

SOL-JEL YÖNTEMİYLE BOR KARBÜR ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ebru KARAÇAY^a, Erdem ALP^b ve H. Canan CABBAR^b

^aEti Maden İşletmeleri Genel Müd., Ankara, 06430

^bGazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği, Ankara, 06570

ebrukarakuzu@hotmail.com, erdemalp@gazi.edu.tr, hcabbar@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 26.05.2011; Kabul/Accepted: 31.10.2011)

ÖZET

Bor karbür yüksek sertlik, yüksek erime noktası, düşük yoğunluk, iyi kimyasal kararlılık ve nötron absorplama kapasitesi gibi etkileyici özelliklerinden dolayı ileri teknoloji gerektiren alanlar için umut verici bir malzemedir. Bor karbür (B₄C) üretimi için yapılan çalışmalarda karbotermal indirgeme, elementel bor ve karbondan bor karbür eldesi, yardımcı indirgeme, CVD (Chemical Vapor Deposition), sol-jel gibi yöntemler kullanılmıştır. Bütün bu yöntemler içerisinde sol-jel yöntemi sürecin kolaylığı, yöntemin gerektirdiği sıcaklığın daha düşük olması ve düşük maliyeti gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada bor karbür üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretim için iki farklı başlangıç maddesi kullanılmıştır. İlk olarak borik asit ve polivinil alkolden (PVA) sol-jel tekniği ile elde edilen ara ürün PVAB olarak isimlendirilmiş ve farklı ısıtma hızlarında yapılan TGA-DSC analizleri verileri kullanılarak Ozawa Yöntemi ile aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Daha sonra bu ara ürün 750°C'da azot gazı ortamında piroliz edilerek, bor karbür ön maddesi üretilmesi planlanmıştır. Ayrıca sitrik asit ve borik asitten de sol-jel yöntemi ile bor karbür üretimi için çalışmalar yapılmış ve B₄C elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor karbür üretimi, bor karbür karakterizasyonu, Ozawa metodu, aktivasyon enerjisi

BORON CARBIDE PRODUCTION BY SOL-GEL METHOD AND ITS CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Boron carbide is a promising material for advanced technology demanded areas because of its impressive properties like high hardness, high melting point, low density, high chemical stability and neutron absorption capacity. Various methods such as carbotermal reduction, synthesis of boron carbide with elemental boron and carbon, co-reduction, CVD (Chemical Vapor Deposition), sol-gel are used for production of boron carbide. Among these methods, sol-gel method is more advantageous because this method is a simple process, requires lower temperature and low cost. In this study the production of boron carbide and characterization of it is done. Two different raw materials were used for the production of boron carbide precursor. Firstly, the precursor which obtained via sol-gel technique with polivinyl alcohol (PVA) and boric acid, called as PVAB and activation energy was calculated with Ozawa Method using TGA-DSC analysis which handled at different heating rates. Then, the synthesis of boron carbide precursor was aimed via pyrolize of mid-product in 750°C nitrogen atmosphere. Besides citric acid and boric acid was also used for production of boron carbide and boron carbide production was achieved.

Keywords: Production of boron carbide, boron carbide characterization, Ozawa method, activation energy

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir "teknolojik-ekonomik" unsur haline gelmiştir [1]. Bor karbür

gelişmiş bir seramik malzemedir. Ametalik sert malzemeler içerisinde en önemli grubun içinde yer alır. Bilinen en sert üçüncü malzemedir ve fazla miktarda üretilen en sert malzemedir. Bor karbür, 3 atomlu ikosahedral arası bağlar boyunca ve doğrudan kovalent bağlar tarafından birbirine bağlanmış 12

atomlu ikosahedral kümelere sahip rombohedral yapıdadır [2]. Yüksek mukavemet, yüksek erime noktası (2723 K), düşük yoğunluk (2,52 g/cm³), oldukça yüksek sertlik (oda sıcaklığında elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert üçüncü malzeme), iyi kimyasal kararlılık ve nötron absorplama kapasitesi gibi etkileyici özelliklerinden ötürü bor karbür (B₄C), en umut verici yapı malzemelerinden birisidir. Bor karbürün en önemli özelliklerinden biri, artan sıcaklıkla beraber sertliğindeki düşüşün az olmasıdır. Bu nedenle, B₄C seramiğinin sertliğinde, 300 K'den 1300 K'e ısıtıldığında 1,4 oranında bir düşüş görülürken aynı şartlarda kübik bor nitrür bazlı seramik ve tek kristal elmasın sertliği sırasıyla 4 ve 2,5 oranında düşmektedir. Bu özelliklerin birleşimi, bor karbürü nötron absorplama malzemesi, aşınma dayanıklı malzeme, elektrot malzemesi ve kesme takımları için ilginç bir aday haline getirmektedir. Sinterlenmiş kalıplarının bir çok kullanım alanlarına ek olarak parçacık halindeki B₄C, metal ve seramik kompozitlerin aşınma karşı dayanımı arttırmak için takviye olarak kullanılmaktadır [3].

B₄C tozlarının sentezi için bir çok süreç mevcuttur ve her süreç, üretilen tozların karakteristikleri bakımından ve sürecin maliyeti yönünden farklılıklar içermektedir. B₄C tozu elementel bor ve karbondan doğrudan sentezlenebilir fakat bu elementlerin yüksek maliyetleri bu yöntemi ekonomik bakımdan cazibesiz hale getirmektedir. Bor oksit (B₂O₃), borik asit (H₃BO₃) gibi bor-oksijen bileşiklerinin kesikli elektrik ark veya dirençli fırınlarda karbotermal indirgenmesi B₄C üretimi için kullanılan başlıca endüstriyel yöntemdir. Fakat bu yöntem yüksek sıcaklık, dolayısıyla yüksek enerji ve uzun zaman gerektirdiğinden ekonomik değildir. Dahası, elde edilen ürün yığın halinde ve iri tanelidir, bu nedenle toz üretimi için akabinde kırma ve yoğun şekilde öğütme işlemleri gerektirir ki, bu da öğütme ortamından kaynaklanan saflılıkları beraberinde getirir ve bu nedenle ayrıca saflaştırma işlemi gerekir. Son yıllarda lazer aşındırma ile kimyasal buhar biriktirme, metalik sodyumun yardımcı indirgeyici, CCl₄ ve BBr₃'ün reaktant olduğu yardımcı indirgeme yöntemi ve sol-jel gibi yöntemlerle B₄C tozunun doğrudan üretimi için çeşitli yöntemlerin araştırılması ve geliştirme çabaları söz konusudur [4].

Bu çalışmada, endüstriyel yöntemle kıyasla daha düşük maliyetli olan sol-jel yöntemiyle düşük sıcaklıkta bor karbür üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca ulaşabilmek için bor kaynağı olarak borik asit

kullanılırken, karbon kaynağı olarak PVA ve sitrik asit kullanılmıştır.

2. YÖNTEM (METHOD)

Deneyisel çalışmada ilk olarak polimerden seramiğe dönüşüm esnasında PVA içeren borun termal bozunma prosesi incelenerek bor karbür oluşumunun gözlenmesi amaçlanmıştır. Piroliz esnasında bekleme sıcaklıklarının ve bekleme sürelerinin etkileri ile son seramik ürün incelenmiştir. Daha sonra karbon kaynağı olarak kullanılan sitrik asit ile borik asit kullanılarak bor karbür üretilmesi ve son ürünün incelenmesi amaçlanmıştır. Her iki başlangıç maddesi ile (PVA, sitrik asit) yapılan çalışmalarda üretim yöntemi olarak sol-jel tekniği kullanılmıştır.

