 10- trampa |
| 5- tubo de muestra (pyrex)
(6 pulg. x 3/4 pulg.) | 11- disco de vidrio |
| 6- disco de alumina | 12- matraz colector. |

Tereshko [142] aplicó el procedimiento que consiste en pesar 0.2 g (± 0.0001 g) de la muestra colocándola en un crisol de platino y mezclándola perfectamente con un gramo de carbonato de sodio, y adicionando otro gramo más de este último sobre la mezcla. Esta se funde utilizando mechero y elevando gradualmente la temperatura, teniendo cuidado de no provocar pérdidas por una fusión violenta.

Al concluir dicha fusión se coloca el crisol, con la mezcla solidificada sobre sus paredes, en un vaso de precipitados de 600 ml con 200 ml de agua destilada caliente y cubriéndola con vidrio de reloj. Se mantiene así con el fin de disolver la masa fundida, después de lo cual se saca el crisol de platino y se enjuaga con agua destilada.

La solución es acidificada con ácido clorhídrico 1:1, valiéndose del uso de un indicador como el rojo de metilo. Se deja hervir suavemente por 15 minutos para remover el dióxido de carbono. Durante este período debe mantenerse la acidez de la solución, agregando el ácido clorhídrico gota a gota como sea necesario. Al terminar se enfría la solución a temperatura ambiente y se adicionan 2 ml de solución 0.1 M de EDTA.

Se neutraliza la solución a un pH de 7 aproximadamente, con solución de hidróxido de sodio al 20% (libre de dióxido de carbono) y se procede a ajustar exactamente a pH 7 ya sea con solución de hidróxido de sodio 0.2N (libre de dióxido de carbono) o ácido clorhídrico 0.2 N.

Se agregan entonces de 6 a 8 g de manitol para llevar a un pH de 4, titulando entonces con la solución estándar de hidróxido de sodio a un pH de 8.2, se repite la adición de manitol y la titulación con hidróxido de sodio hasta que el pH de 8.2 se mantenga después de la adición de manitol.

El punto final de la titulación se logra al alcanzar un pH estable de 8,2, pero se debe tener presente que en una solución caliente el punto final no puede ser exacto, debido a que la estabilidad del complejo decae rápidamente con el incremento de la temperatura. Los resultados obtenidos por Tereshko se muestran en la tabla XLVII.

El método lo aplicó también a otros compuestos como boruros de titanio y zirconio y a mezclas que eran barras de grafito conteniendo boro.

Erickson y Conrad (143) describen las mejoras en los métodos para determinar boro y nitrógeno, en cualquier tipo de nitruro de boro y de cualquier pureza, conjuntándolas en una técnica.

Son básicamente los procedimientos antes descritos, pero permiten determinar los elementos aun en materiales con más de 99% de pureza.

Para la determinación de boro se pesan 100 mg de la muestra en polvo y se mezclan perfectamente con 2 g de carbonato de sodio colocándolos en un crisol de platino y agregando sobre la mezcla un gramo más de carbonato de sodio.

El crisol con su tapa se mete a la mufla a $900^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por un período de 20 minutos. Se enfría y la masa fundida se transfiere a un vaso de precipitados de 250 ml con 150 ml de agua, enjuagando cuidadosamente el crisol y su tapa. Se agregan unas gotas de indicador rojo de metilo y ácido clorhídrico concentrado para hacer la solución fuertemente ácida, la que se hierve suavemente para eliminar el dióxido de carbono. Al concluir este paso se enfría y se agregan unas gotas de solución de hidróxido de sodio para hacerla ligeramente alcalina y volviendo a acidificar con ácido clorhídrico diluido.

