

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TUNGSTEN BORÜR/TUNGSTEN KARBÜR KOMPOZİT TOZLARININ  
TUNGSTEN OKSİT VE YERLİ BOR OKSİT HAMMADDELERİNDEN  
KATI HAL SENTEZLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BERK ŞENYURT**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**TEMMUZ 2019**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TUNGSTEN BORÜR/TUNGSTEN KARBÜR KOMPOZİT TOZLARININ  
TUNGSTEN OKSİT VE YERLİ BOR OKSİT HAMMADDELERİNDEN  
KATI HAL SENTEZLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BERK ŞENYURT  
(182080301)**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Nazlı AKÇAMLI  
Eş Danışman: Dr. Duygu AĞAOĞULLARI**

**TEMMUZ 2019**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 182080301 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Berk ŞENYURT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TUNGSTEN BORÜR/TUNGSTEN KARBÜR KOMPOZİT TOZLARININ TUNGSTEN OKSİT VE YERLİ BOR OKSİT HAMMADDELERİNDEN KATI HAL SENTEZLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Dr. Öğr. Üyesi Nazlı AKÇAMLI** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Eş Danışman :** **Dr. Duygu AĞAOĞULLARI** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Dr. Öğr. Üyesi Şeyma DUMAN** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Mehmet BUĞDAYCI** .....  
Yalova Üniversitesi

**Savunma Tarihi :** 8 Temmuz 2019

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Berk ŞENYURT

İmzası :

X X X X

*Aileme ve Tüm Sevdiklerime,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca danışmanlığımı üstlenen, bilgi ve deneyimiyle her zaman bana yardımcı olan, çalışmalarımın her aşamasında beni destekleyen ve üzerimde çok emeği olan değerli hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Nazlı AKÇAMLI'ya

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesiyle bana destek olan, çalışmalarım için gerekli imkanların sağlanmasında yardımcı olan sayın eş danışman hocam Dr. Duygu AĞAOĞULLARI'na,

Tez çalışmam sırasında gerek çalışmalarımı devam ettirmemde gerekse analiz çalışmalarında büyük emeği olan sayın hocalarım Prof. Dr. Deniz UZUNSOY ve Dr. Öğr. Üyesi Şeyma Duman'a,

Deneysel çalışmalar ve analiz çalışmalarında destek ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Burak KÜÇÜKELYAS, Arş. Gör. Cantekin KAYKILARLI, Arş. Gör. Okan KARATAŞ ve Arş. Gör. Sıddıka MERTDİNÇ'e

Yüksek öğretimim boyunca yanımda olan, karşılaştığım her sorunda en büyük destekçim olan ve beni yalnız bırakmayan, meslektaşım ve sevgili dostum Arş. Gör. Elif GÜLOĞLU'ya,

Yıllardır aynı sıraları ve formayı paylaştığım lise arkadaşlarıma, yüksek öğretimim boyunca beraber eğitim aldığım Met. ve Malz. Yük. Müh. Ömür Can ODABAŞ ve Arş. Gör. Selçuk KAN'a

Hayatım boyunca her aldığım kararda beni destekleyen, her zaman ve her koşulda yanımda olan ve beni yalnız bırakmayan sevgili annem Nesrin ŞENYURT, babam Abdullah Güner ŞENYURT ve ikiz kardeşlerim Arda ve Ege ŞENYURT'a sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz 2019

Metalurji ve Malzeme Müh. Berk ŞENYURT

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>viii</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>15</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR</b> .....	<b>18</b>
2.1 Tungsten .....	18
2.1.1 Tungsten Cevherleri .....	19
2.1.2 Dünya’da ve Türkiye’de Tungsten Cevherleri .....	20
2.2 Tungstenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	22
2.3 Tungsten Oksit Üretimi .....	22
2.4 Tungsten Karbür ve Özellikleri .....	25
2.4.1 Tungsten Karbürün Kimyasal Özellikleri .....	27
2.4.2 Tungsten Karbürün Mekanik Özellikleri .....	27
2.5 Tungsten Karbürün Endüstriyel Üretimi .....	28
2.6 Tungsten Borür ve Özellikleri .....	29
<b>3. MEKANİK ALAŞIMLAMA VE MEKANOKİMYASAL SENTEZ</b> .....	<b>32</b>
3.1 Mekanik Alaşımlama .....	32
3.2 Mekanokimyasal Sentez .....	33
<b>4. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>36</b>
4.1 Tungsten Karbür Üretimi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar .....	36
4.2 Tungsten Borür Üretimi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar .....	49
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>54</b>
5.1 Kullanılan Hammaddeler .....	54
5.2 Deneysel Çalışmalar .....	56
5.2.1 Öğütme İşlemi .....	56
5.2.2 Saflaştırma İşlemi .....	58
5.2.3 Karakterizasyon Çalışmaları .....	58
5.2.4 Termodinamik İncelemeler .....	59
<b>6. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>66</b>
6.1 Üretilen Tozların Faz Analizi .....	66
6.2 Tungsten Borür/Tungsten Karbür Tozlarının Partikül Boyutu Analizleri .....	71
6.3 Üretilen Tozların Termal Analizleri .....	71
6.4 Tungsten Borür/Tungsten Karbür Tozlarının Mikroyapısal Analizleri .....	73
6.5 Üretilen Tozların TEM Analizi .....	81
<b>7. SONUÇLAR</b> .....	<b>84</b>



<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>86</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>89</b>



## **KISALTMALAR**

<b>APT</b>	: Amonyum Paratungstat
<b>BET</b>	: Brunauer–Emmett–Teller
<b>CVD</b>	: Chemical Vapor Deposition
<b>EDS</b>	: Energy Dispersive Spectroscopy
<b>HFCVD</b>	: Hot Filament Chemical Vapor Deposition
<b>ICDD</b>	: International Centre for Diffraction Data
<b>ICSD</b>	: Inorganic Crystal Structures Data
<b>MCS</b>	: Mechanochemical Synthesis
<b>MOCVD</b>	: Metal-Organic Chemical Vapor Deposition
<b>MSR</b>	: Kendiliğinden İlerleyen Reaksiyon
<b>Rpm</b>	: Rotation per minute
<b>SEM</b>	: Scanning Electron Microscopy
<b>SHS</b>	: Self-Propagating High Temperature Synthesis
<b>SM</b>	: Stereo Mikroskop
<b>TBO</b>	: Tungsten Blue Oxide
<b>TEM</b>	: Transmission Electron Microscopy
<b>TG/DTA</b>	: Termogravimetri/Diferansiyel Termal Analiz
<b>XRD</b>	: X-Ray Diffraction

## SEMBOLLER

<b>°C</b>	: Santigrat
<b>μ</b>	: Mikron
<b>Ω</b>	: Ohm
<b>atm</b>	: Atmosfer
<b>Cal</b>	: Kalori
<b>cm<sup>3</sup></b>	: Santimetreküp
<b>dak</b>	: Dakika
<b>g</b>	: Gram
<b>GPa</b>	: Gigapascal
<b>Hz</b>	: Hertz
<b>J</b>	: Joule
<b>kcal</b>	: Kilokalori
<b>kJ</b>	: Kilojoule
<b>kg</b>	: Kilogram
<b>kN</b>	: Kilonewton
<b>L</b>	: Litre
<b>mm<sup>2</sup></b>	: Milimetrekare
<b>ml</b>	: Mililitre
<b>MPa</b>	: Megapascal
<b>N</b>	: Newton
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>Pa</b>	: Pascal
<b>s</b>	: Saniye
<b>t</b>	: Ton
<b>V</b>	: Volt

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b> : En önemli Tungsten cevherleri (Lassner, 2000) .....	<b>19</b>
<b>Çizelge 2.2</b> : Önemli Tungsten cevherlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Lassner, 2000).....	<b>20</b>
<b>Çizelge 2.3</b> : Dünya Tungsten Üretim ve Rezerv Miktarları (MCS 2018, USA).....	<b>21</b>
<b>Çizelge 2.4</b> : Türkiye'de bulunan tungsten rezervleri ve özellikleri (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001). .....	<b>21</b>
<b>Çizelge 2.5</b> : Tungstenin Fiziksel ve Mekanik özellikleri (Lassner, 2000) .....	<b>22</b>
<b>Çizelge 2.6</b> : Tungsten karbür fazlarının fiziksel özellikleri (Lassner, 2000). .....	<b>25</b>
<b>Çizelge 2.7</b> : Tungsten Karbürün su buharı, hidrojen ve oksijen ile yaptığı çeşitli reaksiyonlar ve bunlara ait termodinamik veriler (Kosolapova, 1971) .....	<b>27</b>
<b>Çizelge 2.8</b> : Tungsten karbür ve diğer karbürlere ait elastisite modülü, kayma modülü ve sertlik değerleri (Pierson, 1996).....	<b>28</b>
<b>Çizelge 2.9</b> : Tungsten Borür Fazları ve Özellikleri (Lassner, 2000).....	<b>30</b>
<b>Çizelge 3.1</b> : Çeşitli proseslerde denge dışına çıkış enerji miktarları (Sopicka-Lizer, 2010) .....	<b>34</b>
<b>Çizelge 5.1</b> : Stokiyometrik oranda karıştırılan hammaddelerin ağırlıkları .....	<b>57</b>
<b>Çizelge 5.2</b> : Fazla miktarda B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve grafit kullanımı ile oluşturulan deney setlerinin ağırlıkça dağılımı .....	<b>57</b>
<b>Çizelge 6.1</b> : Stokiyometrik oranda reaktan kullanımı ile elde edilen kompozit tozların öğütme süresine bağlı partikül boyutu değişimi .....	<b>71</b>
<b>Çizelge 6.2</b> : Şekil 6.7(c)'de gösterilen bölgeye ait EDS elemental analiz sonuçları	<b>75</b>
<b>Çizelge 6.3</b> : Şekil 6.8(d)'de belirtilen bölgeye ait EDS elemental analiz sonuçları .....	<b>76</b>
<b>Çizelge 6.4</b> : Şekil 6.9(d)'de gösterilen noktaya ait EDS elemental analiz sonuçları	<b>77</b>
<b>Çizelge 6.5</b> : Şekil 6.10(d)'de belirtilen noktaya ait EDS elemental analiz sonuçları .....	<b>80</b>
<b>Çizelge 6.6</b> : Şekil 6.11(d)'de belirtilen noktaya ait EDS elemental analiz sonuçları	<b>81</b>
<b>Çizelge 6.7</b> : TEM-EDS ve haritalama analizi yapılan bölgeye ait elementlerin yüzdece dağılımı .....	<b>82</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 2.1</b> : WO <sub>3</sub> 'ün sahip olduğu oktahedral yapının köşelerden temas eden idealize edilmiş hali (Lassner, 2000).....	<b>23</b>
<b>Şekil 2.2</b> : W-C İkili Faz Diyagramı (Weimer, 1996).....	<b>26</b>
<b>Şekil 2.3</b> : Tungsten karbür bileşiğinin kristal yapısı (Pierson, 1996).....	<b>26</b>
<b>Şekil 2.4</b> : Tungsten-Bor Faz Diyagramı (Rogl, 2009).....	<b>31</b>
<b>Şekil 3.1</b> : Spex Tipi Öğütücü (Soni, 2000).....	<b>35</b>
<b>Şekil 4.1</b> : Plazma sentezi yöntemi ile tungsten karbür-kobalt nanokompoziti üretiminde kullanılan plazma reaktörünün yapısı (Ryu, 2009).....	<b>48</b>
<b>Şekil 5.1</b> : Deneylerde kullanılan hammaddelerin SM görüntüleri: (a) WO <sub>3</sub> , (b) Mg, (c) Grafit, (d) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>54</b>
<b>Şekil 5.2</b> : Kullanılan hammaddelere ait XRD paternleri: (a) WO <sub>3</sub> , (b) Mg, (c) Grafit, (d) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>55</b>
<b>Şekil 5.3</b> : Kullanılan hammaddelere ait SEM görüntüleri: (a) WO <sub>3</sub> , (b) Mg, (c) Grafit, (d) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>56</b>
<b>Şekil 5.4</b> : SPEX tipi yüksek enerjili değirmen ve tungsten karbür bilye ve kaplar..	<b>56</b>
<b>Şekil 5.5</b> : WO <sub>3</sub> -Mg-C üçlü sistemine ait: (a) oluşum serbest enerjisi-sıcaklık ve (b) entalpi-sıcaklık değişimi grafikleri.....	<b>60</b>
<b>Şekil 5.6</b> : WO <sub>3</sub> 'ün Mg ile redüksiyonuna (Denklem 5.1) ait (a) Serbest Enerji-Sıcaklık değişimi ve (b) Entalpi-sıcaklık değişimi grafikleri.....	<b>61</b>
<b>Şekil 5.7</b> : B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün Mg ile redüksiyonuna (Denklem 5.2) ait (a) Serbest Enerji-sıcaklık değişimi ve (b) Entalpi-Sıcaklık değişimi grafikleri.....	<b>62</b>
<b>Şekil 5.8</b> : Tungsten borür fazlarına ait sıcaklık- oluşum serbest enerjisi ve entalpisi grafikleri: (a) WB fazı (Denklem 5.4), (b) W <sub>2</sub> B fazı (Denklem 5.6) ve (c) W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> fazı (Denklem 5.7). .....	<b>64</b>
<b>Şekil 5.9</b> : WO <sub>3</sub> -Mg-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sistemine ait sıcaklık-oluşum serbest enerjisi ve entalpisi değişimi grafiği (Denklem 5.1).....	<b>65</b>
<b>Şekil 6.1</b> : Sentezlenen WC/WB Kompozit tozlarına ait liç işlemi öncesi XRD pikleri.....	<b>66</b>
<b>Şekil 6.2</b> : Sentezlenen WC/WB Kompozit tozlarına ait liç işlemi sonrası XRD pikleri.....	<b>67</b>
<b>Şekil 6.3</b> : Excess B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) ve grafit (b) kullanılarak öğütülmüş olan tozlara ait liç öncesi XRD pikleri.....	<b>69</b>
<b>Şekil 6.4</b> : Stokiyometrik üstü miklarda (a) B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve (b) grafit kullanılarak yapılan denemelere ait tozların liç sonrası XRD analizleri.....	<b>70</b>
<b>Şekil 6.5</b> : 16 sa öğütme sonrası elde edilen WO <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C-Mg toz karışımlarının termal analiz sonuçları.....	<b>72</b>
<b>Şekil 6.6</b> : 16 sa mekanik öğütme sonrası 1200°C'e kadar termal analiz uygulanmış WO <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C-Mg tozlarının XRD analizi sonuçları.....	<b>73</b>
<b>Şekil 6.7</b> : SPEX değirmende 16 sa öğütme ve takiben liç işlemi uygulanmış WO <sub>3</sub> -Mg-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C tozlarına SEM görüntüleri: (a) 240X büyütme, (b)1000X büyütme,	