Deneyde kullanılan %99,9 saflığa sahip borik asit, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Sigma Aldrich firmasından temin edilen %99 hidroliz olmuş polivinil alkolün molekül ağırlığı yaklaşık 145000 g/mol'dür. Aynı firmadan temin edilen sitrik asitin 1 mol kristal suyu olup, molekül ağırlığı 210,14 g'dır.

2.1. PVA-Borik Asit Jelinin Oluşturulması (Form Of PVA-Boric Acid Gel)

PVA 0,0002:15,5 mol/mol oranında saf su içerisinde, 1 saat boyunca sürekli karıştırılarak 95°C'da, borik asit 0,2:10,1 mol/mol oranında saf su içerisinde 90°C'da karıştırılarak çözülmüştür. Borik asit çözeltisi karışmakta olan PVA çözeltisine ilave edilmiş ve çözelti içerisinde oluşan jel faz ayrılmıştır.

Elde edilen ürün etüvde 100°C'da 48 saat kurutulmuş ve kurutulmuş ürün halkalı öğütütücüde toz haline getirilmiştir. Elde edilen bu ön madde PVAB olarak isimlendirilmiştir. Öğütülen toz 50 ml/min N₂ gazı akış hızında, sıcaklığı, ısıtma hızı ve piroliz süresi Tablo 1'de gösterildiği gibi değiştirilerek Protherm marka yüksek sıcaklık tüp fırında seramik kayıkçık içinde pirolize uğratılmıştır. Bu sürenin sonunda 3°C/min soğutma hızı uygulanmıştır. Siyah toz halinde ürün elde edilmiştir.

2.2. Sitrik Asit-Borik Asit Jelinin Oluşturulması (Form Of Citric Acid-Boric Acid Gel)

Sitrik asit ve borik asit 12:7 mol/mol oranında karıştırılarak saf suda çözülmüştür. % 25'lik amonyak çözeltisi ile ortamın pH'nın 2-3 olması sağlanarak, karışım 100°C'a kadar ısıtılmıştır.

Tablo 1. Piroliz sıcaklıkları, ısıtma hızları, piroliz süresi ve kodları
(Temperature of pyrolysis, heating rates, pyrolysis duration and codes)

Kodlama	Sıcaklık, °C	Isıtma Hızı, °C/min	Bekleme Süresi, saat
PVAB/450/3/3	450	3	3
PVAB/450/3/1	450	3	1
PVAB/750/3/3	750	3	3
PVAB/750/3/1	750	3	1
PVAB/450/5/2	450	5	2
PVAB/800/5/2	800	5	2
PVAB/1150/5/2	1150	5	2
PVAB/450/5/4	450	5	4
PVAB/800/5/4	800	5	4
PVAB/1150/5/4	1150	5	4
PVAB/450/5/6	450	5	6
PVAB/800/5/6	800	5	6
PVAB/1150/5/6	1150	5	6

Elde edilen jel oda koşullarında kurutularak havanda öğütülmüştür. Elde edilen bu ön madde Ba-Sa olarak isimlendirilmiştir. Öğütülen toz ürün Ar gazı ortamında 10°C/min ısıtma hızında, 2 saat, 4 saat, 6 saat bekleyerek 1400°C'da pirolize uğratılmıştır. Siyah toz halinde ürün elde edilmiştir.

2.3. Ürünlerin Karakterizasyonu (Characterization Of Products)

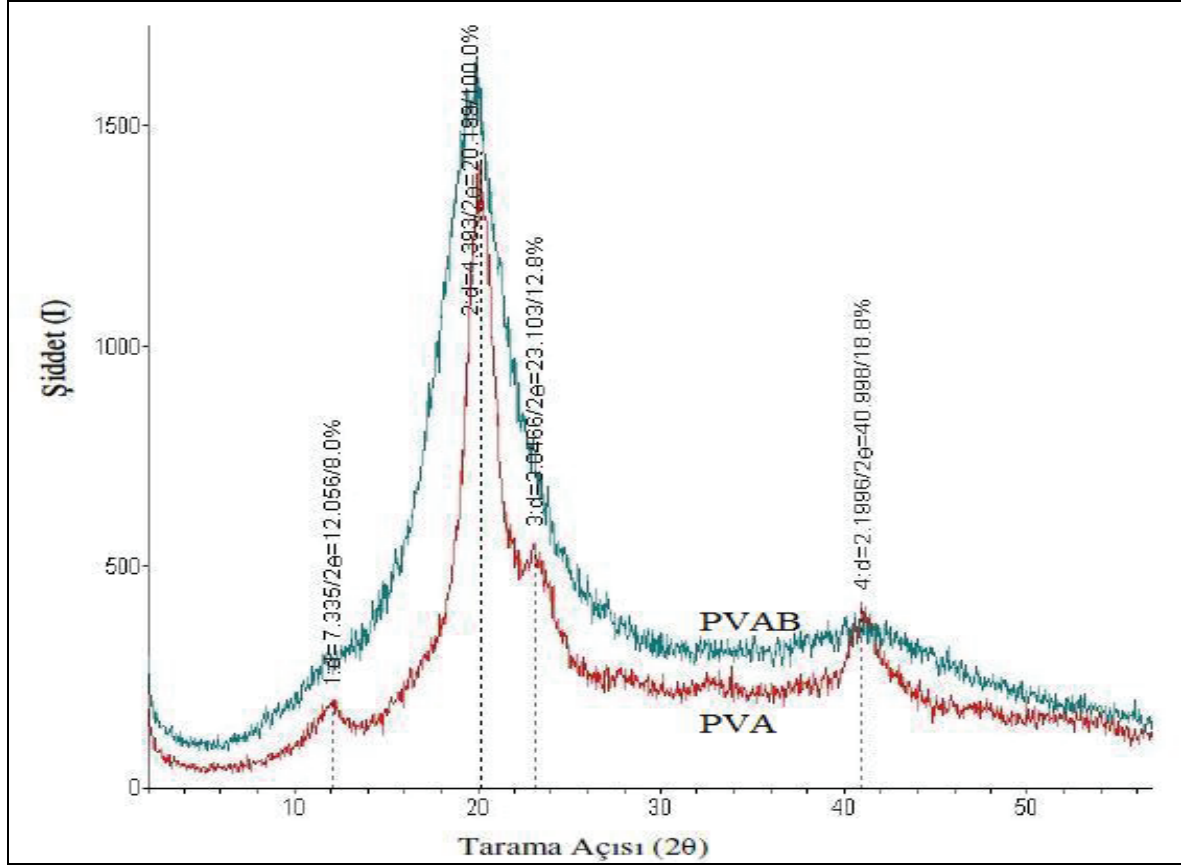
Deneyler sonunda numunelerin kristal yapısını belirlemek amacıyla Rigaku marka, D/MAX 2200 model X-Işınları Kırınımı ile Cu, K α ışınları kullanılarak, 0,05 derece/saniye hızla, 0<2 θ <60 aralığında XRD grafikleri çekilmiştir. Elde edilen numunelerin bağ yapıları hakkında bilgi edinebilmek için FT-IR grafiklerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla FT-IR analizleri Jasco FT-IR-480+ cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler KBr pelletler içinde 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında, 16 cm⁻¹ çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Numunelerin TGA-DSC analizleri, Seteram Setsys 1750 Model cihazında, 30°C'dan 750°C'a 3, 5, 20°C/min ısıtma hızlarında ve 30°C'dan 1400°C'a 3, 5, 10, 20°C/min ısıtma hızlarında, 20 ml/min azot-argon gazı akışında

yapılmıştır. Elde edilen termogramlardan, numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve bozunma sıcaklıkları karşılaştırılmıştır.