Se titula entonces potenciométricamente con solución 0.1N de hidróxido de sodio (libre de dióxido de carbono) al primer punto de equivalencia. Aquí

Tabla XLVII. Reproducibilidad de resultados en análisis de boro en BN y mezclas (142)

muestra	compuestos	% de boro	
		presente	encontrado
1	BN	43.1	43.2
			43.1
			43.2
2	BN	43.3	43.2
			43.3
3	BN	43.6	43.6
			43.7
			43.5
4	barras de grafito con boro	19.7	19.8
			19.9
5	barras de grafito con boro	29.5	29.5
			29.5
			29.6

se agregan y disuelven aproximadamente 5 g de manitol para titularse nuevamente al punto de equivalencia.

Para la determinación de nitrógeno se pesan 100 mg de la muestra molida a 250 micras colocándola en un crisol de níquel y adicionando 20 g de hidróxido de sodio; se tapa el crisol y se coloca en el fondo del matraz de reacción como se puede ver en la figura 70.

Se purga el sistema con argón por un lapso de 10 min a un flujo de 500 ml/min. Se colocan 100 ml de solución de ácido bórico, recién preparada, en el matraz colector. (1% peso en volumen).

Se comienza la determinación calentando el matraz de reacción con un mechero cuidando de que el calor sea suficiente para fundir las lentejas de hidróxido de sodio pero no tan excesivo para causar vapores. La reacción se completa después de 20 minutos. Las paredes del matraz de reacción se calientan suavemente para evaporar cualquier humedad condensada.

El flujo de gas después de terminada la fusión debe de continuarse por otros 20 minutos.

El amoníaco es titulado en el matraz recolector que contiene el ácido bórico, utilizando solución 0.1 M de ácido clorhídrico, al cambio de color rojo del indicador rojo de metilo.

Erickson y Conrad mencionan, respecto a la determinación de boro, que el uso de la mufla es más recomendable que el mechero, puesto que se logra un calentamiento más uniforme y evita proyecciones de la mezcla fuera del crisol. Los mejores resultados se obtuvieron aplicando la temperatura de 900°C.

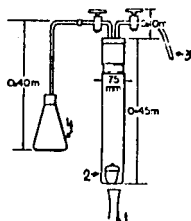


Figura 70. Sistema usado para determinar nitrógeno en nitruro de boro. (143)

- 1- mechero
- 2- matraz de reacción
- 3- entrada de argón
- 4- matraz colector

En cuanto al fundente empleado se probó con
 carbonato de sodio
 carbonato de potasio
 mezclas de ambos
 mezclas con nitrato de sodio.

La fusión se logra mejor con carbonato de sodio solo, ya que los nitratos atacan el platino causando contaminación.

La fusión del nitruro de boro con carbonato de potasio produce cianato de potasio (o isocianato) que puede interferir en la titulación final de ácido bórico (144).

No ocurre lo mismo con el carbonato de sodio, debido a que el cianato de sodio se descompone a 900°C liberando el nitrógeno de la masa fundida.

Es importante eliminar el dióxido de carbono, antes de la titulación en las soluciones, hirviéndolas por varios minutos y tapándolas para evitar la pérdida del boro.

Referente a la determinación de nitrógeno es importante el comentario - que solamente después de dos o tres corridas en el aparato se lograron obtener resultados reproducibles. La precisión lograda con estos métodos se comprobó al analizar una muestra de nitruro de boro grado AP, que reportan como el más puro disponible en el mercado.

La tabla XLVIII muestra los resultados obtenidos.

La versatilidad de los métodos puede observarse con los resultados de los análisis practicados a varios tipos de nitruro de boro en el comercio y - cuyos datos están en la tabla XLIX.

Tabla XLVIII. Análisis de BN⁶ grado AP.

(143)

	% Boro	% Nitrógeno
	43.6	55.8
	43.4	55.8
	43.6	55.7
	43.3	55.6
	43.3	56.0
	43.3	56.0
	43.3	56.0
	43.3	56.0
promedio	43.4±0.1	55.8±0.1
contenido teórico		
	43.56	56.44
ε muestra de BN comercial de alta pureza.		

Tabla XLIX. Análisis de muestras de BN.