(c) 5000X büyütme, (d) (c)'de görülen bölgeye ait noktasal EDS analizi ve (e) EDX-haritalama analizleri. ....	74
<b>Şekil 6.8</b> : SPEX değirmende 16 sa mekanik öğütülmüş $WO_3$ -Mg-%150 $B_2O_3$ -C tozlarının liç işlemi sonrası SEM görüntüleri: (a) 240X büyütme, (b) 1000X büyütme, (c) 2000X büyütme, (d) SEM görüntüsü alınan bölge ve bu bölgeye ait EDS Analizi (e) EDX-aritalama analizleri.....	76
<b>Şekil 6.9</b> : SPEX değirmende 16 sa öğütülmüş $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$ -%150 C tozlarının liç sonrası SEM görüntüleri: (a) 240X büyütme, (b)1000 X büyütme, (c) 2000 X büyütme, (d) SEM görüntüsü alınan bölgeye ait EDS Analizi .....	77
<b>Şekil 6.10</b> : Spex değirmende 6 sa öğütülmüş $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$ -%200 C tozlarının liç işlemi sonrası SEM görüntüleri: (a) 1000X büyütme, (b) 5000X büyütme, (d) (c)'de gösterilen bölgeye ait EDS analizi ve (e) EDX-haritalama analizi .....	78
<b>Şekil 6.11</b> : SPEX değirmende 16 sa mekanik öğütülmüş $WO_3$ -Mg-%200 $B_2O_3$ -C tozlarının liç işlemi sonrası SEM görüntüleri: (a) 240X büyütme, (b) 1000X büyütme, (c) 2000X büyütme, (d) SEM görüntüsü alınan bölge ve bu bölgeye ait EDS Analizi (e) EDX-aritalama analizleri.....	80
<b>Şekil 6.12</b> : 16 Sa öğütülmüş $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$ -C Karışımına ait (a) 1 mikron (b) 200 nm (c) 50 nm (d) 20 nm skalada büyütülmüş TEM Görüntüleri .....	81
<b>Şekil 6.13</b> : 16 Sa öğütülmüş $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$ -C karışımına ait (a) EDS Analizi yapılan bölgenin TEM Görüntüsü (b) EDS Analizi yapılan bölgenin haritalama analizi ve (c) Bu bölgeye ait EDS Analiz sonuçları.....	82
<b>Şekil 6.14</b> : 16 sa öğütülmüş stokiyometrik tozların(a) TEM-Çizgi Analizi alınan bölge ve (b) analiz sonuçları .....	83

# TUNGSTEN BORÜR/TUNGSTEN KARBÜR KOMPOZİT TOZLARININ TUNGSTEN OKSİT VE YERLİ BOR OKSİT HAMMADDELERİNDEN KATI HAL SENTEZLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

## ÖZET

Metal borür ve karbürler, gösterdikleri üstün kimyasal, fiziksel, korozyon, aşınma özellikleri ve üstün yüksek sıcaklık dayanımları nedeniyle son yıllarda en çok ilgi çeken malzemeler arasında yer almaktadır. Tungstenin oluşturduğu borür ve karbür bileşikleri bu özelliklere sahip malzemelerin başında gelmektedir. Tungsten karbürler, yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, mükemmel aşınma dayanımı ve düşük termal genleşme katsayısı gibi özellikleri sayesinde kesici ve delici takımlar, aşındırıcı malzemeler, zırh delici mermiler, atmosfer dışı araçlar için korozyon direnci yüksek kaplamalar, kimyasal katalizör uygulamaları, nükleer sanayinde nötron reflektör malzemeleri ve çeşitli ileri teknoloji uygulamalarında kullanımları bulur. Tungsten borürler ise özellikle gösterdikleri yüksek aşınma ve korozyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek sertlik, kimyasallara karşı dayanım gibi özellikleriyle filaman/elektrot malzemesi ve aşınmaya dirençli kaplama olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında hassas döküm uygulamaları için pota ve ingot kalıp malzemesi üretiminde de kullanılırlar.

Bu çalışmada, tungsten oksit, yerli bor oksit ve grafitten yola çıkarak magnezyum yardımıyla in situ olarak tungsten borür-tungsten karbür kompozit tozlarının üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla, tungsten oksit, bor oksit, grafit ve magnezyum tozları stokiometrik oranda kullanılarak 8, 12, 16 ve 24 saat boyunca yüksek enerjili bilyeli öğütme uygulanarak kompozit yapıda tungsten karbür/tungsten borür tozları üretilmiştir. Bunun yanında, artan bor oksit ve grafit miktarlarının elde edilen fazlara etkisini incelemek amacıyla, ağı. % 150 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 150 C, % 200 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 200 C olmak üzere stokiometrik üstü miktarlar kullanılarak 16 saatlik öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mekanokimyasal sentez sonrası yan ürün olarak oluşan MgO fazının yapıdan uzaklaştırılması için HCl liçi ile saflaştırma yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında, sentezlenen tozların faz yapıları, termal davranışları ve partikül boyutu dağılımları XRD, DTA ve partikül boyutu analizleri ile incelenmiştir. Ayrıca, tozların detaylı morfolojik incelemeleri ve faz analizleri için SEM ve TEM analizleri uygulanmıştır.

XRD sonuçlarından, yan ürün olarak oluşan MgO fazının asit liçi ile giderilmesinin ardından tungsten borür-tungsten karbür kompozit tozlarının insitu olarak başarıyla üretildiği belirlenmiştir. Buna göre, 8 ve 12 saatlik öğütmeler sonucunda yapıda ağırlıklı olarak WC ve WB fazları bulunurken, öğütme süresi arttıkça W<sub>2</sub>B, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> ve W<sub>2</sub>C fazlarının da ortaya çıktığı saptanmıştır. Yapılan partikül boyutu analizleri ile, öğütme süresinin artışı ile partikül boyutunun azaldığı belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Tungsten borür, Tungsten karbür, Mekanokimyasal sentez, Kompozit toz.

# **SYNTHESIS OF TUNGSTEN CARBIDE-TUNGSTEN BORIDE COMPOSITE POWDERS FROM TUNGSTEN OXIDE AND NATIVE BORON OXIDE SOURCES VIA SOLID STATE SYNTHESIS METHODS**

## **SUMMARY**

Metal borides and carbides are highly demanded materials in recent years due to their excellent mechanical and chemical properties. Tungsten's carbide and boride compounds are two of the main examples of the materials that have these properties.

Tungsten carbides are used in cutting and drilling tools, abrasives, armor-piercing materials, high corrosion resistance coatings of outer space vehicles and chemical catalytic due to their low friction coefficient, high hardness and low thermal expansion coefficient. Tungsten borides are shown high wear and corrosion resistance, high temperature resistance, high strength and high resistance against chemical. These properties provide these compounds application areas such as filament and electrode materials, target materials for the high-wear resistance coatings, as nuclear reflector in nuclear energy industry and many other high-technology applications. Moreover, they are used as crucibles for precision casting and ingot mold materials.

In this study, synthesis of tungsten carbide-tungsten boride composite powders were synthesized from tungsten oxide, graphite, boron oxide and magnesium powders via in situ high energy ball milling method. For this purpose, the starting powders were mixed in stoichiometric ratios and high-energy milling process was used by 8, 12, 16 and 24 hours to produce composite powders of WC/WB. Also, the effect of excess amounts of carbon and boron were observed by using 150% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 150% C, 200% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 200% C. Following the milling process, acidic leach was applied to synthesized powders to remove impurities such as MgO.

For the characterization of the composite powders, XRD Analysis was applied to detect the distribution of phases in the structure. Also, Particle Size Analysis and Differential Thermal Analysis tests were applied to the powder samples. For the further phase distribution and microstructural analysis, SEM and TEM tests are applied to the powder samples. After the milling process, Tungsten boride-tungsten carbide composite powders are successfully obtained from both as-synthesized and leached powders. Also, MgO phase is successfully removed from samples via acidic leaching. Main phases which obtained from 8 and 12 hours are determined as WC and WB. In the longer milling times (16 and 24 hours), other phases of tungsten boride and carbide such as W<sub>2</sub>B, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> and W<sub>2</sub>C are appeared in the samples. Due to the results of particle size analysis, particle sizes of powders are decreased with increased milling time.

**Keywords:** tungsten boride, tungsten carbide, mechanochemical synthesis, composite powders.



## 1. GİRİŞ

Sert metaller grubunun en önemli elementlerinden biri olan tungsten, uzun yıllardır kullanılmakta olan ve sert metaller ile çeliğin işlenmesinde ve madencilik endüstrisinde kullanımı ile bilinen bir metaldir. Ancak yıllar geçtikçe tungstene artan talep ile beraber kimyasal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmış ve böylece tungstenin en önemli iki bileşik grubu olan tungsten karbür ve tungsten borürlere olan ilgi artmıştır.

Tungsten karbürler, sahip oldukları yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci, kimyasallara karşı direnç ile endüstride kendilerine önemli bir yer edinmişlerdir. Ağırlıklı kullanım alanları, kesme uçları, öğütücü bilye ve kaplar, delici uçlar, kesme takımları, aşındırıcılar, zırh delici mermiler, nükleer sanayinde nötron reflektör malzemeleri olarak çeşitli ileri teknoloji uygulamalarını içermektedir. Temel iki fazı WC ve W<sub>2</sub>C olan bu bileşiğin en yaygın üretim yöntemi ise direkt karburizasyon yöntemidir.

Tungsten borürler ise WB, W<sub>2</sub>B ve W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> temel fazlarına sahip olup yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, kimyasal inertlik ve aşınma ve korozyon direnci özellikleri nedeniyle geçiş metallerinin hafif elementler ile yaptığı bileşikler arasında özel bir ilgi görmektedir. Tungsten borür fazları karbürler ve süper iletken malzemeler için katkı malzemesi olarak ve korozyon direncine sahip kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Mekanokimyasal sentez yöntemi, kimyasal tepkimeleri başlatmak amacıyla mekanik enerjinin kullanıldığı, yüksek enerjili öğütme esasına dayanan ve katı halde yeni fazların oluşumuna olanak sağlayan bir toz üretim yöntemidir. Bu yöntemde toz karışımları, bilyelerin sağladığı çarpışma enerjileri tepkime için itici gücü oluşturur ve meydana gelen reaksiyonlar ile yeni fazların oluşumu sağlanır. Son yıllarda özellikle bir çok karbür ve borür fazının üretiminde mekanokimyasal sentez yönteminin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır.

Tungsten karbür ve borür ayrı ayrı bir çok farklı yöntem ile üretilebilmektedir. Tungsten karbür için başlıca üretim yöntemleri direkt karbürizasyon, kimyasal buhar biriktirme (CVD), kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), yanma sentezi ve mekanokimyasal sentez yöntemleri olarak sıralanabilir. Tungsten borür üretim yöntemleri ise literatürde kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), mekanokimyasal sentez, vakum altında reaktif sıcak presleme ve katı hal sentezleme yöntemleri olarak belirtilmiştir. Bugüne kadar, tungsten borür ve karbür fazlarının aynı anda kompozit olarak sentezi için bir yöntem önerilmemiştir. Bunun yerine, kompozit üretimi tungsten borür veya karbür bileşiklerinden en az biri hazır olarak dışardan karışımına eklenerek yapılmaktadır. Bu çalışmada ise tungsten borür veya karbür fazlarının kompozit halde hammaddeden direkt üretimi hedeflenmiştir. Ayrıca, mekanokimyasal sentez yöntemi ile üretim, SHS gibi üretim yöntemlerine göre kontrol edilmesi daha kolay bir prosestir. Geleneksel yüksek sıcaklıkta proseslerine göre enerji ve ekipman maliyeti açısından oda sıcaklığında gerçekleşen bu yöntem ekonomik olarak oldukça avantajlıdır. Mekanokimyasal sentez yöntemi, termodinamik olarak yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleşmesini sağlayan bir mekanizmaya sahip olması ile avantajlı bir yöntemdir.

Bu çalışmada tungsten oksit, yerli bor oksit ve grafit kullanılarak magnezyum yardımıyla in situ olarak tungsten karbür-tungsten borür kompozit tozlarının üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla, stokiometrik oranda tungsten oksit, grafit, magnezyum ve bor oksit tozları kullanılarak 8, 12, 16 ve 24 saat boyunca öğütme işlemi uygulanarak kompozit tozların üretimi yapılmıştır. Bunun yanında artan bor oksit ve grafit miktarının elde edilen fazlara etkisini incelemek üzere %150 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %150 C, %200 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %200 C kullanılarak 16 saatlik öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında, sentezlenen tozlara XRD Analizi uygulanarak yapı içindeki fazların dağılımının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, sentezlenen tozları termal davranışları DTA yöntemi ve tane boyutu dağılımları partikül boyutu analizleri ile belirlenmiştir. Detaylı mikroyapısal ve faz karakterizasyonları SEM ve TEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. XRD Analizleri sonucunda 8 ve 12 sa öğütülerek sentezlenen kompozit tozlarda ağırlıklı olarak WB ve WC fazlarının meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca 8 saat mekanokimyasal işlem gören tozlarda W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> fazına rastlanmaktadır. 16 ve 24 saatlik öğütmelerde ise bu fazların yanı sıra W<sub>2</sub>B ve W<sub>2</sub>C fazlarının da oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda 24 saat

öğütme sonucunda elde edilen partikül boyutunun 6,67  $\mu\text{m}$ 'a kadar düştüğü belirlenmiştir. SEM analizleri sonucunda elde edilen ürünlerde karbon ve borun homojen ve üst üste dağıldığı, bu nedenle kompozit toz üretildiği sonucuna varılmıştır.



## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1 Tungsten

Tungsten (Wolfram, W) periyodik tablonun 6. Periyot 6B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Doğada sadece kimyasal olarak bağlı halde, genellikle tungstat bileşİği halinde bulunmaktadır. Metalik tungsten parlak gümüş renginde olup çok yüksek yoğunluğa sahiptir ( $\sigma_{20^{\circ}\text{C}}=19,3 \text{ g/cm}^3$ ) ve metalik elementler arasında en yüksek ergime noktasına ( $3410^{\circ}\text{C}$ ) sahip olan elementtir.

Metalik tungstenin keşfinden önce (1783), Almanya'nın Saksonya ve Bohemya bölgelerindeki kalay madenlerinde bulunan kalay madenlerinde "volframit" minerali keşfedilmiştir. Daha sonrasında ilk olarak 1574 yılında Lazarus Ercker bu minerali arsenik ve demir içeren bir kalay minerali olarak tanımlamıştır (Lassner, 2000).1757 yılında ise, A. F. Cronstedt tarafından, yoğunluğu  $6 \text{ g/cm}^3$  olan "şelit" minerali keşfedilmiştir. Daha sonra, bu minerale İsvee'de "ağır taş" anlamına gelen "tungsten" adı verilmiş ve bu mineralin kalsiyum içeren demir cevheri olduğu belirtilmiştir (Lassner, 2000). 1781 yılında ise C.W. Scheele, bu cevheri inceleyerek ve cevherin kalsiyum ile beraber bilinmeyen bir asit içerdiğini belirlemiştir. Bu cevherin zenginleştirilmesi öncelikle  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ile öğütülmesi, sonrasında bilinmeyen asidin nitrik asit ile çöktürülmesi, cevherin diğer mineral asitleriyle bozunması ve çöktürülen bilinmeyen asidin amonyakta çözündürülmesi şeklinde bir üretim yolu belirlenerek açıklanmıştır (Lassner, 2000). Aynı yıl, T. Bergman, asidin karbon ile redüksiyonu yardımıyla metalin elde edilebileceğini önermiştir (Lassner, 2000).

1783 yılında, J.J. ve F. De Elhuyar kardeşler, volframit cevherinden ilk tungsten üretimini, volfram oksidin karbon ile redüksiyonu yardımıyla gerçekleştirmişlerdir ve ürettikleri metale "volfram" adını vermişlerdir. 1821 yılında, K.C. von Leonhard,  $\text{CaWO}_4$  mineraline "şelit" adını vermiştir. Fakat tungsten metalinin ilk kimyasal üretimi, R. Oxland'ın patentlediği sodyum tungstat, tungsten oksit ve metalik tungsten üretimini içeren metoda dayanmaktadır. Kendisi ayrıca ferrotungsten için ilk üretim

yöntemini öneren kişidir. Tungstenin çeliğin sertliğini arttıran bir alaşım elementi olduğu yüksek bir fiyatı nedeniyle daha sonraki yıllarda fark edilmiştir (Lassner, 2000).

Sert metallerin çeliğin işlenmesinde ve madencilik endüstrisinde kullanımının artmasıyla tungstene olan talep de hızla artmıştır. Olası bir kriz anında mümkün olan hammadde miktarının bilinmezliği ve tungsten elementinin silah endüstrisinde kullanımının (sert metal ve tungsten içeren ağır metaller) artışının bir sonucu olarak tungsten metali stratejik bir öneme sahip hale gelmiştir. Daha sonra bu metal üzerine yapılan tüm gelişmeler, özellikle tungstenin ve alaşımlarının daha önceki üretim yöntemlerini genişletmeye ve çeşitlendirmeye yöneliktir. 1980’lerde sürekli artan tungsten talebine karşılık yeni tungsten yatakları bulunmuş ve yeni madenler işleme alınmıştır (Lassner, 2000).

### 2.1.2 Tungsten Cevherleri

Tungstenin yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonu 1,5 g/t’dur. Bu nedenle tungsten nadir bir element olarak kabul edilmektedir. Tungsten doğada yalnızca kimyasal olarak bağlı halde bulunmaktadır. Tungstenin en önemli cevherleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Lassner, 2000).

**Çizelge 2.1 : En önemli Tungsten cevherleri (Lassner, 2000)**

<b>Mineral İsmi</b>	<b>Mineral Formülü</b>
Raspit	PbWO <sub>4</sub>
Sanmartinit	ZnWO <sub>4</sub>
Şelit	CaWO <sub>4</sub>
Tungstenit	WS <sub>2</sub>
Tungstit	WO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O
Ferberit	FeWO <sub>4</sub> (%20’ye kadar MnWO <sub>4</sub> ile)
Hübnerit	MnWO <sub>4</sub> (%20’ye kadar FeWO <sub>4</sub> ile)
Volframit	(Fe, Mn)WO <sub>4</sub>

Tungstenit dışındaki tüm tungsten cevherleri tungstat yapısındadır. Ancak tüm bu cevherler içinde endüstriyel olarak öneme sahip olanlar sadece şelit ve volframittir. Şelit genellikle izomorf kalsiyum molibdat ile ilişkilendirilmektedir (CaMoO<sub>4</sub>). Saf şelit minerali ultraviyole ışıkta mavi floresan ışığa sahiptir. %1 molibden ilavesi ile beyaza, bu konsantrasyonun üzerinde ise sarıya dönüşmektedir. Şelit–yatakları aranırken bu yöntem başvurulur. Volframit ise genel olarak Fe(II) ve Mn(II) tungstat bileşiklerinin karışık bir dizilimine verilen isimdir. Saf FeWO<sub>4</sub> ile %20’ye kadar

MnWO<sub>4</sub> içeren minerale “ferberit”, saf MnWO<sub>4</sub> ile %20’ye kadar FeWO<sub>4</sub> içeren minerale ise “hübnerit” adı verilmektedir. Şelit ve volframite ait en önemli özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir (Lassner, 2000)

**Çizelge 2.2 :** Önemli Tungsten cevherlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Lassner, 2000).

	Mineral Adı			
	Ferberit	Volframit	Hübnerit	Şelit
Kimyasal Formül	FeWO <sub>4</sub>	(Fe, Mn)WO <sub>4</sub>	MnWO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub>
%WO <sub>3</sub> İçeriği	76,3	76,5	76,6	80,6
Kristal Yapısı	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik	Tetragonal
Latis Parametresi	a, nm 0,471 b, nm 0,570 c, nm 0,574 β 90°	a, nm 0,479 b, nm 0,574 c, nm 0,499 β 90°26’	a, nm 0,485 b, nm 0,577 c, nm alc0,498 β 90°53’	a, nm 0,471 b, nm 0,570 c, nm 0,574 β 90°
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	7,5	7,1-7,5	7,2-7,3	5,4-6,1
Renk	Siyah	Koyu Siyah	Gri- Kırmızı- Kahverengi- Siyah	Kahverengi- Sarımsı- Beyaz
Sertlik (Mohs)	5	5-5,5	5	4,5-5
En Yaygın Yapısı	Kristal Kütleler	Düzensiz Kristal Kütleler veya Yayılan Kristal Gruplar	Yayılan Gruplar veya İnce Tabakalı Kristaller	Kristaller, genellikle ince tane yapılı

### 2.1.1 Dünya’da ve Türkiye’de Tungsten Cevherleri

USGS’nin (Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu) 2018 verilerine göre dünyadaki tungsten kaynaklarının toplamının 3,2 milyon ton olduğu belirtilmiştir. En geniş tungsten yatakları ise 1,8 milyon ton ile Çin’de bulunmaktadır. Bunun yanı sıra Rusya’da 160,000 ton, Moğolistan’da 63,000 ton, İspanya’da 53,000 ton ve Vietnam’da 95,000 ton tungsten rezervi olduğu belirlenmiştir. Madenden üretimde yıllık 79,000 ton ile Çin başı çekmektedir. Çin’in ardından 7,200 ton ile Vietnam,

3,100 ton ile Rusya ve 1,100 ton ile Bolivya ve Birleşik Krallık gelmektedir (MCS, 2018 -USA).

**Çizelge 2.3 : Dünya Tungsten Üretim ve Rezerv Miktarları (MCS, 2018- USA)**

Ülke	Madenden Üretim		Rezerv
	2016	2017	
Avusturya	954	950	10,000
Bolivya	1,110	1,100	-
Çin	72,000	79,000	1,800,000
Moğolistan	753	150	63,000
Portekiz	549	680	3,100
Rusya	3,100	3,100	160,000
Ruanda	820	650	-
İspanya	650	570	54,000
Birleşik Krallık	736	1,100	43,000
Vietnam	6500	7,200	95,000
Diğer Ülkeler	880	860	950,000
<b>Toplam</b>	<b>88,100</b>	<b>95,000</b>	<b>3,200,000</b>

Türkiye’de ilk tungsten yatağı 1945’te keşfedilmiş olup tungsten madenlerinin işlenmesine 1964 yılında başlamıştır. İlk tungsten üretimi ise 1967 yılında Rasih ve İhsan Ltd. Şti tarafından yapılmış olup Niğde’de bulunan tungsten yatağından çıkarılan mineralden üretim yapılmıştır. Ülkemizin tungsten yataklarından en önemlisi Bursa Uludağ’da bulunan şelit yataklarıdır. Bunun yanı sıra Niğde’de Gümüşler ve Bilecik’te Söğüt-Dudaş bölgesinde önemli yataklar bulunmaktadır. Ülkemizdeki tungsten rezervlerinin verileri ise Çizelge 2.4’te verilmiştir (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).

**Çizelge 2.4 : Türkiye’de bulunan tungsten rezervleri ve özellikleri (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001).**

Yer	Tenör (WO <sub>3</sub> )	Toplam Rezerv	WO <sub>3</sub> İçeriği	Pazar Payı %
Bursa-Uludağ	0,437	14,384,336	62,860	97,991
Bursa-Kozbudaklar	0,3095	210,000	650	1,013
Elazığ-Keban Soğanlıköy	0,2	255,000	510	0,795
Elazığ-Keban-Keban D.	0,2	5,000	10	0,016
Niğde Gümüşler	0,1	100,000	100	0,156
Çanakkale-Yenice-Hamdibey	0,5	3,000	15	0,023
Bilecik-Söğüt-Dudaş	0,04	10,000	4	0,06
<b>Toplam</b>		<b>14,967,336</b>	<b>64,149</b>	<b>100,0</b>

## 2.2 Tungstenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tungsten, tüm metaller içinde en yüksek ergime noktasına sahip elementtir. Tungstenin üzerinde sadece elemental karbon ile niobyum, zirkonyum, tantalyum ve hafniyumun monokarbür formları bulunmaktadır (Lassner, 2000). Yoğunluğu ise altın ile beraber tüm metallerden yüksektir. Sinterlenmiş ürünlerin yoğunlukları önemli derecede değişiklik göstermektedir (Lassner, 1999). Sahip oldukları çok yüksek bağ enerjisi sebebiyle (dolu olan 5d orbitali sayesinde) bazı üstün fiziksel özelliklere sahiptir. Örneğin tungstenin buhar basıncı ve sıkıştırılabilirliği diğer tüm metallerden düşüktür. Ayrıca yüksek elastisite modülü, düşük termal genleşme ve yüksek termal iletkenlik özelliklerine katkı sağlamaktadır. Tungstene ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 2.5'te belirtilmiştir (Lassner, 2000)

**Çizelge 2.5 :** Tungstenin Fiziksel ve Mekanik özellikleri (Lassner, 2000)

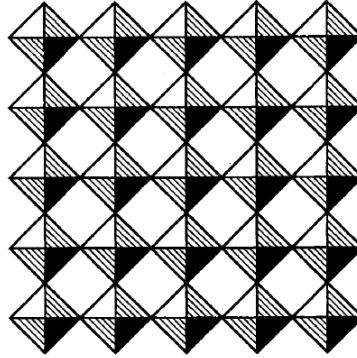
Özellik	
Kafes Türü	Yüzey Merkezli Kübik
Latis Parametresi	0,31648 nm
Atom çapı	0,139 nm
Spesifik Isı Kapasitesi (25°C'de)	0,135 kJkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Termal İletkenlik	129,5 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Termal Genleşme Katsayısı (500°C'de)	2,3 mm/m
Elektriksel Direnç (25°C'de)	5,40 µΩ.cm
Buhar Basıncı (1700 °C'de)	1x10 <sup>-10</sup> Pa
Yoğunluk (20 °C'de)	19,3 g/cm <sup>3</sup>
Sertlik (Vickers HV 30, 0°C'de)	450
Elastisite Modülü (0°C'de)	407 kN/mm <sup>2</sup>

## 2.3 Tungsten Oksit Üretimi

Tungsten ve oksijen hem stokiyometrik oranlarda hem de bu oranın dışında birleşerek çeşitli oksitli yapılar oluşturmaktadır. Bu iki elementin stokiyometrik olarak bir araya geldiği yapılar WO<sub>3</sub>, WO<sub>2,9</sub>, WO<sub>2,72</sub> ve WO<sub>2</sub> olarak belirtilmektedir (Lassner, 2000). WO<sub>3</sub> bileşiği kübik perovskit benzeri bir yapı göstermektedir. Bu yapı, Şekil 2.1' de gösterildiği gibi WO<sub>6</sub>'ların her köşeyi paylaştığı, her köşede bir oksijen atomu ve merkezde tungsten atomu bulunacak şekilde oluşturulmuş oktahedral bir yapıdır. Tungsten oksit bileşiği, en fazla tungstik asit (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) veya amonyum paratungstatın (APT, (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>].4H<sub>2</sub>O) hava ortamında ısıtılması ile elde edilmektedir.