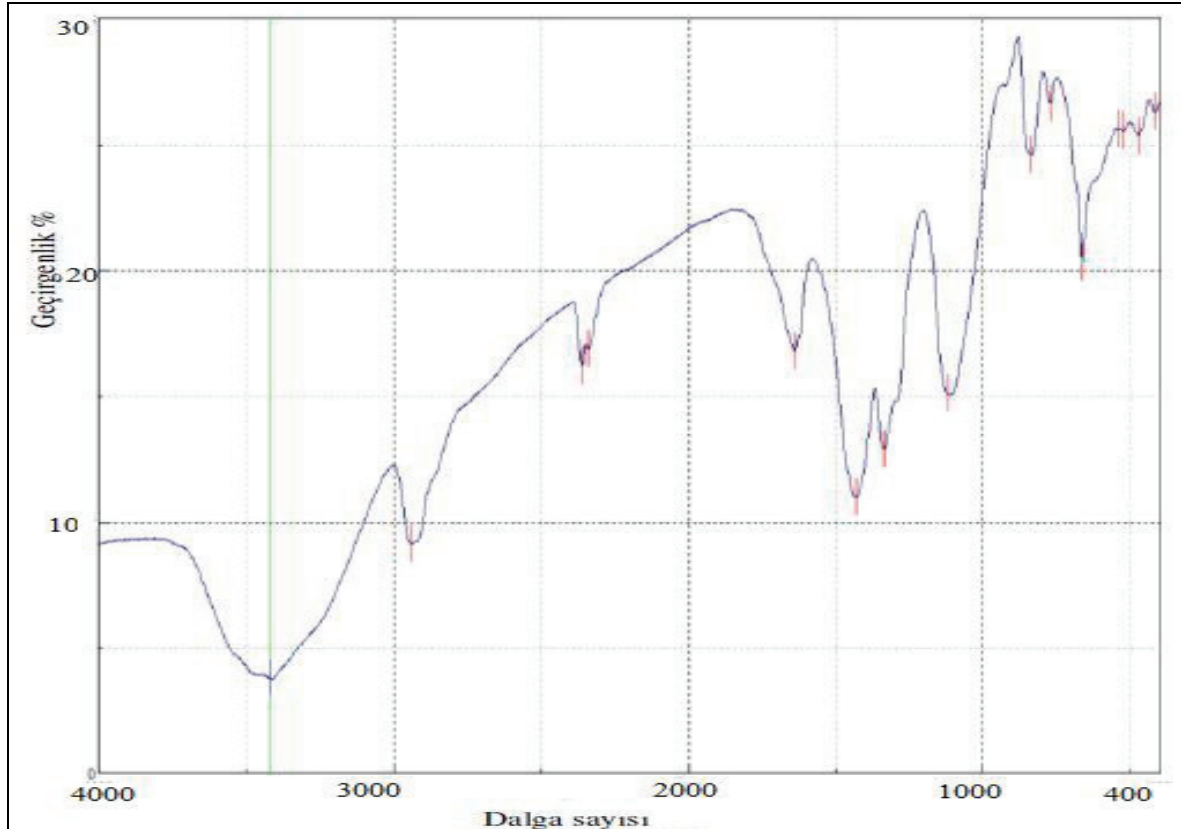
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. PVAB'nin Karakterizasyonu (Characterization Of PVAB)

PVA ve borik asit karışımından elde edilen jel faz 100°C'da kurutulmuş, öğütülerek toz haline getirilmiş ve bu tozun karakterizasyonu için XRD ve FT-IR analizi yapılmıştır. Önce, hammadde olarak kullanılan borik asitin ve PVA'nın XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 1'de PVA'nın ve PVAB'nin XRD grafikleri karşılaştırılmıştır. Burada, PVAB ile farklı bir yapı elde edildiği görülmektedir. Kurutulmuş ve öğütülmüş PVA-Borik Asit Jelinin FT-IR spektrumu Şekil 2'de gösterilmiştir. 1030 cm⁻¹'de B-O-C bağlarının gerilmesi vardır bu da PVA ile borik asit arasındaki çapraz bağlara dikkat çeker. Yapıda kalan borik aside ait piker karakteristik olarak 1392 cm⁻¹ dalgaboyunda görülür [8].



Şekil 1. %99,9 Hidroliz edilmiş saf PVA'nın ve PVAB'nin XRD grafiği
(XRD pattern of %99.9 hydrolized pure PVA and PVAB)



Şekil 2. PVAB'nin FT-IR spektrumu (FT-IR spectra of PVAB)

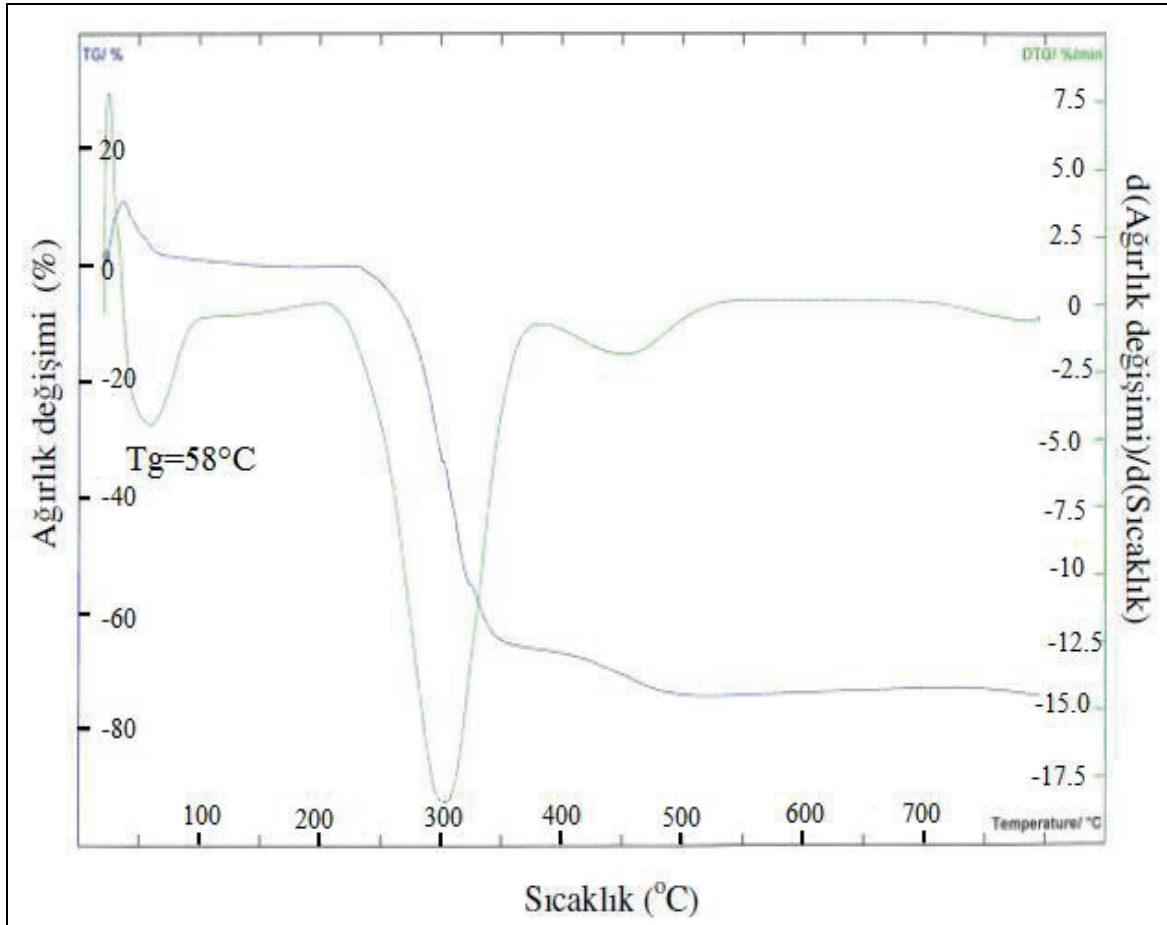
3.1.1. Termal Analiz (Thermal Analysis)