(143)

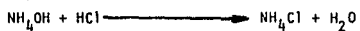
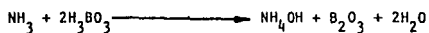
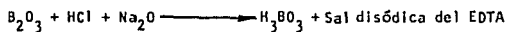
Muestra	% Boro	% Nitrógeno
SF2 #	38.8	44.8
HH ε	36.6	39.5
UC +	43.4	55.4

muestra de BN prensado en caliente conteniendo B₂O₃ como aglutinante. Precisión: ±0.1% para B y -0.1 % para N

ε muestra más impura, precisión 0.1% para B y ±0.3% para N

+ muestra muy impura de fibras de BN

Tabla L. Reacciones en el análisis del nitruro de boro.

Determinación de NitrógenoDeterminación de Boro

B I B L I O G R A F I A

- 1) Mellor, J.W. A Comprehensive treatise on Inorganics and theoretical Chemistry. Vol. III Pag. 108-111. Longmans, Green and Co., Ltd. London (1958).
- 2) Ingles, T.A. and Propper, P. Special Ceramics. Proceedings of a symposium held at The British Ceramic Research Association. Academic Press Inc., Publishers. London (1960).
- 3) Pascal, P. (Ed). Nouveau Taité de Chimie Minérale. Tome VI Pag. 249-257 Masson et Cie., Editeurs. Paris (1961).
- 4) Bailman, W.H. J. Prakt. Chem. (1842) 27, 422.
- 5) Alexander, P.P. U.S. Patent 2, 467, 647 (1949).
- 6) Tagawa, H. and Otokichi, I. Bull. Chem. Soc. Japan (1962) 35 (9) 1536--1540. The formation and Crystalline Nature of Boron Nitride in the reaction of Boron Oxide with Sodium Amide.
- 7) Carborundum Co., Ltd. British Patent 742, 326 (1955).
- 8) Peacock, S. U.S. Patent 1,464,292 (1923).
- 9) Sowa, F.J. U.S. Patent 2,606815 (1952).
- 10) Norton Grinding Wheel Co., Ltd. British Patent 711,254 (1954).
- 11) Weintraub, G. U.S. Patent 1,077,712 (1915).
- 12) British Thompson-Houston Co., Ltd. British Patent 16,468 (1913).
- 13) Kamlet, J. U.S. Patent 2,839,366 (1958).
- 14) Conant, L.A. U.S. Patent 2,834,650 (1958).
- 15) Tagawa, H. and Ishii, K. Bull. Chem. Soc. Japan. (1962) 35 (8) 1425-1426. Crystallinity of Boron Nitride Fabricated in Various ways.
- 16) O'Connor, T.E. Journal of the American Chemical Society (1962) 84 1753-1754. Synthesis of Boron Nitride.
- 17) O'Connor, T.E. U.S. Patent 3,261,667.
- 18) Pancyk, J., Majewski, J. and Niembsky, T. Szklo. Ceram (1971) 22 (8) 228-230. Production of Boron Nitride from borax and ammonium chloride.
- 19) Bartnitskaya, T.S. and Alekseev, A.F. Usb. Issledovariče Nitridov. 1975, 67-72. From Zh. Khim. Abstr. No. VII (1967) Study of production of boron nitride from boric acid and urea.