Bunun yanında oksijen kısmi basıncının havadan daha fazla olduğu durumda da elemental tungstenen  $WO_3$  eldesi mümkündür.



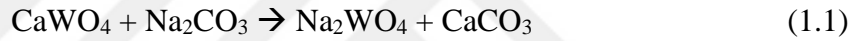
**Şekil 2.1 :**  $WO_3$ 'ün sahip olduğu oktahedral yapının köşelerden temas eden idealize edilmiş hali (Lassner, 2000)

$WO_3$  belli sıcaklıklarda allotropik dönüşüm göstermektedir. Bunlardan en önemlisi oda sıcaklığında meydana gelen monoklinik  $\gamma$ - $WO_3$  yapısıdır.  $\gamma$ - $WO_3$  700 °C'nin altında ortorombik yapıdayken, bu sıcaklığın üzerinde tetragonal yapıya dönüşür. Tungsten oksit birçok asitte çözünmez. Sadece hidroflorik asitte (HF) çözünürlük göstermektedir. Bunun yanında alkali hidroksitlerin sulu çözeltilerinde ve alkali hidroksit ve karbonatlarda kolayca çözünür. Sahip olduğu sarı renk ile yağ ve sularda renk pigmenti olarak kullanılmaktadır.  $\gamma$ - $WO_3$ , çok saf tungsten bileşiklerinin üretiminde sıkça kullanılsa da endüstriyel üretimlerde yerini mavi oksit denilen bir diğer tungsten oksit yapısına bırakmıştır (Lassner, 1999).

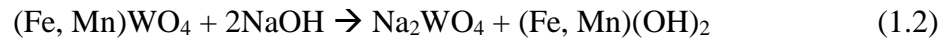
Tungsten cevherleri çoğunlukla %10'dan fazla  $WO_3$  içermektedir. Uluslararası ticarete cevher konsantresi %65-75 olarak tercih edilmektedir. Genellikle tungsten yataklarının etrafına zenginleştirme tesisleri kurularak ulaştırma maliyetlerinden de tasarruf etmek amaçlanmaktadır. Tungsten cevherinin zenginleştirilme işlemleri sırasında şelit sahip olduğu yüksek özgül ağırlık, volframit ise ferromanyetizm özelliği ile işleme kolaylığı gösterir. Diğer taraftan fazlasıyla gevrek olmaları nedeniyle çok ince partiküllerin zenginleştirilmesi bir güçlük olarak ortaya çıkmaktadır. (Lassner, 2000). Tungsten oksitin zenginleştirilmesi için hammaddenin iki özelliğine dikkat edilmektedir;

- Tungsten mineralinin serbestleşme derecesinde belirleyici olması nedeniyle cevherin tane boyutu
- Gang minerallerinin türü ve konsantrasyonu

Tungsten cevherlerine öncelikle boyut küçültme işlemleri uygulanır. Bu işlemlerin ardından zenginleştirme cevherin türüne göre özgül ağırlık farkını temel alan yöntemler veya flotasyon ile yapılabilir. Günümüzde WO<sub>3</sub> üretimi konsantrelerden öncelikle APT üretimi, devamında kalsinasyon ile WO<sub>3</sub> veya mavi oksit üretimi ile gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle flotasyon sonrası konsantrelere çeşitli işlemler uygulanır. Şelit konsantresine oda sıcaklığında HCl ile liç uygulanır. Liç işlemi ile arsen 100µg/g, fosfor 200 µg/g, kükürt ise %1'e düşürülebilmektedir. Ardından döner fırında 660-1000 °C sıcaklık aralığında kavurma işlemi uygulanır. Bu sırada sülfürlü ve arsenli bileşiklerin uçurulması sağlanır. Ayrıca, ilave edilen toz kömür ile kalayın SnO şeklinde 900-1000 °C arasında uçurulması sağlanabilir (Lassner, 2000). Bir sonraki adımda tungsten oksit ya da diğer tungstatların suda çözünabilir sodyum tungstat haline getirilmeleri amaçlanmaktadır. Bu nedenle şelit konsantresi, otoklavlarda artan basınç altında aşağıdaki tepkime gereği sodyum karbonat içinde çözünür;



Volframit cevheri ise şelitten farklı olarak sodyum hidroksitle liç edilir. Bu işlem yüksek basınçlarda yüksek konsantrasyondaki çözeltilerle yapılabilirdiği gibi düşük basınçlarda daha az konsantre çözeltilerde de uygulanabilmektedir. Daha az konsantre çözeltilerde gang mineralleri daha az çözüldüğünden bu tür çözeltiler tercih edilmektedir. Bu işlem sırasında meydana gelen tepkime ise eşitlik (1.2)'de gösterildiği gibidir.



Liç işlemlerinin ardından öncelikle filtrasyon yoluyla çözünmemiş liç atıkları çözeltiden ayrılır, devamında ise sodyum tungstat çözeltisinde çözülmüş halde bulunan diğer empüriteler giderilir. İlk adımda silika çöktürmesi adı verilen işlem uygulanır. İkinci adımda ise sülfid oluşumu ile bazı katyonların ve temel olarak molibdenin giderilmesi sağlanır. Molibdenin giderilmesi sırasında arsenik, antimon, kobalt gibi diğer elementlerin de çöktürülmesi sağlanmaktadır (Lassner, 1999). Çöktürme işlemlerinin tamamlanmasının ardından sodyum tungstatın önce tungstik asit olarak çöktürülmesi, sonrasında ise amonyak içinde çözüldürülerek neredeyse tüm sodyumun ayrılması sağlanır. Bu amaçla solvent ekstraksiyonu ya da reçineler ile iyon değişimi prosesleri uygulanır. Solvent ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ürün

amonyum isopolitungstat olarak adlandırılır. Daha sonra bu bileşiğin kristalizasyonu ile amonyum paratungstat (APT) eldesi sağlanır. APT bileşiğine kalsinasyon uygulandığında son ürün olarak WO<sub>3</sub> veya mavi oksit yapıları elde edilmektedir (Lassner, 2000).

## 2.4 Tungsten Karbür ve Özellikleri

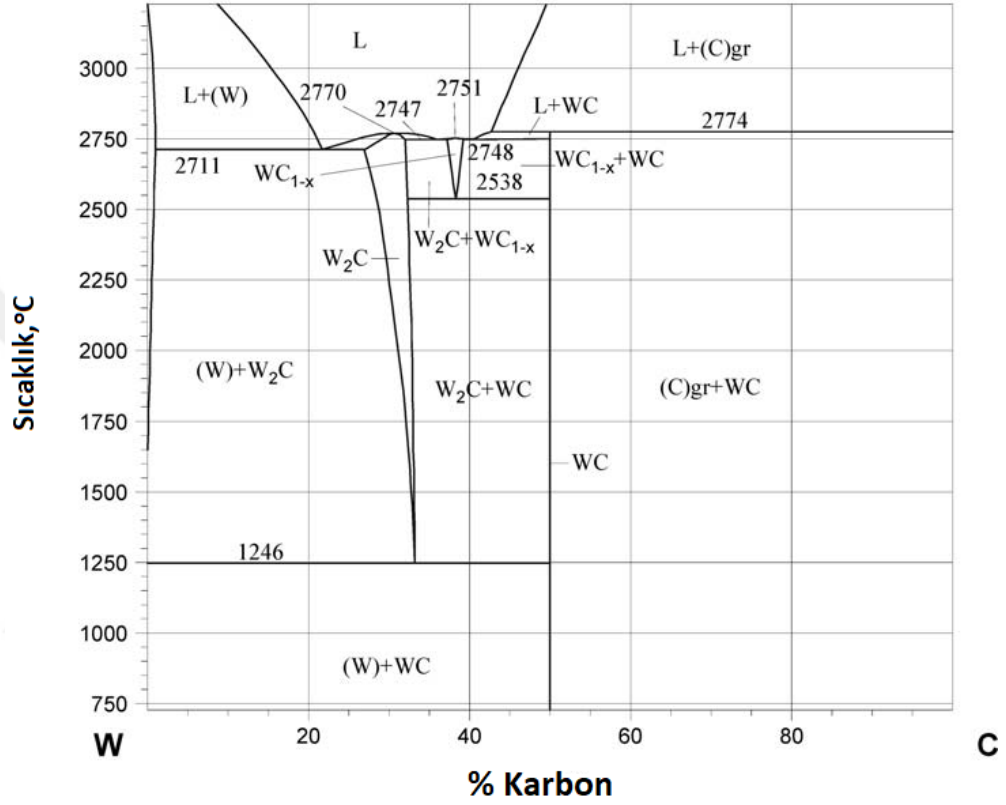
Tungsten karbür, “sert metal” grubunda yer alan, tungsten ve karbonun çeşitli oranlarda bir araya gelerek oluşturduğu kimyasal bir bileşiktir. Sahip olduğu yüksek sertlik ve mukavemet, düşük sürtünme katsayısı, yüksek oksidasyon direnci gibi özellikleri ile endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Çizelge 2.6’da tungsten karbür fazlarının fiziksel özellikleri verilmiştir (Lassner, 2000).

**Çizelge 2.6 :** Tungsten karbür fazlarının fiziksel özellikleri (Lassner, 2000).

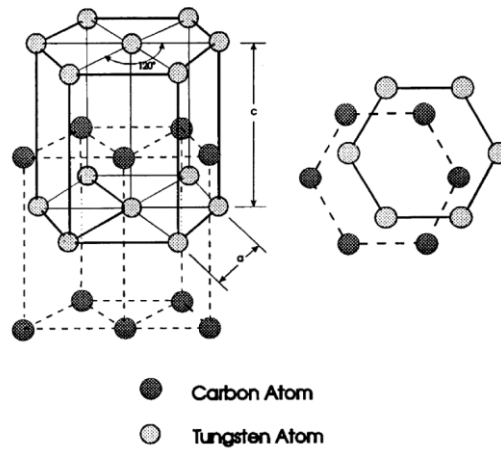
Özellik	Tungsten Karbür Fazları	
	WC	W <sub>2</sub> C
<b>Kristal Yapısı</b>	Hekzagonal	Hekzagonal
<b>Latis Parametresi</b>	a=0,2907 c=0,2837	a=0,30008 c=0,47357
<b>Mol Ağırlığı</b>	195,86 g/mol	379,71 g/mol
<b>Yoğunluk</b>	15,8 g/cm <sup>3</sup>	17,2 g/cm <sup>3</sup>
<b>Ergime Noktası</b>	2870 °C	2730 °C
<b>Spesifik Isı</b>	39,8 J/mol.K	-
<b>Isıl İletkenlik</b>	63 W/m.°C	-
<b>Isıl Genleşme</b>	a 5,2 x 10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> c 7,3 x 10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup>	a= 1,2 x 10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> c= 11,4 x 10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup>
<b>Elektriksel Direnç</b>	17-22 µΩ.cm	76-80 µΩ.cm
<b>Sertlik (Vickers)</b>	22 GPa	-
<b>Elastisite Modülü</b>	620-720 GPa	420 GPa

Tungsten ve karbona ait ikili faz diyagramı Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Bu diyagrama göre WC oluşumu çok dar bir aralıkta gerçekleşmektedir. Diyagramda gösterildiği üzere, tungstenin çeşitli kararlı fazları farklı W/C oranlarında oluşmaktadır. Bu fazlardan sadece hekzagonal yapıda olan δ fazı olan WC stokiyometrik orana sahiptir. Bu yapıya ait kristal yapının şematik olarak gösterimi Şekil 2.3’belirtilmiştir. Bu yapıda tungsten ve karbon atomları katmanlar şeklinde sıralanmışlardır. W<sub>2</sub>C

fazlarından ise  $\gamma$  fazı yüzey merkezli kübik,  $\beta$  fazı ise hegzagonal sıkı paket yapısındadır (Gubisch, 2005). Reaksiyon sırasında yeterli karbon miktarı bulunmadığında, ortamda serbest karbon fazlası kaldığında  $W_2C$  oluşumu gözlenmektedir. Her iki durumda da sinterlenmiş ürünün fiziksel özelliklerinde optimumun altında değerler elde edilmektedir. Örneğin  $W_2C$  varlığı, WC'nin balk haldeki tokluğunu düşürmektedir (Weimer, 1996).



Şekil 2.2 : W-C İkili Faz Diyagramı (Weimer, 1996)



Şekil 2.3 : Tungsten karbür bileşiğinin kristal yapısı (Pierson, 1996)

Tungsten karbür sahip olduğu yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci, kimyasallara karşı direnç ile endüstride birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Bunların en önemlisi kesici ve delici takımlardaki kullanımınıdır. Tungsten karbürün metalik bir bağlayıcı ile (çoğunlukla kobalt) birlikte sinterlenerek oluşturduğu yapıya “semente karbür” denir. Kesici ve delici takımlarda kullanılan tungsten karbür bileşikleri semente karbür yapısındadır. Ayrıca, CVD yöntemiyle TiC, TiN gibi malzemelerle kaplanarak bu fazın kullanım ömrünün artması sağlanabilmektedir. Kesici ve delici uçlar, kesme takımları, öğütücü bilye ve kaplar, tungsten karbürün en yaygın kullanıldığı ekipmanlardır (Pierson, 1996).