Kurutulmuş ve öğütülmüş PVA-borik asit jelinin TGA analizleri Seteram marka, setsys 1750 model cihazında, 30°C'dan 750°C'a 3, 5, 20°C/min ısıtma hızlarında yapılmıştır. Bu çalışmada 100°C'da 48 saat kurutulmuş ve öğütülmüş numuneler ile çalışılmıştır. Termal bozunma prosesinin aktivasyon enerjileri, farklı ısıtma hızlarında elde edilen termogravimetrik eğrilerden yaralanan, dinamik bir metot olan Ozawa metoduna göre hesaplanmıştır. Eş. 1 ısıtma hızının logaritması ve verilen bir ağırlık kaybına karşı mutlak sıcaklık değerlerinin ilişkisini göstermektedir.

$$d\log\beta/d(1/T) = -0,457 AE/R \quad (1)$$

etmektedir [5]. Şekil 3 ve 4'den görüldüğü gibi PVA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 58°C ve bozunma sıcaklığı (T_b) 360°C'dur. PVAB 3, 5, 20°C/min ısıtma hızlarında ısıtılarak Şekil 5 ve Şekil 6'da gösterildiği gibi TGA ve DSC termogramları çizilmiştir.

Aktivasyon enerjisi değerleri, Ozawa tarafından ortaya atılan pik sıcaklık kayma metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntem farklı ısıtma hızlarında yapılan kütle ölçümlerine dayanmaktadır [6]. Şekil. 6'da her ısıtma hızında 3 pik basamağı olduğu görülmektedir. Piklerin olduğu maksimum sıcaklık değerleri Tablo 2'de görülmektedir. Bu piklerin her birinin başladığı noktadaki ağırlık, W₀, bitimindeki



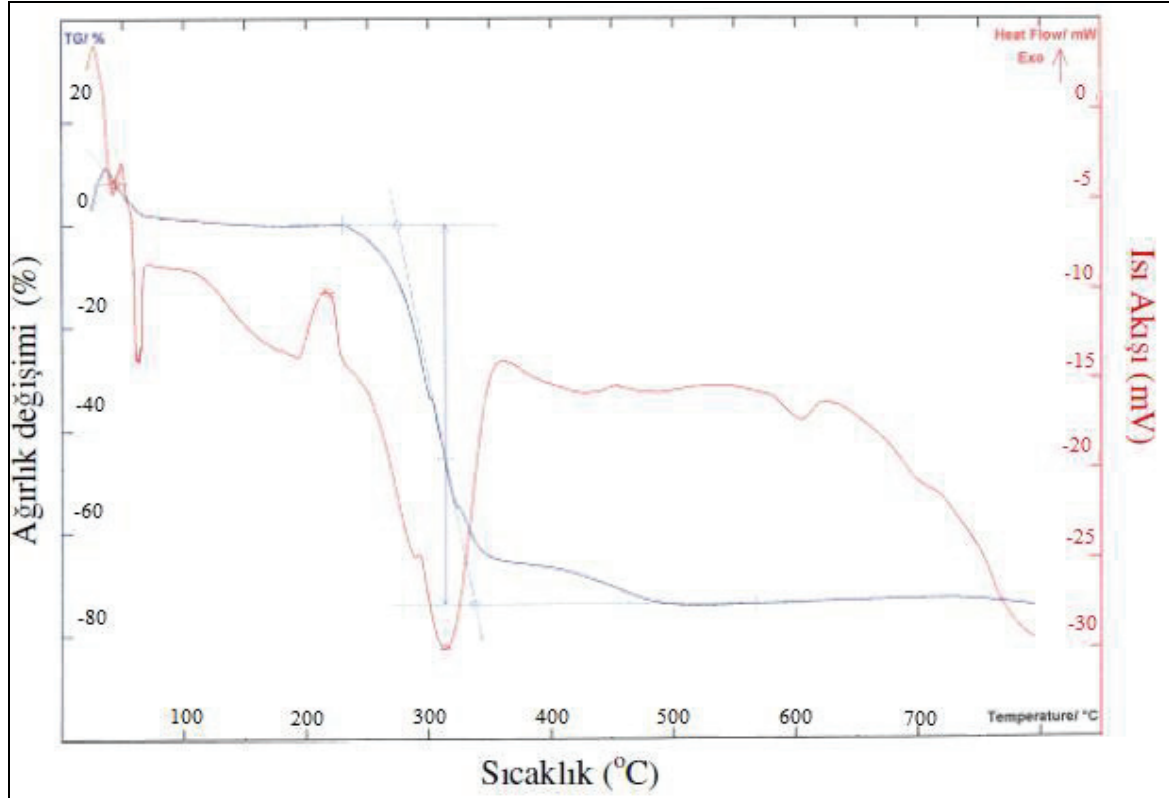
Şekil 3. Polivinil alkolün 20°C/min ısıtma hızında TGA termogramı
(TGA thermogram of PVA at 20°C/min heating rate)

Ağırlık kaybı Eş. 2'de gösterildiği gibi bozunma esnasındaki ağırlık kesridir.

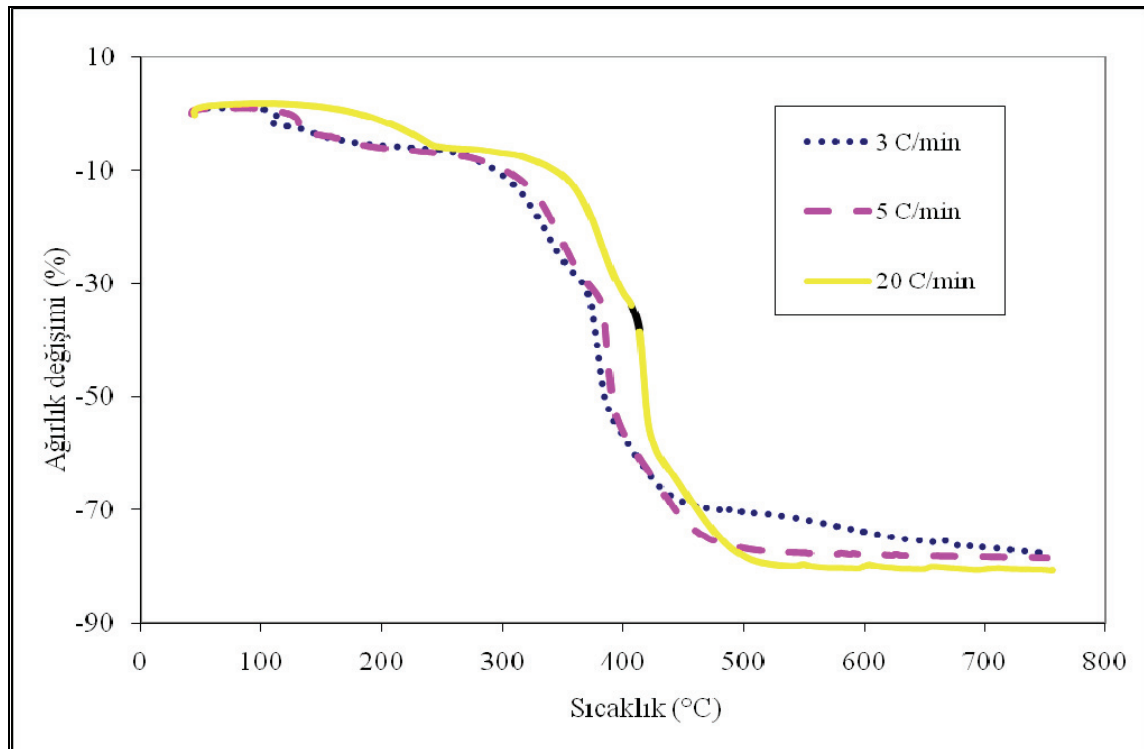
$$1 - \alpha = 1 - (W_0 - W_t) / (W_0 - W_f) \quad (2)$$