- 20) Chermysh, I.G., Sleptsov, V.M., Tsrul, M.F., Kulik, O.P. Porosh, Met. (1973) 13 (5) 47-50.
- 21) Matsuda, F., Ohtsuka, E., Takahashi, T. Japan Kokai 7, 227, 200 (Nitsui Toatse Chemicals CO., Ltd.) Boron nitride from borax and melamine.
- 22) Bamberger, C.E. and Begun, G.M. J. Am. Ceram. Soc. (1986) 69 (5) 95-97. Synthesis of BN using BPO_4 as the boron source.
- 23) Bartnitskaya, T.S., Muchik, S.V., Lynchak, K.A., Ivanchenko, L.A., Timofeeva, I.I., Chernogorenko, V.B. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater (1978) 14 (2) 197-200. Study of the reaction of boron phosphide with ammonia and nitrogen.
- 24) Liepin, V.V., Bendele, A.I., Poluboyarinov, O.H., Kuznetsova, I.G. Tr. Hosk. Khim. Tekhnol. Inst. (1975), 87, 131-4. Study of synthesis condition for trichloroborazole and production of born nitride from it by precipitation from the gas phase.
- 25) Schwetz, K.A. (Elektroschmelzwerk, Kempten GmbH, Kempten, Ger). NATO. Adv. study Inst. Ser., Ser., E 23 317-322 (Nitrogen Ceram.), (1977) Nitridation of calcium hexaboride.
- 26) Yamaguchi, P., Haseganda, Y.T. Anal. Chem. (1979) 294 (1) 43. Analysis of synthetic born nitride by electron diffraction.
- 27) Mazurenko, A.M., Leusenko, A.A., Shimanovich, P.P., Lubnevskaya, L.I., Bzerskaya, T.V. Sverkhtrerd. Mater (1982) (2) 11-12. Study of formation of boron nitride in the presence of boron oxide additives.
- 28) Toshiba Monofrax Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 5, 841,706. Boron nitride from colemanita.
- 29) Encyclopedia of Chemical Technology Kirk Othmer, Second Edition. Vol. 111 678-679. Interscience Publishers, New York (1964).
- 30) Economy, J. and Anderson, R.V. Inorganic Chemistry (1966) 5 (6) 989-992. A New route to boron nitride.
- 31) Biscoe, J. and Warren, B.E. J. Appl. Phys. (1942) 13 364.
- 32) Basic Nitrogen Compounds. Chemistry, technology and applications. 3th Ed. 216-217, 234-235. Chemical Publishing Co. Inc. New York (1973).
- 33) Wentorf, Jr. R.H. Journal of Chemical Physics (1957) 26, 956. Cubic form of boron nitride.
- 34) Wentorf, Jr. R.H. General Electric Co. British Patent 860, 499. Transforming hexagonal boron nitride to a cubic structure.
- 35) Wentorf, Jr. R.H. The Journal of Chemical Physics. (1961) 34 (3) 809-811. Synthesis of the cubic form of born nitride.

- 36) Pease, R.S. Acta Cryst. (1952) 5 356-361. An X-ray study of boron nitride.
- 37) Wentorf, Jr. R.H. The Journal of Chemical Physics. (1962) 36 (8) 1990-1991. Preparation of semiconducting cubic boron nitride.
- 38) Bundy, F.P. and Wentorf, Jr. R.H. The Journal of Chemical Physics (1963) 38 (5) 1144-1149. Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms.
- 39) Wentorf, Jr. R.H. The Journal of Chem. Eng. (1961) 68 177.
- 40) Wentorf, Jr. R.H. The Journal of Phys. Chem. (1959) 63, 1934.
- 41) General Electric Co. Belg. 620, 027.
- 42) Thomas, Jr. J., Weston, N.E. and O'Connor, T.E. Journal of the American Chemical Society (1963) 84, (24) 4619-4622.
- 43) Belforti, D., Blum, S., and Bovarmick, B. Nature (1961) 190, 901.
- 44) Pease, R.S. Journal of the American Chemical Society (1952) 74, 4219-4220. The nature of the B-N bond in B-trichloro borazole, boron nitride and boron trichloride.
- 45) Guentert, O.J. and Mozzi, R.L. Nature (1962) 193, 570-571. X-Ray study of preferred orientation in pyrolytic boron nitride.
- 46) Cueilleron, J. et Thevenot, F. Bulletin de la Societ  Chimique de France (1966) No. 9 2763-2764. Contribution a L'etude des composés du bore avec les éléments de la colonne Vb.
- 47) Kubaschewski, O et Evans, E. La thermochimie en m talurgie. Gauthier Vilars Ed. Paris (1964).
- 48) Berl, W.G. and Wilson, W.E. Nature (1961) 91, 380. Formation of boron nitride in diborane-hydrazine flames.
- 49) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie. Eighth Ed. Boron Supp. 159. Verlag Chemie. Weinheim, (1954).
- 50) Galchenko, G.L. Proc. Acad. Sci. USSR (Chem Section) (1959) 127, 635.
- 51) Mellor, J.W. A comprehensive Treatise on inorganic and theoretical chemistry. Vol VIII P. 272. 277. Longmans, Green and Co., Ltd. London (1958).
- 52) Sidgwick, NN. (Ed) The chemical elements and their compounds. Oxford University Press Amen-House. London (1950).
- 53) Goodman, J.F. Nature (1957) 186, 425-427. Evidence from moiré patterns of packing faults in boron nitride crystals.