#### 2.4.1 Tungsten Karbürün Kimyasal Özellikleri

Tungsten karbür, 500 °C’ye kadar hava veya oksijen ortamında kararlı halde kalabilmektedir. Fakat bu sıcaklıktan sonrasında oksidasyon gerçekleşmeye başlamakta ve WO<sub>3</sub> oluşumu gözlenmektedir. Tungsten karbürün oksitlenme eğilimi, metalik tungstenden fazladır. Bunun nedeni oksitlenme sırasında oluşan CO<sub>2</sub>’nin koruyucu oksit filmini koparmasıdır. Tungsten karbürler florürlerle oda sıcaklığında patlama şeklinde şiddetli bir reaksiyon verirken klorürlerle ise 600-800 °C’ye kadar reaksiyona girmez. Tungsten karbürün su buharı, hidrojen ve oksijen ile verdiği reaksiyonlara ait termodinamik veriler Çizelge 2.7’de belirtilmiştir.

**Çizelge 2.7 :** Tungsten Karbürün su buharı, hidrojen ve oksijen ile yaptığı çeşitli reaksiyonlar ve bunlara ait termodinamik veriler (Kosolapova, 1971)

Reaksiyon	-ΔH <sub>298</sub>		-ΔS <sub>298</sub>		ΔC <sub>P,298</sub>	
	kJ/mol	kcal/mol	J/°C.mol	cal/°C.mol	J/°C.mol	cal/°C.mol
WC+4H <sub>2</sub> O =WO <sub>3</sub> +4H <sub>2</sub> +CO	-54,5	-13.00	-15,9	-3,8	62,0	14,8
WC+3H <sub>2</sub> O =WO <sub>3</sub> +CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	152,1	36.300	198,6	47,4	15,1	3,6
WC+H <sub>2</sub> O=W+CO+H <sub>2</sub>	-166,8	-39.80	-142,0	-33,9	19,3	4,6
WC+2O <sub>2</sub> =WO <sub>3</sub> +CO	914,2	218.20	161,7	38,6	21,8	5,2
WC+2H <sub>2</sub> =W+CH <sub>4</sub>	39,8	9.500	72,9	17,4	-27,6	-6,6

#### 2.4.2 Tungsten Karbürün Mekanik Özellikleri

Tungsten karbür, mekanik özellikler açısından birçok malzemeden üstün özelliklere sahiptir. Sahip olduğu hekzagonal kristal yapısı nedeniyle mikrosertlik değerleri anizotropik özellik göstermektedir. Takashi ve Freise (2015)’in çalışmasına göre

hekzagonal tek kristal yapıdaki tungsten karbürün Vickers mikrosertlik değerleri, temel düzlemde (0001)  $2100 \pm 40 \text{ kg/mm}^2$  iken, (1T00) düzleminde  $1080 \pm 50 \text{ kg/mm}^2$  ve (1T00) düzleminde  $1060 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$  olarak belirtilmiştir (Takahashi, 2015). Sertlikte görülen bu anizotropi durumu,  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam etmektedir.  $400^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde ise en sert karbür bileşiği tungsten karbür olup  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar bu sertlik durumunu korumaktadır (Pierson, 1996). Çok kristalli WC yapısında ise, Hall-Petch denkleminde uygun olarak azalan tane boyutuyla sertliğin arttığı gözlenmektedir. İnce taneli tungsten karbür için Vickers mikrosertlik değeri (HV30)  $2400\text{-}2800 \text{ kg/mm}^2$  arasında değişiklik göstermektedir (Pierson, 1996).

Tungsten karbür bileşiği yüksek plastiklik özelliği göstermektedir. Bu özelliği, sert metallerin karbürlerinde bulunan sert bileşen, yani metal için çok büyük öneme sahiptir. Tungsten karbürün elastisite modülünün diğer karbürler ile kıyaslaması Çizelge 2.8'de belirtilmiştir. Buna göre, tungsten karbür, tüm karbürler içinde en yüksek elastisite modülü değerine sahiptir ( $720 \text{ GPa}$ ).

**Çizelge 2.8 :** Tungsten karbür ve diğer karbürlerle ait elastisite modülü, kayma modülü ve sertlik değerleri (Pierson, 1996)

Bileşik	Elastisite Modülü (GPa)	Kayma Modülü (GPa)	Vickers Sertliği (GPa)
ZrC	440	172	25,9
VC	430	-	27,2
B <sub>4</sub> C	448	-	34,3
TiC	510	186	35
HfC	510	193	26,1
NbC	580	214	19,6
WC (0001 düzleminde)	720	298	22

## 2.5 Tungsten Karbürün Endüstriyel Üretimi

Teknik kalite WC üretiminde en çok kullanılan yöntem tungsten tozunun grafit veya diğer karbon içeren bileşiklerle direkt karbürizasyonudur. Bu yöntemde karbon kaynağı olarak karbon siyahı, grafit veya CVD ile üretilmiş olan karbon tabakaları kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda ise bazı tungsten karbür fazları ile bu karbürizasyon gerçekleştirilebilir. Literatürde proses sıcaklığı, uygulanan işleme göre değişiklik göstermektedir. Endüstriyel üretimde elemental tungstenin karbürizasyonu tungstenin tane boyutuna bağlı olarak  $1050\text{-}2100 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında

gerçekleşmektedir. 1550 °C'de, tek kristal yapıdaki teller için ise 1900 °C'de başlamaktadır (Lassner, 1999).

Karbürizasyonda tungsten tozunun boyutu belirleyici rol oynamaktadır. Küçük tane boyutlu partiküller daha hızlı karbürizasyona uğramaktadır. Fakat karbürizasyon süresini büyük tane boyutlu partiküller belirler. Ayrıca artan tungsten tane boyutuyla karbürizasyonun tamamlanması için gereken sıcaklık da artmaktadır. Ayrıca, karbon kaynağı olarak kullanılan tozların tane boyutu, kimyasal reaktifliği ve saflığı da karbürizasyon prosesini etkiler. Grafitte bulunabilecek olan empüriteler (alkali metaller, kükürt, magnezyum vb.) proses üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Fakat karbon siyahı içinde bulunan hidrojen bunların aksine karbürizasyonun açık fırınlarda herhangi bir koruyucu atmosfere ihtiyaç duyulmadan yapılmasını sağlar.

Endüstriyel karbürizasyon işleminde tungstenin karbürizasyonu, hidrojen veya hidrojen içeren gaz karışımlarının bulunduğu ortamlarda yapılmaktadır. Hidrojen, tungsten-karbon karışımında katı halde bulunan karbon ile reaksiyona girerek metan (<1600 °C) veya asetilen (>1600 °C) açığa çıkararak karbonun karışım içinde daha iyi yayılmasına yardımcı olur. Vakum altında, hidrojen veya helyum atmosferinde yapılan karbürizasyon prosesleri ise çoğu zaman yavaş ilerlemekte ve tamamlanmadan kalmaktadır. Bu yöntemlerde karbonun taşınması sadece yüzey difüzyonu ile mümkün olduğundan uzak noktalara taşınması oldukça uzun zaman almaktadır. Karbürizasyonun başlangıcında, yüksek karbon miktarının sağlanması nedeniyle yüzeyde öncelikle WC film tabakası oluşmaya başlar. Bu filmde içeri doğru karbon yayılması ise difüzyon sayesinde meydana gelir.

Tungsten karbür üretimi için tungsten tozunun tane boyutu mikron altı boyutlardan 100µm'a kadar değişmektedir. Prosesin sıcaklık ve zaman değişkenleri tane boyutuna özel olarak ayarlanmaktadır. Tane boyutu 2 µm'a kadar olan tozlar, 1400 °C ve 1-2 saatlik sürelerde karbürizasyon işlemine tabi tutulur. Boyutu daha kaba olan (10µm'a kadar) tozlar ise 1600-1700 °C, 20µm üstü kaba tozlar ise 1800 -2000 °C sıcaklık aralığında işlem görmektedir (Toth, 1971).

## **2.6 Tungsten Borür ve Özellikleri**

Tungsten borürler, sahip oldukları yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, kimyasal inertlik, iyi aşınma ve korozyon direnci ile

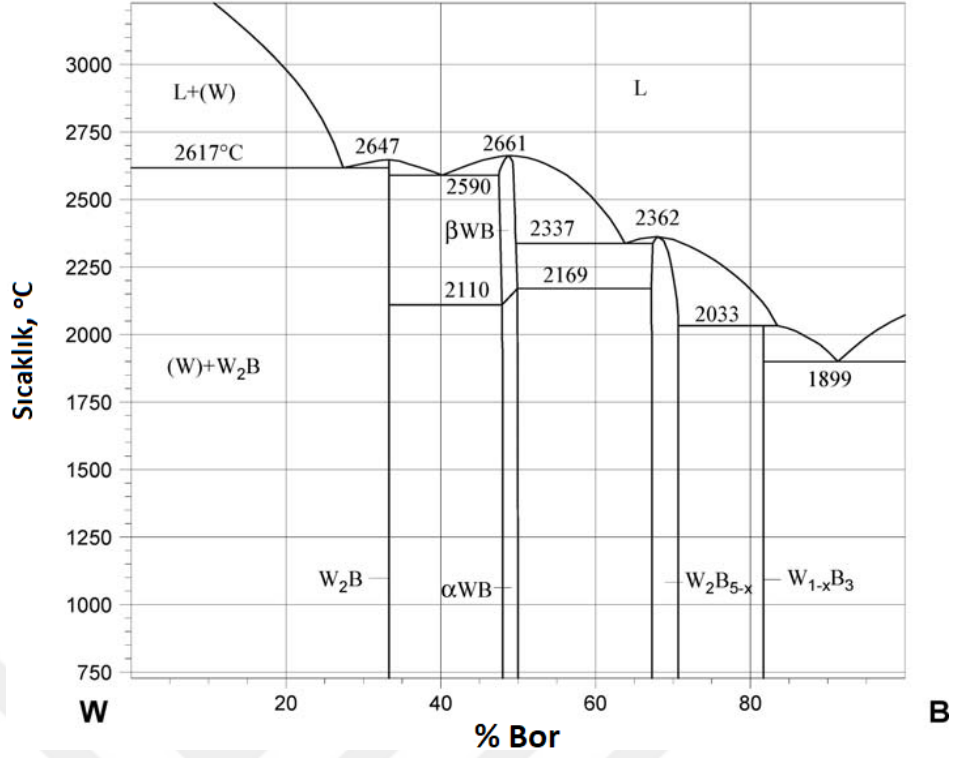
geçiş metallerinin hafif elementler ile yaptığı bileşikler arasında özel bir ilgi görmektedir. Tungsten-bor ikili sisteminde farklı stokimetrilere sahip tungsten borür bileşiklerinin oluştuğu görülmektedir. Bu bileşikler içerisinde WB, W<sub>2</sub>B, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> gibi fazlar öne çıkmaktadır. Bu fazlardan W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> bazı karbür bileşikleri (WC, B<sub>4</sub>C benzeri) için takviye malzemesi olarak kullanılırken WB, süper iletkenlik özelliklerini arttırması sebebiyle MgB<sub>2</sub> için katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Nasiri-Tabrizi, 2014). Tungsten Borür fazlarına ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.9'da belirtilmiştir.

**Çizelge 2.9 : Tungsten Borür Fazları ve Özellikleri (Lassner, 2000)**

Özellik	Tungsten Borür Fazı			
	W <sub>2</sub> B	WB		W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
		$\alpha$	$\beta$	
<b>Kristal Yapısı</b>	Tetragonal	Tetragonal	Orthorombik	Hekzagonal
<b>Latis Parametreleri (nm)</b>	a=0,5564 c=0,4735	a=0,3101 c=1,691	a=0,3124 b=0,84 c=0,306	a=0,2982 c=1,381
<b>Mol Ağırlığı (g/mol)</b>	378,491	194,651	194,651	400,113
<b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>	16,72	16	16	13,1
<b>Ergime Noktası (°C)</b>	2670-2780	-	2665-2920	2200-2980
<b>Dönüşüm Entalpisi (298 K'de) (kJ/mol)</b>	65,3	63	54,5	192,5
<b>Kararlılık Alanı (%B)</b>	Sınırlı	49-51,5	48-52	68-69,3
<b>Elektriksel Direnç</b>	-	-	25 $\mu\Omega$ .cm	19 $\mu\Omega$ .cm
<b>Sertlik (Vickers) (kg.mm<sup>-2</sup>)</b>	2350	-	2600	2700
<b>Elastisite Modülü (GPa)</b>	-	-	608	755

Tungsten- bor ikili faz diyagramı Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Bu faz diyagramına göre tungsten borürün temel olarak WB, W<sub>2</sub>B, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> ve W<sub>1-x</sub>B<sub>3</sub> olmak üzere 4 ana fazı bulunmaktadır. Samsonov (1957), diyagramdaki tungsten borür fazlarının homojenlik sınırları hakkında çalışmalar yapmıştır. Buna göre, W<sub>2</sub>B fazı oldukça dar bir kararlılık alanına sahiptir. Diğer yandan  $\alpha$ -WB için kararlılık alanı bor yüzdesince %44,5-55 iken, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> fazı için %66,7-75 arasındadır. Bunların yanında, faz diyagramında WB fazının iki farklı allotropik yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bunlar düşük sıcaklık fazı olan  $\beta$ -WB fazı ile yüksek sıcaklıkta görülen  $\alpha$ -WB fazlarıdır (Portnoi, 1967).





Şekil 2.4 : Tungsten-Bor Faz Diyagramı (Rogl, 2009)

Tungsten borürün oluşumunu ilk olarak Samsonov (1957) tarafından 1900°C’de metal fazının latis parametresindeki meydana gelen azalma ve mikrosertlikteki artış ile fark edilmiştir. W<sub>2</sub>B, WB ve W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> fazlarının kristal yapıları ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bu üç fazdan W<sub>2</sub>B için tek fazlı bölge oldukça dar iken WB ve W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> için aynı durum söz konusu değildir. WB fazının 1850 °C ve üzerindeki modifikasyonu W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> oluşumu şeklinde gerçekleşmektedir. Ergime noktasına yakın bölgede ise bu yapı Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> bileşiğine benzer olarak WB<sub>2</sub> fazını oluşturmaktadır (Aronsson, 2013).