Şekil 3 ve 4'de PVA'nın TGA-DSC analizi grafikleri çizilmiştir. PVA için asıl ağırlık kaybı 250-400°C arasında olmuştur. 400°C ile 500°C arasında daha düşük bir oranda ağırlık kaybı devam etmiştir. Yan grupların düşük sıcaklıktaki bozunmasını yüksek sıcaklıklarda polimerin ana zincirinin bozunması takip

ağırlık, W_f, kullanılarak (1-α) değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamaları göstermek için PVAB'nin birinci, ikinci ve üçüncü bozunma basamağındaki veriler Şekil 7-9'da gösterilmiştir. Her (1-α) değeri için Eş. 1'den faydalanılarak ısıtma hızlarının logaritmasının 1/sıcaklık değerine grafiği çizilmiştir. Bu grafiklerin her birinin eğimi Tablo 3'de gösterildiği gibi aktivasyon enerjilerini verir. 1. ve 3. basamaklardaki aktivasyon enerjileri 150 ve 135 kJ/mol'dür. Birinci bozunma basamağında (1-α) değerleri azalırken aktivasyon enerjisi artmıştır. Bu bozunma prosesinde en aktif ya da en inert zincir ya



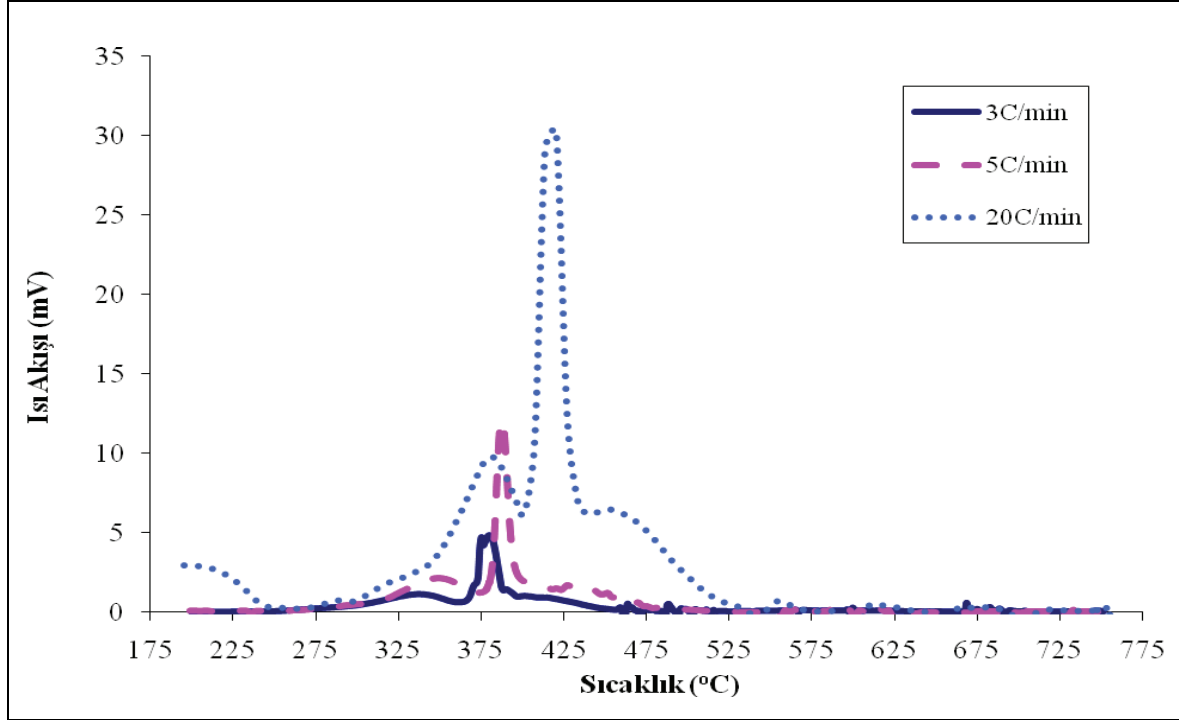
Şekil 4. Polivinil alkolün 20°C/min ısıtma hızında TGA – DSC termogramı
(TGA-DSC thermogram of PVA at 20°C/min heating rate)



Şekil 5. PVAB'nin farklı ısıtma hızlarında TGA termogramları
(TGA thermogram of PVAB at various heating rates)

da grubun ilk önce bozulacağını gösterir. Yani bu grup en küçük aktivasyon enerjisine sahiptir. 2. basamakta diğerlerinden daha farklı bir durum gözlenir. Proses hızına bağlı olarak neredeyse sabit

olan değerler Şekil 8'de görüldüğü gibi daha ince bir pik gösterir ve aktivasyon enerjisi 191 kJ/mol'dür. PVA için birinci bozunma basamağı 150 kJ/mol'dür [7]. Bu PVAB'nin birinci bozunma basamağındaki



Şekil 6. PVAB'nin farklı ısıtma hızlarında DSC termogramları
(DSC thermogram of PVAB at various heating rates)

Tablo 2. PVAB'nin TGA-DSC'de ısıtma hızları ve T_{max} değerleri (Heating rates and T_{max} values of PVAB in TGA-DSC)

Isıtma hızı °C/min	1. pik T_{max} °C	2. pik T_{max} °C	3. pik T_{max} °C
3	337	380	420
5	349	387	430
20	384	420	470

değerle eşitir. PVA için birinci bozunma basamağı, yan grupların, su, asetik asit gibi uçucu grupların, doymuş ve doymamış aldehit ve ketonların eliminasyonu ile sonuçlanır. C-O ve C-H band enerjilerinden (360-412 kJ/mol) daha düşük olan aktivasyon enerjilerinin (136 kJ/mol-132 kJ/mol) büyüklük sıraları bandların kopmasından ziyade kinetik kabuller ile açıklanan bir bozunma prosesi önerilir. PVAB'nin 2. ve 3. termal bozunma basamaklarındaki aktivasyon enerjileri (191, 135 kJ/mol) C-C bağının kopması için gerekli enerjiden (348 kJ/mol) oldukça küçüktür ki bu da polimerin ana zincirini kırmak için gerekli enerjidir. Sonuç olarak PVAB bozunması kinetik kabuller ile ilerlemektedir.