- 54) Belforti, D., Blum, S. and Bovarnick, B. Highly oriented boron nitride. Nature (1961) 190, (4779) 901.
- 55) Hérol, A., Marzluf, B. and Pério, P. Compt. Rendu. (1958) 246, 1866.
- 56) Rothstin, J. Possible macroscopic effects of single lattice defects. Physical Reviews (1954) 95, (2) 370-371.
- 57) Newell, G.F. The Journal of Chemical Physics (1956) 24 (5) 1049-1060. Vibratum spectrum of graphite and boron nitride. I. The two dimensional spectrum.
- 58) Newell, G.F. The Journal of Chemical Physics (1957) 27 (1) 240-250. Vibration spectrum of graphite and boron nitride. II. the three dimensional spectrum.
- 59) Remy, H. (Ed) Treatise on Inorganis Chemistry. Vol. I Page 342. Elsevier Publishing Co. (1956).
- 60) Geick, R., Perry, C.H. and Rupprecht, G. Physical Review (1966) 146 (2) 543-547. Normal modes in hexagonal boron nitride.
- 61) Hassel, O. NorsK. Geol. Tidsskr. (1926) 9 258.
- 62) Brager, A. Acta Physicochim. URSS (1937) 7, 699.
- 63) Ibid. (1939) 11, 617.
- 64) Kudaka, K., Konno, H., Matoba, T. and Takahashi, S. Japanes Journal of Applied Physics (1965) 4 (10) 767-771. Some observation on the crystal surfaces on cubic boron nitride.
- 65) Tolansky, R. Proc. Royal Society A. (1961) 263, 31.
- 66) Fomichev, V.A. and Rumsh, M.A. Journal of Phys. Chem. Solids. (1968) 29, 1015-1024. Investigation of X-ray spectra of hexagonal an cubic boron nitride.
- 67) Wikk, D.R. and Kewon, R. The Journal of Chemical Physics. (1967) 47 (9), 3113-3119. Energy bands in cubis boron nitride.
- 68) Phillips, J.C. Journal of Chemical Physics (1968) 48, 5740. Energy bands in cubis boron nitride.
- 69) Kewon, R. Journal of Chemical Physics (1968) 48, 5741. Energy bands in cubis boron nitride II.
- 70) Ruddlessen, S.N. Relations between properties and structure. Special Ceramics. British Ceramic Research Association. Academic Press Inc., Publishers. New York (1960).