WB fazı, kendisine benzer bir yapı gösteren molibden borür fazlarına göre kimyasallara karşı daha yüksek kararlılık göstermektedir. Özellikle oda sıcaklığında nitrik asit ve sülfirik aside karşı dirençlidir. Ayrıca ergimiş tuzlar içindeki çözünürlüğü düşüktür. Fakat ergimiş nitratlarda oldukça hızlı reaksiyon vermektedir (Aronsson, 2013).

Ulaşılabilir literatürde tungsten borürün endüstriyel olarak üretimine dair detaylı bilgilere rastlanmamıştır. Ancak yapılan çalışmalarda görülmüştür ki, katı hal sentezleme yöntemleri olan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), mekanokimyasal sentez, direkt borüleme yöntemleri ile tungsten borür fazlarının üretimi mümkündür.

### 3. MEKANİK ALAŞIMLAMA VE MEKANOKİMYASAL SENTEZ

#### 3.1 Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama işlemi, iki ya da daha fazla hammadde tozunun karışma, soğuk kaynaklanma, kopma ve tekrar kaynaklanma aşamalarını içeren bir yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesidir. Mekanik alaşımlama, ikincil fazların olduça homojen şekilde dağılmasını sağlayan ve stabil veya yarı stabil fazların çok ince yapılı olarak elde edilebildiği bir katı hal yöntemidir. Mekanik alaşımlama sırasında, her bilye-bilye çarpışmasında partiküller iki bilye arasında ezilir ve çarpmanın etkisiyle atomik olarak yeni, temiz ve aktif yüzeyler açığa çıkar (Soni, 2000). Oluşan bu yüzeyler birbirlerine temas ettiklerinde kaynaklanarak bir araya gelirler. Kaynaklanan partiküller sürekli olarak kopma ve tekrar kaynaklanma işlemlerine maruz kalır. Oluşan yüzeylerin oksitlenmeye yatkın olmaları sebebiyle mekanik alaşımlama işlemi inert atmosfer veya vakum ortamında gerçekleştirilir. Kaynaklanma işleminin doğru şekilde gerçekleşmesi için öğütücü elemanlarının kritik enerji seviyesine ulaşması gerekir. Ayrıca, yapı içinde bağlayıcı görevi görececek, dövülebilir bir bileşen de bulunmalıdır. Diğer bileşenler ise sünek veya gevrek metalleri, intermetalikleri veya metal olmayan bileşenleri (karbon, oksitler, nitrürler vb.) içerebilirler. Bu nedenle, özellikle yüksek ergime noktasına sahip metallerin soğuk kaynağının yapılabilmesi öğütme ortamının kuru olmasını zorunlu kılmaktadır.

Mekanik alaşımlamayı etkileyen faktörler şöyledir (Soni, 2000);

- **Bilyelerin sahip olduğu enerji**, özellikle mekanik alaşımlama ile elde edilen yapıyı ve oluşan yapının mikrosertliğini doğrudan etkilemektedir. Ayrıca, artan öğütme enerjilerinde kristalizasyon derecesi artarken düşük öğütme enerjilerinde daha amorf yapılar elde edilmektedir.
- **Bilye çapı**, üretilen toz malzemenin morfolojisini, rekristalizasyon sıcaklığını ve entalpisini etkilemektedir. Kaynaklanma/kopma işlemlerinde aynı boyutlardaki bilyaların kullanımından ziyade değişik boyutlarda bilyaların kullanımı tercih edilebilmektedir.

- **Bilye-Toz oranı**, mekanik alaşımlama işlemi için önemli parametrelerden biridir. Bilye:toz oranı arttıkça tozların hareket kabiliyeti azalırken düşük oranlarda bilyelerin çarpışma frekansı düşüktür. Artan bilye:toz oranı ile toplam etki frekansı ile saniyede tüketilen toplam enerji artarken çarpışma başına düşen ortalama etki enerjisi azalmaktadır.
- **Öğütme hızı**, mikroyapıyı etkileyen bir parametredir. Özellikle düşük öğütme hızlarında çok uzun öğütme sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır ve bu hızlarda yetersiz kinetik enerji iletiminden dolayı homojen olmayan bir alaşım yapısı elde edilebilmektedir. Diğer yandan, optimum öğütme hızının üzerine çıktığında ise yapı içerisinde yeterli dönüşümler meydana gelemez ve tozlara difüzyon için yeterli süre verilmediğinden alaşımlamanın verimi düşüktür. Ayrıca, fazla hızlı öğütme, aşırı ısınmalara ve bilyelerin fazla aşınarak istenmeyen ürünler oluşturmasına sebep olabilir.

### 3.2 Mekanokimyasal Sentez

Mekanokimya, kimyasal tepkimelerin hidrostatik olmayan mekanik gerilmelerle aktive edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu mekanik kuvvetlerin katı fazlara uygulanması ile başlar ve bu kuvvetler neticesinde malzemede meydana gelen deformasyonlar ile tamamlanır. Mekanokimyasal üretim, yüksek enerjili bilyeli öğütme sırasında partiküllerin birbiriyle çarpışması ile sürekli tekrar eden deformasyon, kırılma ve soğuk kaynaklanma olaylarının tamamını kapsar. Mekanokimyasal prosesler, kimyasal tepkimeleri başlatmak amacıyla mekanik enerjiyi kullanır. Bunun yanında tane boyutunu küçültmek ve yapısal değişiklikleri sağlamak amacıyla bu kuvvetler kullanılır. Partiküllerin bozunma mekanizması, partikül boyutuna ve öğütmeye tabi tutulan partiküllerin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde, periyodik olarak uygulanan yüklerin etkisiyle kristal bağların kırılmasıyla, toz partikülleri denge dışı bir durumda bir araya getirilirler. Diğer denge dışı prosesler ile kıyaslandığında, mekanokimyasal proses, hızlı katılaşmadan daha hızlı şekilde dengeden ayrılma göstermektedir. Çeşitli proseslerdeki denge dışına çıkış enerjilerinin karşılaştırılması Çizelge 3.1’de verilmiştir (Sopicka-Lizer, 2010).

**Çizelge 3.1** : Çeşitli proseslerde denge dışına çıkış enerji miktarları (Sopicka-Lizer, 2010)

<b>Proses</b>	<b>Denge Dışına Çıkmak İçin Gerekli Enerji (kJ/NA)</b>
Katı Halde Su Verme	16
Hızlı Soğutma (Sıvı halden soğutma)	24
Buhardan Yoğunlaştırma	160
Mekanik Soğuk İşlem	11
Mekanik Alaşımlama	30

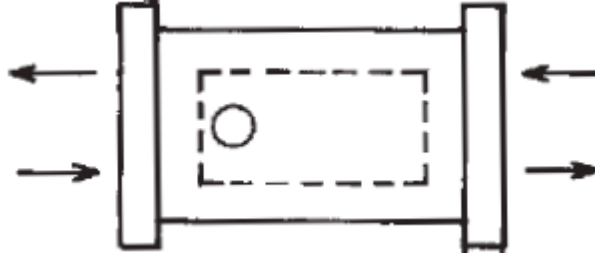
Mekanik olarak aktive edilmiş tozların kendine has bir özelliği de azalan partikül boyutuyla ve sürekli tekrarlanan partikül kopması ve kaynaklanması durumuyla beraber meydana getirdikleri çok sayıda reaksiyon çiftleridir. Bunun yanında reaksiyon ürünleri, normal kimyasal reaktörlerde olduğu gibi giren reaktanlar ile ayrılmamaktadır. Reaksiyona giren tozlar arasındaki difüzyon bariyerinin eksikliği ve meydana gelen hataların hızlı difüzyon yolları oluşturması ile hız kontrollü proseslerdeki difüzyon problemi de ortadan kalkmış olur.

Mekanokimyasal yöntemin ileri malzemelerin üretiminde kullanılmaya başlanması, üretilen malzemelerin başka üretim yöntemleri ile sağlanamayacak kendine özgü özellikler kazanmasını sağlayacaktır. Üretilen malzemeler şu avantajlara sahiptir;

- Artan tane sınırı alanı ve kristal kafesinde birikmiş olan yüksek enerji sebebiyle sonuç ürünlerinde son derece yüksek reaktivite gözlenir
- Büyüyen kristal hücrelerin mekanokimyasal yöntemle düzensizleştirilmesi ile kristalin tanelerde nanometre seviyesinde boyut küçülmesi ya da yapıda amorf dönüşüm görülür.
- Asıl katı çözelti ve amorf faz arasındaki yarı kararlı denge durumu sebebiyle katı çözeltinin sınırları genişletilmiş olur
- Oluşturulan reaksiyon çiftlerinin oluşturulması ve sürekli kırılan difüzyon bariyerleri sayesinde herhangi bir çözücüye gerek duymadan oda sıcaklığında çeşitli katı bileşiklerin üretilmesi sağlanabilir.

SPEX titreşimli değirmen, titreşimli bilyeli değirmenlerin kullanımı ilk olarak Kuhn ve arkadaşlarının (1980) etkisiyle başlamıştır. Titreşimli değirmenler uzun bir tüp şeklindeki öğütücü hazne ile içinde bulunan bilyeler ve toz malzemeden oluşmaktadır. Değirmen, şarj edilen malzemeyi üç eksenle çalkalayarak bir ∞ eskeni boyunca

öğütmeyi sağlar. Spex tipi öğütücünün şematik gösterimi Şekil 3.1’de belirtilmiştir. Bu tip öğütücülerde tozlar üzerinde etkili olan kuvvetler; öğütme hızının, uygulanan titreşim genliğinin ve öğütme araçlarının bir fonksiyonu olarak tanımlanırlar. Yüksek enerjili öğütme kuvvetleri, yüksek frekans ve yüksek genlik ile elde edilmektedir. Bu tür öğütücüler genellikle 200 Hz frekans ve yaklaşık 12 mm genlikte çalışmaktadır (Soni, 2000).



**Şekil 3.1** : Spex Tipi Öğütücü (Soni, 2000).

Titreşimli öğütücülerde öğütmenin en fazla olduğu bölge öğütücü haznenin duvarları olup en az gerçekleştiği bölge haznenin merkezi olarak belirtilmektedir. Bunun nedeni merkezden duvarlara doğru gidildikçe öğütücü bilyelerin hareket kabiliyetlerinin artmasıdır. Bu öğütücüler daha yüksek etki kuvvetlerine, frekansa ve hızlanmaya sahip oldukları için daha küçük çaplı bilyalar kullanılır.

## 4. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

### 4.1 Tungsten Karbür Üretimi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Medeiros ve diğ. (2001) yaptığı çalışmada gaz-katı reaksiyonu ile düşük sıcaklıkta tungsten karbür üretimini sağlamışlardır. Kullandıkları yöntemde tungsten ve karbon siyahının karışımı ısıtılarak kontrollü bir difüzyon ile reaksiyona girmesi ve faz dönüşümlerinin gerçekleşmesi amaçlanmıştır. Buna göre, tungsten kaynağı olarak amonyum paratungstat (APT) ve tungsten mavi oksit (TMO) kullanılmıştır. TBO, APT'nin öğütüldükten sonra iki saat boyunca N<sub>2</sub> atmosferinde 600 °C'ye ısıtılması ile elde edilmiştir. Bu yöntemde karbon kaynağı olarak CH<sub>4</sub> (99,95% saflıkta) ve redükleyici olarak H<sub>2</sub> (99,9995% saflıkta) kullanılmıştır. Karbürizasyon işlemi yatay, sabit bir alümina yatağa, 3g APT veya TMO şarjıyla başlatılır. Isıtma hızı 5 °C/dak, proses sıcaklığı APT için 850 °C, TMO için 820 °C olarak seçilmiştir. Katı içine verilen homojen CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> gaz karışımının akış hızı 20 l/s olarak belirlenmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde APT, TMO ve bunların karbürizasyon ürünleri XRD analizine tabi tutulmuştur. APT'nin nasıl bozunduğunu belirlemek amacıyla argon atmosferinde TG/DTA analizi yapılmıştır. Ayrıca son ürünlerin SEM ve partikül boyutu analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak düşük sıcaklıklarda APT ve TMO'dan tungsten karbür üretimi sağlanmıştır. Kuru ortamda APT ve TMO'nun redüksiyonu ile elde edilen üründe tane boyutu, hammadde ile paralellik gösterirken nemli atmosferde tungsten tanelerinin büyüdüğü ve şekil değiştirdiği gözlenmiştir. Bu durum, redüksiyonun düşük nem miktarında gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca APT ve TMO'dan elde edilen WC tanelerinde küçük farklılıklar olduğu bildirilmiştir. APT'nin redüksiyonu yoluyla elde edilen WC taneleri daha reaktif ve kırılığandır (Medeiros, 2001).

Ma ve diğ. (2010), mekanik olarak aktifleştirilmiş tungsten oksit ve grafit tozlarından direkt katı hal sentezi yöntemi ile WC nanopartiküllerinin üretimini incelemişlerdir. Katı hal karbotermik redüksiyon uygulanan bu yöntemde mekanik olarak aktifleştirilmiş WO<sub>3</sub> ve grafit tozlarının 1215°C'de vakum altında kalsine edilerek

nano boyutta WC partiküllerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Hammadde olarak %99,9 saflıkta  $WO_3$  ve %99 saflıkta grafit tozu stokiyometrik oranlarda karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım hava ortamında QM-1SP4 model bilyalı öğütücüye şarj edilmiş ve 10:1 bilya:toz oranında semente karbür bilye ilave edilmiştir. Öğütme işlemi 10 sa boyunca 350 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Öğütmenin ardından elde edilen tozlar seramik kayıkçıklarda 15 Pa vakum altında 741 ve 1215°C'ye 10°C/dak hızla ısıtılmış ve 1 saat bekletilmiştir. Çalışmalar sonucunda 10 sa öğütmenin 1215 °C'de WC oluşumu için zorunlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca diğer konvensiyonel üretim yöntemleri ile kıyaslandığında bu yöntemde kullanılan mekanik aktivasyonun başlangıç tozlarının homojenizasyonuna, spesifik yüzey alanı artışına ve WC üretimini kolaylaştırıcı olarak, diğer bileşiklerin meydana gelmesi için gerekli difüzyon yollarının azaltılmasına yardımcı olduğu saptanmıştır (Ma, 2010).