3.2. Pirolize Uğramış PVAB'nin Karakterizasyonu (Characterization Of Pyrolyzed PVAB)

Jelin kurutulup öğütülmesinden sonra elde edilen PVAB 450°C'dan 1150°C'a kadar Tablo 1'de belirtilen şartlarda 50 ml/min azot gazı akışında pirolizi yapılmıştır. Bu numunelerin X-ışını kırınımı

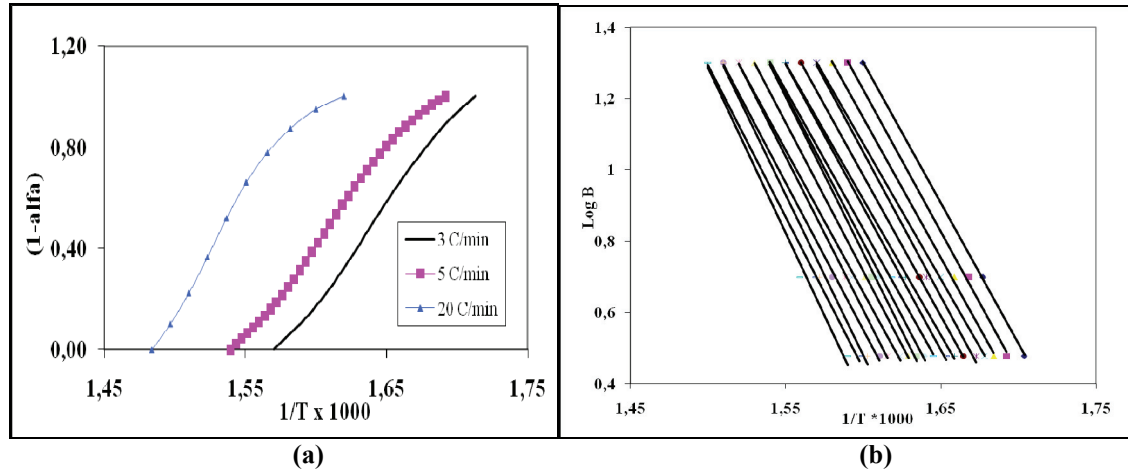
ve FT-IR analizleri sırasıyla yapılmıştır. PVAB farklı sıcaklıklarda pirolize uğratılarak XRD ve FT-IR kullanılmak suretiyle karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. 750°C'da 1, 2, 3 saat süre ile piroliz edilen ürünlerde, XRD sonuçlarında borik asite uygun pikler elde edilmiştir. 750°C'da 1 ve 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin XRD grafiği Şekil 10'da görülmektedir. FT-IR sonuçlarında 1195 cm^{-1} 'de CBC bağlarının görülmesi bor karbür ön maddesinin elde edildiğinin göstergesidir. 750°C'da 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin FT-IR spektrumu Şekil 11'de gösterilmiştir.

3.3. Borik Asit-Sitrik Asit Jelinin Karakterizasyonu (Characterization Of Boric Acid-Citric Acid Gel)

Sitrik asit-borik asit jeli oda koşullarında kurutulmuş ve 3°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min ısıtma hızlarında TGA-DSC analizleri yapılmıştır. Geçiş sıcaklıkları bu numunede en iyi 3°C/min ısıtma hızında çalışıldığında görülmektedir. Sitrik asit-borik

Tablo 3. PVAB'nin Ozawa aktivasyon enerjileri (Ozawa activation energies of PVAB)

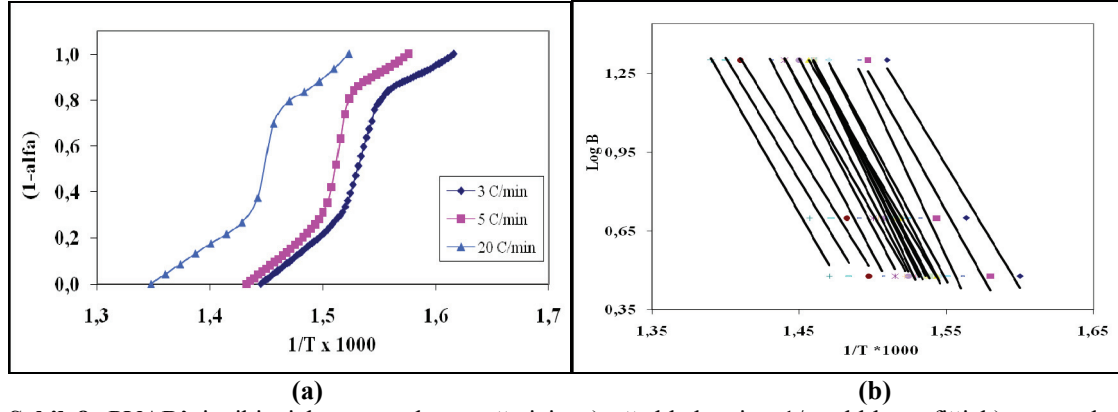
(1- α)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)		
	Birinci bozunma basamağı	İkinci bozunma basamağı	Üçüncü bozunma basamağı
0,95	144	169	142
0,90	145	183	142
0,85	143	217	133
0,80	139	189	133
0,75	148	202	127
0,70	144	173	132
0,65	139	192	126
0,60	146	197	132
0,55	142	205	129
0,50	152	210	126
0,45	160	219	133
0,40	152	199	129
0,35	146	180	139
0,30	157	194	136
0,25	150	193	145
0,20	164	165	141
0,15	155	170	139
0,10	169	179	138
Ortalama	150	191	135



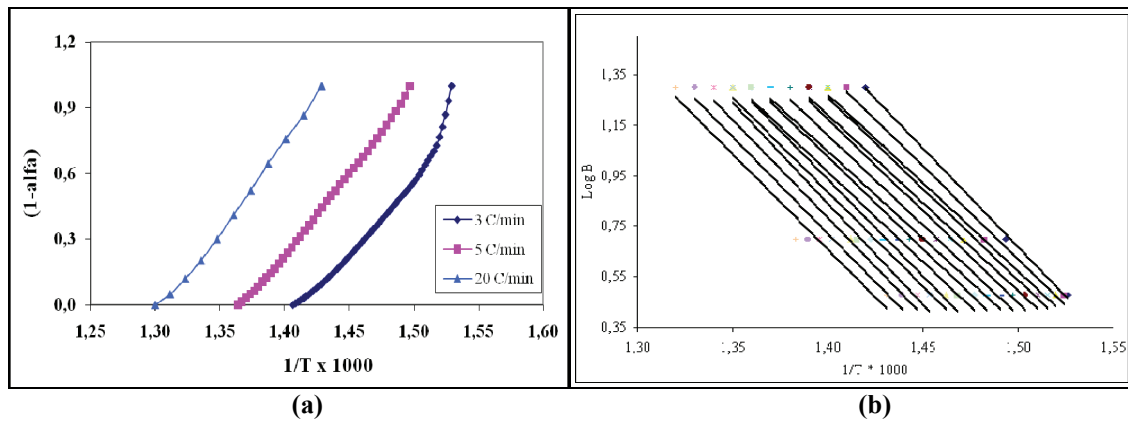
Şekil 7. PVAB'nin birinci bozunma basamağı için a) ağırlık kesri – 1/sıcaklık grafiği b) ısıtma hızının logaritması –1/sıcaklık grafiği (For the first degradation step of PVAB a) weight fraction-1/temperature graph b) logarithm of heating rate-1/temperature graph)

asit jelinin 3°C/min ısıtma hızındaki TGA-DSC termogramı Şekil 12'de görülmektedir. Ozawa metodu ve elde edilen deneysel veriler kullanılarak aktivasyon enerjisi 157 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu, PVAB'nin aktivasyon enerjisinden daha düşüktür. Eş.1 ve elde edilen deneysel veriler kullanılarak her