- 71) Taylor, K.W. Industrial Engineering Chemistry (1955) 47, 2506.
- 72) Kotlensky, W.V. and Martens, H.E. Nature (1962) 196, (4859) 1090-1091. Tensile behavior of pyrolytic boron nitride to 2200°C.
- 73) Coleburn, H.L. and Forbes, J.W. The Journal of Chemical Physics (1968) 48, (2), 555-559. Irreversible transformation of hexagonal boron nitride by shock compression.
- 74) Lynch, R.W. and Drickamer, H/G/ The Journal of Chemical Physics (1966) 44 (1) 181-184. Effect of high pressure on lattice parameters of diamond, graphite and hexagonal boron nitride.
- 75) Goldschmidt, V.V. Norsk. Geol. Tidskr (1926) 9, 258-265.
- 76) Ceramic Industry. Raw Handbook Materials 124 (1)(1985) Cahners Publishing Company.
- 77) Wolff, G., Thomas, L. and Clark, J. Physical Reviews (1955) 98 1179.
- 78) Lorenz, R. and Woolcock, J. Z. Anorg. Chem. (1928) 176, 289.
- 79) Dworkin, A.S., Sasmor, D.J., and VanArtsdalen, E.R. Journal of Chemical Physics (1953) 21, 954-955.
- 80) Dworkin, A.S., Sasmor, D.D. and VenArtsdalen, E.R. Journal of Chemical Physics (1954) 22, (5), 837-842.
- 81) Nernst, W. Ann. Physik (1911) 36, 395.
- 82) Magnus, A. and Danz, H. Ann. Physik. (1926) 8, 407.
- 83) Kubaschewski, O. and Evans, E.L.L. Metallurgical Thermochemistry. Pergamon, Ed. London (1958).
- 84) Richards, T.W. Journal of the American Chemical Society. (195) 37, 1643.
- 85) Tarasov, V.V. Compt. Rend. Acad. Sci. URSS (1945) 46, 20.
- 86) Krumhansl, J. and Brooks, H. Journal of Chemical Physics (1953) 21, 1663.
- 87) Pease, R.S. Journal of the American Chemical Society. (1952) 74, 4219.
- 88) Cartledge, G.H. Journal of Physical Chemistry (1951) 55, 248.
- 89) McDonald, R.A. and Stull, D.R. Journal of Physical Chemistry (1961) 65 (10), 1918.
- 90) Dreger, L.H., Dadape, V.V. and Mrgrave, J.L. Journal of Physical Chemistry (1962) 66 (8) 1556-1559.
- 91) Mrgrave, J.L. Physico Chemical measurements at high temperatures. Edited by Bockris, White and McKenzie. Butterworths (1959).

- 92) Margrave, J.L. and Sthapitanonda, P. Journal of Physical Chemistry (1955) 59, 1231.
- 93) Herzberg, G. Spectra of Diatomic Molecules. D. Van Nostrand Co., Inc. New York (1950).
- 94) Klemperer, W.A. and Margrave, J.L. Journal of Chemical Physics (1952) 20, 527.
- 95) Margrave, J.L. Journal of Chemical Physics (1954) 22, 1937.
- 96) Wise, S.S., Margrave, J.L., Harold, M.F. and Hubbard, W.N. Journal of Physical Chemistry (1966) 70, (1), 7-10.
- 97) Hoch, M. and Ramakrishnan, D. Journal of Electrochemical Society: Solid State Science (1971) 118 (7), 1204-1211.
- 98) Knacke, O. and Strnski, I.N. Progr. Metal Phy (1958) 6, 181.
- 99) Hirt, J.P. and Pound, G.M. Journal of Chemical Physics (1957) 26, 1216.
- 100) Langmuir, I. Physical Reviews (1913) 2, 329.
- 101) Speiser, R. and Johnston, H.L. Trans. Am. Soc. Metals (1950) 42, 282.
- 102) Hildenbrand, P.L. and Hall, W.F. Journal of Physical Chemistry (1963) 67, 888.
- 103) Ingles, T.A. and Propper, P. British Ceramic Research Association. Research Paper. No. 398 (1958).
- 104) Larach, S. and Shrader, R.E. Physical Reviews (1956) 102, (2) 582.
- 105) Larach, S. and Shrader, R.E. Physical Review (1956) 104, (1) 68-73.
- 106) Tiede, E. and Tomascheck, H. Z. Anorg. U. Allgem Chem. (1925) 147, 111.
- 107) Miller, F.A. and Wilkins, C.H. Analytical Chemistry (1952) 24, 1253.
- 108) Ferguson, H.I., Mentall, J.E. and Nicholls, R.W. Nature (1964) 204 (4965) 1295.
- 109) Zupan, J., Komac, M. and Kolar, D. Journal of Applied Physics (1970) 4 (13), 5337-5338.
- 110) Gielisse, P.J., Mitra, S.S., Plendl, J.W., Griffis, R.D. Mansur, L.C. Marshal, R. and Pascor, E.A. Physical Review (1967) 155 (3) 1039-1046.
- 111) Mitra, S.S. and Gielisse, P.J. Progress in Infrared Spectroscopy Vol. II pp. 47-125. Plenum Press, Inc. New York (1964).
- 112) Geick, R., Perry, C.H. and Rupprecht, G. Physical Reviews (1966) 146, 543.