Singh ve diğ. (2013), şelit cevherinden, nanokristalin WC direkt sentezi üzerine çalışmışlardır. Bu yöntemde şelit cevheri öğütülerek stokiyometrik üstü miktarda aktif kömür ile karıştırılmış, ardından 1025°C'de şelitin redüksiyonu/karbürizasyonu tamamlanarak tek fazlı nanokristalin WC üretimi sağlanmıştır. Bu yöntemde kullanılan Şelitin başlıca Fe (%1,5-3),  $SiO_2$  (%0,7-1,2), Na (%0,5) gibi empüritelere sahip olduğu belirtilmiştir. Şelitin tane boyutu 100-400  $\mu m$  arasında değişiklik göstermektedir. Bu şelit cevheri, tane boyutunu küçültmek amacıyla 40 sa boyunca bilye:toz oranı 10:1 olacak şekilde öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülen şelit ve aktif kömür, ağırlıkça 1:2 oranında karıştırılarak 250 ml hacimdeki tungsten karbür kaplarda Retsch PM 100 model değirmende 50 ve 100 sa boyunca 50:1 bilya:toz oranında olacak şekilde hava ortamında öğütülmüştür. Öğütmenin ardından elde edilen tozlar 10 t basınç altında 15 mm çaplı peletler haline getirilmişlerdir. Ardından peletler, tüp fırında değişik sıcaklıklarda Ar gazı atmosferinde kalsine edilmişlerdir. Devamında ise elde edilen tozlar, CaO, MgO gibi empüritelerin giderilmesi amacıyla seyreltik HCl çözeltisi ile (1:1) yıkanmış ve  $SiO_2$ 'nin kalıntılarını gidermek 0,25M NaOH çözeltisi ile yıkanarak WC partikülleri elde edilmiştir. Şelit cevherinin sahip olduğu empüritelerin, bu yöntemde oluşan WC için tane büyütücü inhibitörler olduğu düşünülmektedir. Bu empüriteler daha sonraki aşamalarda liç işlemi ile giderilmektedir (Singh, 2013a).

Yine Singh ve diğ. (2013), şelit cevherinden tek adımda tungsten karbür nanopartiküllerin sentezi konusunda çalışmalar yapmışlardır. Bu yöntemde aktif

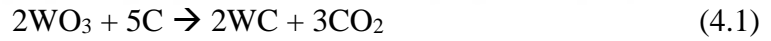
kömür ve şelit kullanılarak argon atmosferinde, 1025 °C’de katı hal reaksiyonu yardımıyla WC nanopartiküllerinin üretimi sağlanmıştır. Prosesin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi amacıyla yeni bir metot başarılı şekilde uygulanmıştır. Kullanılan hammaddeler, bir önceki çalışmalar ile aynı kimyasal özelliklere sahiptir (Singh & Pandey, 2013a). Bu yöntemde şelit, aktif karbon ve magnezyum karışımından, otoklavda 800 °C’de nanokristalin WC üretimi gerçekleştirilmiştir. Şelit cevherinin tane boyutunu düşürmek amacıyla 50 sa boyunca öğütme yapılmış olup bilya:toz oranı 50:1 olarak belirlenmiştir. Aktif kömür ve magnezyum ise alındığı koşullarda kullanılmıştır. Proses 1 gr şelit, 2 gr aktif karbon ve 1 gr magnezyumun özel kalınlıkta üretilmiş 304 kalite paslanmaz çelik bir otoklavda 800 °C’lik bir fırında 5 °C/dak hızla 20 sa boyunca tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemdeki empüritelerin, üretilen WC partiküllerinin nano boyutta kalmasına yardımcı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, bu yöntemin diğer konvansiyonel üretim yöntemlerine göre daha çevre dostu bir yöntem olduğu belirtilmiştir (Singh, 2013b).

Dang ve diğ. (2018), WO<sub>2</sub>’nin CO ile redüksiyonu ve karbonizasyonu üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada tungsten kaynağı olarak WO<sub>2</sub>, kompozit yapmak amacıyla ise %6 Co tozu kullanılmıştır. TGA cihazı ile Ar atmosferinde redüksiyon sırasında meydana gelen ağırlık değişimleri gözlenmiştir. Reaksiyonun gerçekleşeceği fırın termal dengeyi bulduğunda Ar gazı kesilip ortama reaksiyon gazı (CO) verilerek ağırlık kaybı hesaplanmıştır. Yeterli reaksiyon süresinin ardından gaz tekrar Argon’a çevrilip oda sıcaklığına soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. İzotermal olmayan deneylerde ise CO öncelikle fırındaki havayı temizlemek için kullanılmış, ardından fırın oda sıcaklığından 1200 °C’ye 4, 6 ve 8 °C/dak ısıtma hızlarıyla ısıtılmıştır. Sisteme beslenen gazın akış hızı 60ml/dak olarak ayarlanmıştır. Balk yapılı ürünler tozların, 13 MPa basınç altında 1500 °C’de, 3 saat boyunca Ar atmosferinde sıcak preslenmesi ile elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında, XRD ve SEM analizleri uygulanmıştır. Ayrıca, BET analizi ile elde edilen tozların yüzey alanları 1.8965m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. WC-Co kompozitlerinin ise sertlikleri ise 1748.8 kgf/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Yapılan termodinamik analizler ve deneyler sonucunda düşük sıcaklıklarda WO<sub>2</sub>’nin CO ile redüksiyonu tek adımda, başarılı şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir. Değişen sıcaklıklarda ise WO<sub>2</sub> fazının önce W<sub>2</sub>C fazına, ardından WC’ye dönüştüğü belirtilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise tungsten oksit önce metalik tungstene ardından tungsten karbürün fazlarına dönüşmektedir. Artan



sıcaklıkla karbürizasyonun zorlaştığı ve değişen sıcaklık ile karbürizasyon sonucu oluşan WC fazının morfolojisinin oldukça değiştiği gözlenmiştir (Dang, 2018).

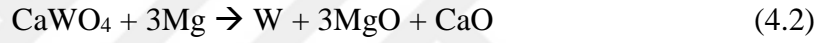
Stanciu ve diğ. (2016), tungsten trioksidin mekanik alaşımlama yöntemi ile direkt karbürizasyonu yoluyla WC üretimini araştırmışlardır. Mekanik alaşımlama yöntemi, ergime noktası çok yüksek olan alaşımların üretimine olanak sağlayan, oda sıcaklığına gerçekleştirilen bir yöntemdir. Bu çalışmada mekanik aktivasyon ile tungsten oksidin karbürizasyonu için gerekli olan 1300°C'den daha düşük sıcaklıklarda direkt karbürizasyon işlemi sağlanmıştır. Üretimde kullanılan hammaddeler 100 µm tane boyutunda tungsten oksit (% 99,98) ve 22 nm boyutunda karbon tozu (%99,9)'dur. Öğütme işlemi Fritsch Pulverisette 7 Premium Line model cihazda, 850 rpm hızda, 10:1 bilya:toz oranında öğütme gerçekleştirilmiştir. Kullanılan öğütücü hazne ve bilyeler tungsten karbürden üretilmiştir. Öğütme süreleri ve hızları 2 set olarak belirlenmiştir. Bunlardan birincisi düşük enerjili öğütme olup 48 saat, 600 rpm hızda yapılmış, ikincisi ise yüksek enerjili öğütme olup 30 saat, 800 rpm hızda uygulanmıştır. Her 3 saatte bir reaksiyon kinetiklerini hesaplamak amacıyla numune alınmıştır. Yapılan deneyler sonucunda reaksiyonların aşağıdaki eşitlik uyarınca gerçekleştiği belirlenmiştir;



XRD analizlerinden elde edilen verilere göre daha uzun çalışma hızı ve sıcaklıklarında prosesin daha verimli ilerlediği gözlenmiştir. Özellikle 30 sa, 800 rpm hızda yapılan deneylerde tungsten oksidin tamamen tungsten karbüre dönüştüğü ve tane boyutunun ortalama 15-40 nm aralığında olduğu saptanmıştır (Stanciu, 2016).

Mekanik alaşımlama yöntemi, şelit cevherinden direkt WC üretiminde de kullanılmıştır. Mehrabani ve diğ. (2019), şelit cevherinden mekanik olarak tetiklenen kendiliğinden ilerleyen reaksiyon (MSR) yöntemle Mg kullanarak WC üretimini sağlamıştır. Bu yöntemde sentetik şelit elde etmek amacıyla sodyum tungstat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve kimyasal su bağlı kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Her ikisi de 60°C'de ayrı beherlerde saf suda çözdürülüp, ardından kalsiyum klorürün sodyum tungstata sabit bir karıştırma hızında eklenmesiyle  $\text{CaWO}_4$ 'ün çöktürülmesi sağlanmıştır. Elde edilen  $\text{CaWO}_4$ , içerdiği NaCl giderilene kadar saf su ile yıkanmıştır. Ayrıca üretilen şelit, 5 sa boyunca 140 °C'de kurutularak reaksiyona girmeyen sodyum tungstat ve kalsiyum klorürün giderilmesi sağlanmıştır. Üretilen şelitin kristal yapısı

XRD ve Raman analizleri ile incelenmiştir. Öğütme prosesinde tozlar, 200 ml'lik sertleştirilmiş çelik öğütücü kaplara şarj edilmiştir. Bilye çapları 6, 8 ve 10 mm olarak seçilmiş ve bilye:toz oranı 30:1 olarak belirlenmiştir. Öğütme sırasında kullanılan toz miktarı 4,12 g'dır. Şelit-Magnezyum-Karbon sisteminin mekanik öğütülmesi sırasında sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla öğütücü kapların sıcaklıkları termokupullar yardımı ile ölçülmüş ve MATLAB programı ile analiz edilmiştir. Öğütme sırasında magnezyum ve karbon miktarlarının WC üretimine etkisi incelenmiştir. Buna göre, ilk çalışmada “CaWO<sub>4</sub>-xMg-(4-x)C”, ikinci çalışmada ise “CaWO<sub>4</sub>-3Mg-(1+y)C” karışımı incelenmiştir. Bu çalışmalarda, x: 0,5-1-1,5-2-2,5-2,9-3 değerlerinde, y:0-2,8 aralığında incelenmiştir. Prosesin termodinamik hesaplamaları FactSage 6.1 programı ile yapılmış ve prosesin iki adımdan oluştuğu belirlenmiştir. Buna göre, ilk adımda aşağıdaki reaksiyonlar ile şelit cevherinden metalik tungsten üretiminin meydana geldiği gözlenmiştir.



Oluşan metalik tungstenin ardından tungsten karbür oluşturmak üzere aşağıdaki reaksiyonlara uğradığı kabul edilmiştir:



Yapılan deneyler sonucunda, yüksek adyabatik sıcaklığa sahip olan numunelerde tungsten piklerinin, W<sub>2</sub>C piklerinden daha şiddetli olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, ekzotermik reaksiyon ile açığa çıkan ısının şelit cevherinin karbotermik redüksiyonunu tetiklediği gözlenmiştir. Fakat yapılan hesaplamalara göre şelitten WC üretimi için düşük sıcaklıklar ve yeterli miktarda C gerektiği belirtilmiştir. Bu nedenle, karbon ilavesi ile şelitten WC dönüşümü sağlanamamıştır. Karbon miktarının incelendiği ikinci adımda ise eksik karbon miktarında metalik tungstenden W<sub>2</sub>C üretildiği gözlenmiştir (Mehrabani, 2019).

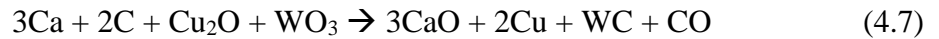
Şelitten tungsten karbür üretimi üzerine yapılan bir çalışma da Polini ve diğ. (2015) yapmış olduğu şelitten karbotermik redüksiyon yöntemiyle nanoyapıda tungsten karbür sentezi çalışmasıdır. Bu çalışmada, şelit grafit veya karbon siyahı farklı

oranlarda karıştırılmış ve 24 sa boyunca öğütülmüştür. Tungsten kaynağı olarak saf şelit kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak ise grafit ve doğal gazın termal yolla bozunmasıyla elde edilen karbon siyahı kullanılmıştır.  $\text{CaWO}_4:\text{C}$  oranı kütlece 75:25, 80:20 ve 85:15 olarak belirlenmiştir. Sonraki çalışmalarda ise %5,8 karbon fazlası kullanılarak deneyler yapıldığı belirtilmiştir. Öğütücü kaplar tungsten karbür, öğütücü bilyeler ise sert metallere ve öğütme hızı 300 rpm olarak seçilmiştir. Bilye:toz oranı 10:1 olarak belirlenmiştir. Hem grafit hem de karbon siyahı ile 24 saatlik deneyler yapılmıştır. Öğütme işleminden elde edilen tozlar, grafit krozeler içinde 1 saat boyunca Ar atmosferi altında 1100-1400°C sıcaklık aralığında tavlansmıştır. Ardından, 85:15 stokiyometrisindeki numuneye liç uygulanmıştır. Çalışmanın sonucunda şelit ile başlanan sistemde karbotermal redüksiyon sonucu elemental tungsten ve  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  oluştuğu gözlenmiştir.  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$ 'un redüksiyonu ile ise CaO, W ve  $\text{W}_2\text{C}$  oluştuğu belirtilmiştir. Karbon miktarının fazla tutulduğu deneylerde ise şelit, W ve  $\text{W}_2\text{C}$ 'nin termodinamik olarak stabil olmaması sebebiyle tamamen WC'ye dönüşmüştür. Termodinamik hesaplamalar, bu dönüşümün 700-750°C'de, CO kısmi basıncının  $10^{-2}$  atm'nin altında olduğunda gerçekleştiğini öngörmüştür. Fazla karbon kullanımının ısıtma sıcaklığını 50-100 °C azaltılmasına yardımcı olduğu gözlenmiştir. 1100-1200 °C'de tavlanan WC'nin nanoboyuta ulaştığı belirtilmiş ve bu yapının saflığına fazla karbon miktarının etkisinin çok düşük olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve fazla karbon miktarı ise tane boyutunu etkilemiştir. 1100 °C'de tane boyutu 40-50 nm, 1200 °C'de 50-60 nm, 1400 °C'ye çıkıldığında ise 90 nm olarak ölçülmüştür (Polini, 2015).