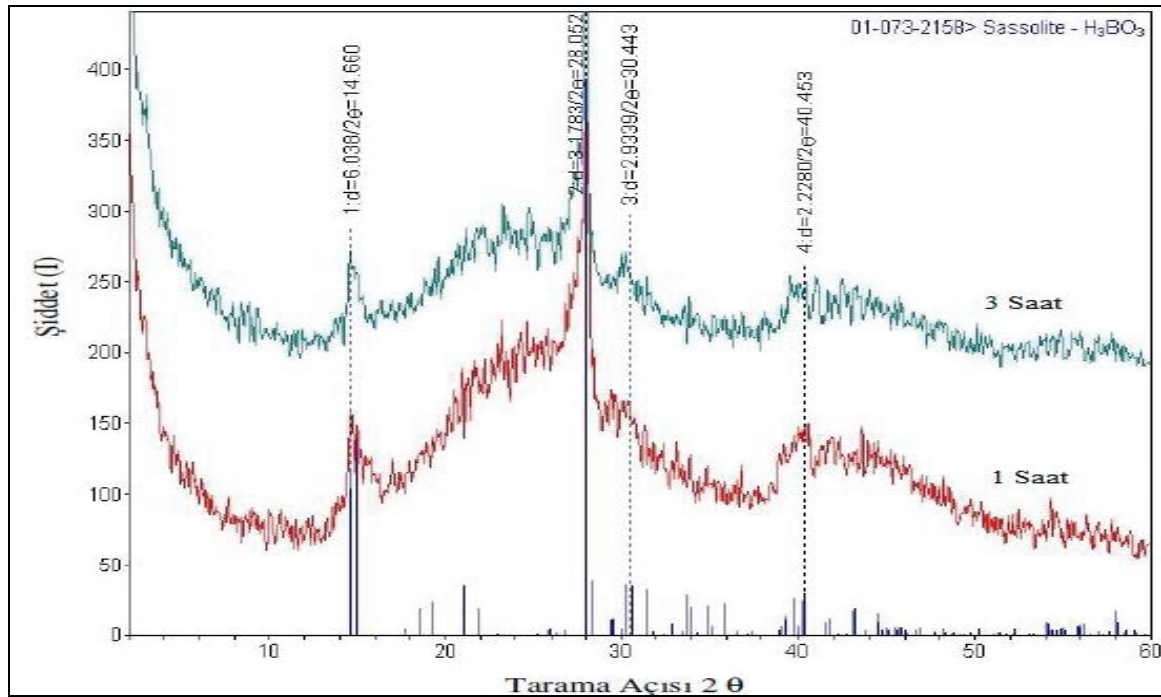
pikin maksimum olduğu sıcaklık değeri için bulunan eğimden yararlanılarak 1., 2. ve 3. basamaklarda elde edilen aktivasyon enerjileri Tablo 4'de gösterilmektedir. 1. ve 3. basamaklarda AE'ler 82 ve 112 kJ/mol'dür.



Şekil 8. PVAB'nin ikinci bozunma basamağı için a) ağırlık kesri – $1/\text{sıcaklık}$ grafiği b) ısıtma hızının logaritması – $1/\text{sıcaklık}$ grafiği (For the second degradation step of PVAB a) weight fraction- $1/\text{temperature}$ graph b) logarithm of heating rate- $1/\text{temperature}$ graph)



Şekil 9. PVAB'nin üçüncü bozunma basamağı için a) ağırlık kesri – $1/\text{sıcaklık}$ grafiği b) ısıtma hızının logaritması – $1/\text{sıcaklık}$ grafiği (For the third degradation step of PVAB a) weight fraction- $1/\text{temperature}$ graph b) logarithm of heating rate- $1/\text{temperature}$ graph)

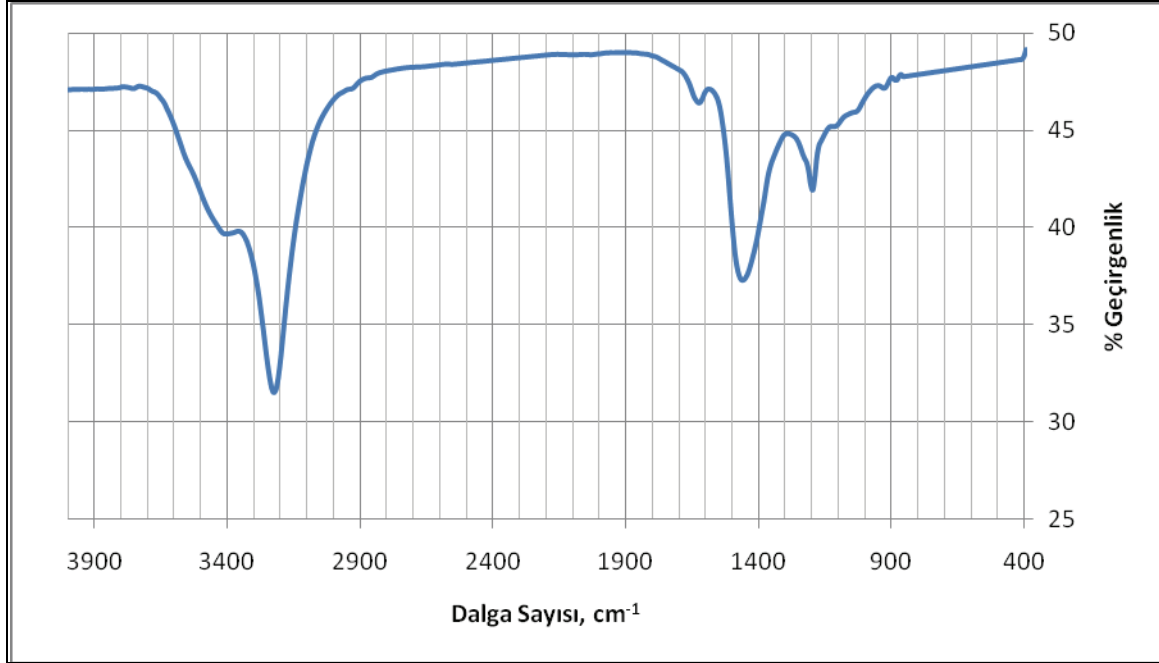


Şekil 10. 750°C 'da 1 saat ve 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin XRD grafiği (XRD pattern of PVAB which pyrolyzed 1 hour and 3 hours at 750°C)

3.4. Pirolize Uğramış Borik Asit-Sitrik Asit Öncü Maddesinin Karakterizasyonu (Characterization Of Pyrolyzed Boric acid-Sitric acid Precursor)

Borik asit - sitrik asit öncü maddesinin farklı sürelerde 1400°C'da pirolize uğramasıyla elde edilen XRD grafiklerindeki piklerin B₄C'ye ait olduğu

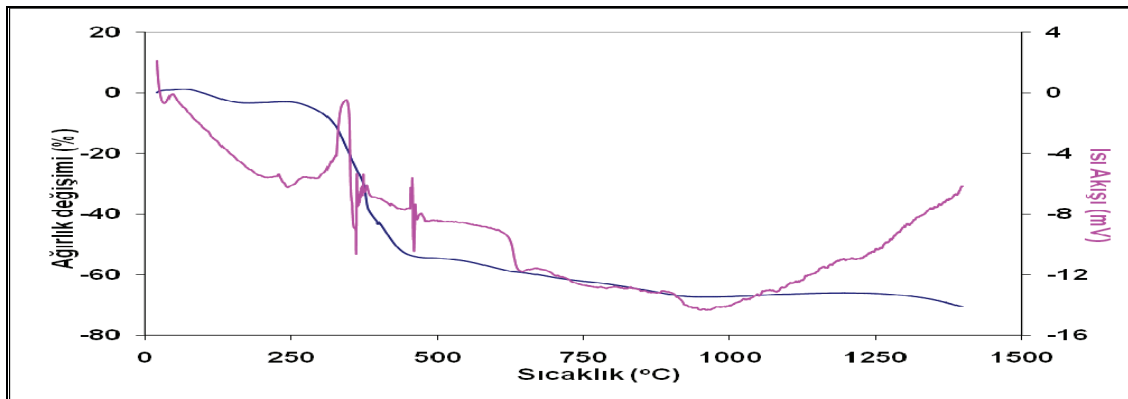
görülmektedir. 1400°C'da 2 saat bekleme süresiyle piroliz edilmiş numunenin XRD grafiği Şekil 13'de görülmektedir. Bu grafikte bor karbür haricinde borik asite karşılık gelen pikler de görülmektedir. Reaktant olarak kullanılan kimyasallardan biri olan borik asitin (H(BO)₃) bir kısmı tepkimeye girmemiş ve son ürünün XRD grafiğinde bu yapı görülmüştür.