- 113) Pauling, L. The nature of chemical bond. Cornell University Press. New York (1960).
- 114) Szigeti, B. Transactions Faraday Society (1949) 45, 155.
- 115) Mitra, S.S. Physical Reviews (1963) 132, 986.
- 116) Plendl, J.N. Physical Reviews (1961) 123, 1172.
- 117) Ibid. (1960) 119, 1598.
- 118) Szigeti, B. Proceedings of Royal Society (London) (1950) A204, 52.
- 119) Brout, R. Physical Reviews (1959) 113, 43.
- 120) Mitra, S.S. and Joshi, S.K. Physica (1961) 27, 376.
- 121) Plendl, J.N. and Giellisse, P.J. Appl. Opt. (1965) 4, 853.
- 122) Plendl, J.N., Mitra, S.S. and Giellisse, P.J. Phys. Status. Solidi. (1965) 12, 367.
- 123) Lydane, R.H., Sachs, R.G. and Teller, E. Physical Reviews (1941) 59, 673.
- 124) Brafman, O., Lengyel, G. Mitra, S.S., Giellisse, P.J. Plendl, J.N. and Mansur, L.C. Solid State Communications (1968) 6, 523-526.
- 125) Hendrickson, D.N., Hollander, J.M. and Jolly, W.L. Inorganic Chemistry (1970) 9, 612-615.
- 126) Verhaegen, G., Richards, W.G. and Moser, C.M. Journal of Chemical Physics. (1967) 46, 160.
- 127) Ibid. (1967) 47, 2595.
- 128) Verhaegen, G. Journal of Chemical Physics. (1968) 49, 4696.
- 129) Walker, T.E.H. and Richards, W.G. Proceedings of Physical Society (1967) (London) 92, 285.
- 130) Melrose, M.P. and Russell, D. Journal of Chemical Physics (1971) 55 (1), 470.
- 131) Economy, J. and Anderson, R.V. Journal of Polymer Science: Part. C. (1967) 19, 283-297.
- 132) Silver, A.H. and Bray. P.J. Journal of Chemical Physics (1960) 32, 288.
- 133) The New Encyclopedia Britanica, Hemingway, W.B. (Ed) Macropedia Vol VII 15th Edition, Chicago (1974).

- 134) BORAZON CBN SUPERABRASIVES. Technical Report SMD 19-416. General Electric Co. Worthington, Ohio.
- 135) Design and Properties of Superabrasives. Technical Report SMD 112-423 General Electric Co. Worthington, Ohio.
- 136) Carius, A.C. Technical Report SMD 24-431. General Electric Co. Worthington, Ohio.
- 137) De Vries, R.C. Cubic Boron Nitride: Handbook of Properties. Report No. 72CRD178. General Electric Co. New York (1972).
- 138) Technical Report SMD 19-412. General Electric Co. Worthington, Ohio.
- 139) De Beers Industrial Diamonds. Product Chart (1984).
- 140) Akashi, T. and Sawaoka, A.B. Journal of the American Ceramic Society (1986) 69 678-680.
- 141) Passer, R.G., Hart, A. and Julietti, R.J. Analyst (1962) 87 501-503.
- 142) Tereshko, J.W. Analytical Chemistry (1963) 35 (2) 157-158.
- 143) Erickson, S.L. and Conrad, F.J. Talanta (1971) 18, 1066-1077.
- 144) Partington, J.R. A textbook of Inorganic Chemistry. MacMillan Ed. 6th. Ed. London (1950).
- 145) Nelson, J.B. and Riley, D.P. Proc. Phys. Soc. Lond. (1945) 57, 477.