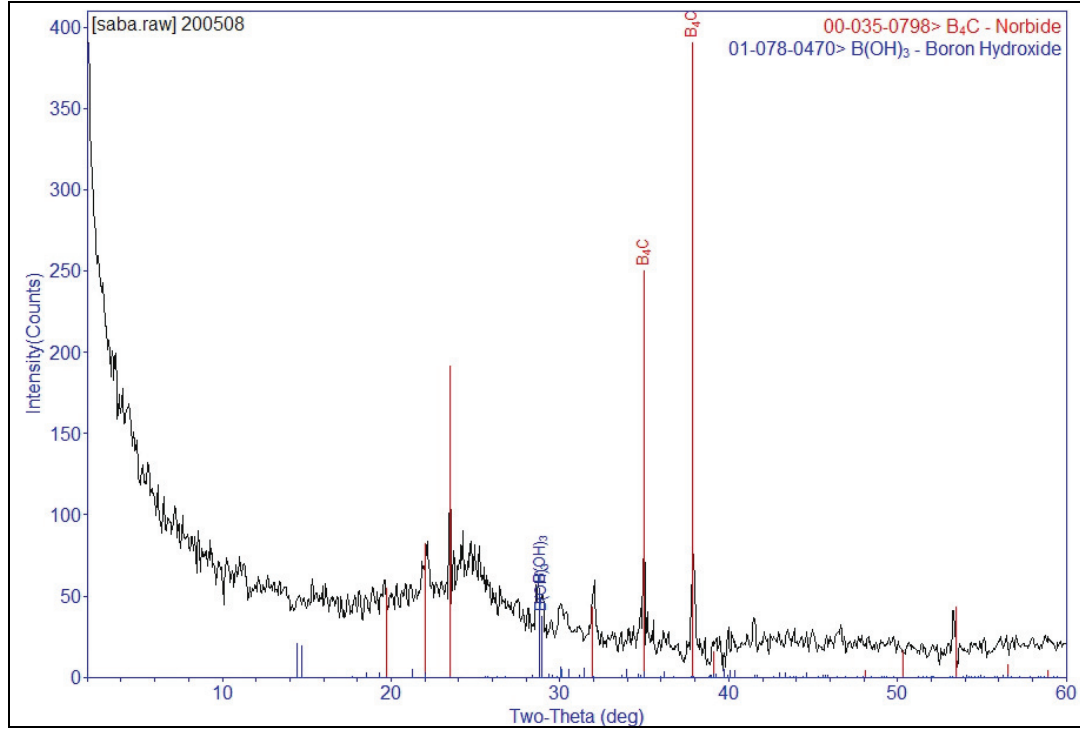
Şekil 11. 750°C'da 3 saat pirolize uğramış PVAB'nin FT-IR spektrumu (FT-IR pattern of PVAB which pyrolyzed 3 hours at 750°C)

Tablo 4. Ba-Sa'nın Ozawa aktivasyon enerjileri (Ozawa Activaton Energy of Ba-Sa)

	1.pik T _{max} °C	2.pik T _{max} °C	3. pik T _{max} °C
Ozawa aktivasyon enerjisi, kJ/mol	82	157	112



Şekil 12. Ba-Sa 3°C/min ısıtma hızıyla TGA-DSC termogramı (TGA-DSC thermogram of the Ba-Sa at 3°C/min heating rate)



Şekil 13. 1400°C’da 2 saat pirolize uğramış Ba-Sa’nın XRD grafiği (XRD pattern of the Ba-Sa which has pyrolyzed for 2 hours at 1400°C)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada PVAB farklı sıcaklıklarda pirolize uğratılmış, daha sonra XRD ve FT-IR kullanılarak karakterizasyon çalışması yapılmıştır. 750°C’da 1, 2, 3 saat süre ile piroliz edilen ürünlerin XRD sonuçları literatür sonuçları ile uyumludur. Tam olarak kristal bir yapı elde edilemediğinden XRD ile “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) kütüphanesine uygun herhangi bir bor karbür formülasyonu eşleştirememiştir. Elde edilen yapının borik asite benzer olduğu görülmüştür. FT-IR sonuçlarında 1195 cm⁻¹’de CBC bağlarının görülmesi bor karbür ön maddesinin elde edildiğinin göstergesidir ve bu sonuç literatür değerleriyle uyum içerisindedir. Çalışmanın diğer bölümünde 1400°C’da sitrik asit-borik asit jeli ile yapılan deneyler sonucunda 2 saat bekleme süresiyle B₄C yapısının elde edildiği XRD grafiğiyle görülmektedir (Şekil 13). Sitrik asit-borik asit jeli için yapılan TGA-DSC analizleri, geçiş sıcaklıklarının bu numunede en iyi 3°C/min ısıtma hızında çalışıldığında görüldüğünü ortaya koymaktadır. Ozawa metodu ve elde edilen deneysel veriler kullanılarak aktivasyon enerjisi 157 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu, PVAB’nin aktivasyon enerjisinden daha düşüktür.

5. SEMBOLLER VE KISALTMALAR (NOMENCLATURE)

b: Isıtma hızı
T: Sıcaklık

R: Gaz sabiti
A: Ağırlık kesri
W₀: Başlangıç ağırlığı
W_t: T sıcaklığındaki ağırlık
W_f: Son ağırlık
T_g: Camsı geçiş sıcaklığı
T_b: Bozunma sıcaklığı
PVA: Polivinil alkol
PVAB: Polivinil alkol Borik asit ön maddesi
BA: Borik asit
AE: Aktivasyon enerjisi
Ba-Sa: Borik asit Sitrik asit ön maddesi
XRD: X-Ray Diffraction
FT-IR: Fourier Transform Infrared Spektrometer
TGA: Termal Gravimetrik Analiz
DSC: Differential Scanning Calorimeter
DTA: Differential Thermal Analiz

6. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi’nin 06/2008-13 nolu bilimsel araştırma projesi ile desteklenmiştir.

7. KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Demir, C., **Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi**, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2006.
2. Khanra, A. K., “Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel

- material”, **Bulletin of Material Science**, Cilt 30, No 2, 93-96, 2007.
3. Sharifi, M. E., Karimzadeh, F., Enayati, M. H., “Mechanochemical assisted synthesis of B₄C nanoparticles”, **Advanced Powder Technology**, Cilt 22, 354–358, 2011.
 4. Guojian, J., Jiayue, X., Hanrui, Z., “Combustion of Na₂B₄O₇+Mg+C to Synthesis B₄C powders”, **Journal of Nuclear Materials**, Cilt 393, 487-491, 2009.
 5. Holland, B.J., Hay, J.N., “The thermal degradation of poly(vinyl alcohol)”, **Polymer**, Cilt 42, 6775-6783, 2001.
 6. Lee, J.Y., Shim, M.J. and Kim, S.W., “Thermal Decomposition of an epoxy resin with rubber-modified curing agent”, **J. Appl. Pol. Sci.**, Cilt 81, 479-485, 2001.
 7. Saçak, M., **Polimer Kimyası**, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
 8. Şahin, A., Balbaş, M. ve Ar, İ., “Synthesis And Characterization Of Sulphonated Polystyrene/polyvinyl Alcohol Composite Membrane With Boric Acid And Boron Phosphate Support”, **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 24, No 1, 137-144, 2009.