Hoseinpur ve diğ. (2013), mekanokimyasal yöntemle nano boyutta tungsten karbür tozu üretimi üzerine çalışmışlardır. Fakat bu çalışmalarında diğer çalışmalardan farklı olarak redükleyici olarak çinko kullanmışlardır. Uyguladıkları yöntemde tungsten kaynağı olarak  $\text{WO}_3$  (%99,9), redükleyici olarak Zn (%99,5) ve karbon kaynağı olarak grafit tozu (%99,5) kullanılmıştır. Tozların hazırlanması sırasında, çinkonun yüzey oksidasyonu nedeniyle %10 fazla Zn kullanılmıştır. Toz üretiminin ardından ise ZnO'nun giderilmesi amacıyla HCl (%37) ile asidik liç uygulanmıştır. Mekanik öğütme işlemi ise 125 cm<sup>3</sup>'lük paslanmaz çelik öğütücü kaplarda, paslanmaz çelik bilyeler ile (13 adet 10 mm çaplı ve 26 adet 12 mm çaplı), hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Öğütme hızı 300 rpm olarak belirlenmiş olup bilye:toz oranı 40:1 olarak seçilmiştir. Ardından reaksiyon yan ürünü ZnO'yu gidermek amacıyla %18'lik

HCl çözeltisinden 20 ml hazırlanarak 2 g numuneye 2 saat boyunca karıştırma yardımıyla liç uygulanmıştır. Ayrıca, WO<sub>3</sub>'ün nem tutma özelliğini ve reaksiyonlara etkisini incelemek amacıyla TGA analizi uygulanmıştır (10 °C/dak ısıtma hızı, hava atmosferi). Yapılan deneyler sonucunda 24 saatlik öğütme sonucunda WC fazlarının elde edildiği belirtilmiştir. Öğütme süresi 36 saate çıkarıldığında oluşan WC fazlarının XRD analizindeki yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Öğütme süresi 48 saate çıktığında ise belirleyici bir değişikliğin olmadığı belirtilmiştir. Bunun yanında, kimyasal su bağlı WO<sub>3</sub> fazının, 48 sa öğütmenin ardından stabil halde kalabildiği de belirtilmiştir. Ayrıca bu sistemde, diğer karbotermik WC üretim yöntemlerinde olduğu gibi istenmeyen W<sub>2</sub>C fazının da meydana gelmediği gözlenmiştir (Hoseinpur, 2013).

Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretimin bir başka örneği de Ebrahimi-Kahrzangi ve diğ. (2016) tarafından uygulanmıştır. Bu çalışmada, Ca-C-Cu<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> dörtlü sisteminden Cu-WC nanokompozit üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla termodinamik hesaplamalar kullanılarak reaksiyon mekanizmaları öngörülmüş ve faz dönüşümleri incelenmiştir. Öğütme prosesi gezegen tipi bilyeli öğütücüde, değişik zaman aralıklarında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Dönüş hızı 500 rpm olarak belirlenmiş olup öğütücü kap olarak sertleştirilmiş krom çeliği, bilye olarak ise sertleştirilmiş karbon çeliği kullanılmıştır. Bilya:toz oranı 20:1 olarak belirlenerek 7 g'lık şarjlar hazırlanmıştır. Oksidasyonu önlemek için çelik kabın içerisi yüksek saflıkta Ar gazı ile doludurulmuştur. Öğütme işleminin ardından, kalıntı Ca ve oluşan CaO bileşiğini gidermek amacıyla %15'lik HCl çözeltisi ile 30 dak boyunca liç işlemi uygulanmıştır. HSC Chemistry 6 programı ile yapılan termodinamik simülasyonlar göre meydana gelmesi beklenen reaksiyon;



şeklinde belirtilmiştir. Karbonun tek redükleyici olarak bulunduğu C-Cu<sub>2</sub>O, C- WO<sub>3</sub> ve C-Cu<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> sistemlerinde 40 sa öğütmenin sonunda dahi karbotermal redüksiyonun tamamen gerçekleşmediği gözlemiştir. Sadece Ca redükleyicinin bulunduğu Ca-Cu<sub>2</sub>O, Ca-WO<sub>3</sub> ve Ca-Cu<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> sistemlerde ise kalsiyotermik redüksiyonun tamamlandığı, CaO oluşumunu yanında Cu, W ve Cu/W meydana geldiği bildirilmiştir. Kalsiyum ve karbon bir arada bulunduğu ise 2 saatlik öğütme işleminin sonucunda Cu ve eksik karbon içeren W<sub>2</sub>C oluştuğu gözlenmiştir. 1 mol fazla karbon ilavesinde ise oluşan ısının yoğunluğu düşürülerek WC oluşumunun başladığı belirtilmiştir. Yapılan SEM analizine göre Cu-WC kompozit ürününün

göreceli olarak uniform dağılım gösterdiği belirlenmiştir (Ebrahimi-Kahrizsangi, 2016).

Literatürde tungsten karbür üretilen bir diğer yöntem ise kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. Teng ve diğ. (2013) tek adımda yüksek hidrofilik özelliğe sahip tungsten karbür film üretimini gerçekleştirmişlerdir. Sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme (HFCVD) yönteminin kullanıldığı bu çalışmada öncelikle tungsten filaman metan ve hidrojenin bir karışımı ile karbürizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından silisyum altlık, 10 dak boyunca aseton ile ultrasonik olarak temizlenerek kullanıma hazırlanmıştır. Silisyum altlık filamanın altına yerleştirildikten sonra hazne  $1 \times 10^{-3}$  Pa değerinde vakuma alınarak prosese hazırlanmıştır. Tungsten karbür film, 5 dak boyunca metan ve hidrojen gazlarının beslenmesi yardımıyla yüzeye kaplanmıştır. Metanın hacimce hidrojene oranı %1,5 olarak belirlenmiştir ve basınç 3000 Pa, akış hızı ise 200 SCCM olarak belirtilmiştir. Biriktirme işleminin ardından film, 1 saat boyunca  $H_2$  ortamında 1000 Pa basınç ve 100 SCCM gaz akışında işleme tabi tutulmuştur. Yüzey morfolojisi SEM analizi ile incelenmiş, kristal yapısı ve bileşenleri ise Raman analizi ile belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda tungsten karbür filmler elde edilmiş, fakat  $H_2$  nedeniyle yapıda  $WO_3$  oluşumu da gözlenmiştir (Zhang, 2013).

Chen ve diğ. (2014), metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) ve karbürizasyon yöntemlerini kullanarak nano boyutta WC tozları üretmişlerdir. Bu yöntemde püskürtmeli yatakta gerçekleşen MOCVD işleminin ardından  $CH_4/H_2$  ortamında karbürizasyon işleminin uygulanmasıyla WC üretimi söz konusudur. Başlangıçta tungsten heksakarbonilin ( $W(CO)_6$ ) pirolizi ile amorf  $WO_3$  tozları üretilmiş, ardından arafaz olan  $W_2C$ 'nin dönüşümü ile nano boyutta WC üretimi sağlanmıştır. Üretimin ilk aşamasında tungsten heksakarbonilin pirolizi gerçekleşir. Yüksek saflıktaki helyum (%99) ortamında gerçekleşen bu reaksiyonda heksakarbonilin buharlaşma sıcaklığı  $90^\circ C$  ve akış hızı 10ml/dak olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak,  $300^\circ C$ 'de 1 sa boyunca püskürtmeli yatakta piroliz gerçekleştirilmiştir. Ardından elde edilen ürün fırında sabit  $CH_4/H_2$  gaz akışı altında ( $CH_4:H_2$  1:9),  $700-900^\circ C$  sıcaklıkta tavlansmıştır. Fırın içindeki Ar akış hızı 50 ml/dak belirlenmiş ve metan ile hidrojen gazlarının fırına homojen dağılması sağlanmıştır. Fırına koyulan tüm numuneler 0-5 sa arasında tamamen karbürizasyona uğramıştır. Elde edilen WC tozlarına XRD ve XPS analizleri uygulanmıştır. Ayrıca TEM ve EDS-SAPD ile seçili

alanların analizleri yapılarak tungsten karbürün diğer fazları da belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda düşük karbürizasyon sıcaklıklarında (700 °C) sadece W<sub>2</sub>C fazının varlığı tespit edilmiştir. 750 °C'ye çıkıldığında ise WC ve W<sub>2</sub>C fazlarının beraber bulunduğu, 800 °C ve üzerinde ise bu sıcaklıklarda stabil bir faz olan WC fazının bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca, artan karbürizasyon sürelerinde de yapının W<sub>2</sub>C'den WC yönüne doğru değiştiği saptanmıştır (Chen, 2014).

Kim ve diğ. (2014), MOCVD yöntemine benzer olarak kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemini (CVC) kullanarak tungsten karbür tozları üretmişlerdir. Yüksek saflıkta ve çok küçük boyutlarda tozları (<30 nm) aglomere olmadan üretebilmeleri nedeniyle bu yöntemi tercih ettiklerini belirttikleri çalışmalarında Chen ve diğ. (2014) gibi tungsten karbonil kullanarak üretim yapmışlardır. Bu yöntemde WC üretmek amacıyla, katı W(CO)<sub>6</sub> içeren buharlaştırma ünitesine, taşıyıcı gaz olarak CO gazı 1200 sccm sabit akış hızıyla verilmiştir. W(CO)<sub>6</sub> için buharlaştırma sıcaklığı 120 °C olarak optimize edilmiştir. Meydana gelen buhar, ısınmış tüp fırından geçerek toplama odasına alınmıştır. Bu buhar, kompozisyonu bozularak reaksiyon ünitesinde tepkimeye girerek toplama odasında nano boyutta tozlar olarak toplanmıştır. Deney sıcaklığı 500-1000°C aralığında belirlenmiş ve üretim 1 atm hava, 1 atm argon ve 1x10<sup>-4</sup> atm vakum olmak üzere üç ayrı atmosferde gerçekleşmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen tungsten karbür fazının, kübik yapıdaki WC<sub>1-x</sub> olduğu belirtilmiştir ve bu fazın oluşmaya başladığı sıcaklık 800 °C olarak bildirilmiştir. Oluşan tozun tane boyutu artan sıcaklıkla beraber 53 nm'den 28 nm'e doğru değişiklik göstermiştir. Vakum atmosferinde ise tane boyutunun 4 nm'e kadar düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca 1000°C'de saf tungsten ve bunun kısmi karbürizasyonu sebebiyle saf W ve WC<sub>1-x</sub>'in beraber bulunduğu belirtilmiştir (Kim, 2004).

Nersisyan ve diğ. (2005), WC tozlarını üretmek amacıyla yanma sentezi yöntemini seçmişlerdir. Bu yöntemde, hazırlanan ince hammadde tozları bir enerji ile ateşlenerek, aşırı ekzotermik reaksiyon gereği yanma sentezi meydana gelmektedir. Fakat WC için bu yöntem direkt W-C karışımı ile yapılamamaktadır. Bunun sebebi bu sistemin dönüşüm entalpisinin ( $\Delta H = -9,69$  kcal/mol) düşük olmasıdır. Bu durumu ortadan kaldırmak amacıyla, tungsten mavi oksitten yanma sentezi yöntemiyle WC üretimi ve bu üretime sodyum tuzlarının ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Hammadde tozları, kuru halde havanda karıştırılarak paslanmaz çelik kalıplarda 3-5 cm çapında, 4-5 cm yükseklikte peletler hazırlanmıştır. Tüm deneyler, laboratuvar tipi basınçlı

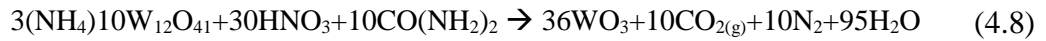
reaktörlerde yapılmıştır. Deney öncesinde reaktör argon hazı ile temizlenmiştir. Ardından reaktör yüksek basınçta (2,5 MPa) Ar gazı ile doldurularak Mg ve diğer sodyum tuzlarının buharlaşmasının önüne geçilmiştir. Yanma reaksiyonu nikel-krom filamanlar yardımı ile başlatılmıştır. Çalışma sonunda artan sodyum tuzu miktarı ile oluşan yapı WC olarak görülmüştür. Sodyum tuzlarının kullanılmadığı deneylerde ise W, WC ve W<sub>2</sub>C'nin yapıda beraber bulunduğu belirtilmiştir. Oluşan ürünün tane boyutu 0,2-3 µm arasında değişmektedir (Nersisyan, 2005).

Yanma sentezinin farklı bir şekli ise Jiang ve diğ. (2004) tarafından uygulanmıştır. Bu yöntemde, tungsten ve karbon arasında WC üretmek amacıyla gerçekleşen kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi reaksiyonları elektrik alan kullanarak sağlanmıştır. WC üretiminde için gerekli reaksiyonların gerçekleşmesi için 1V.cm<sup>-1</sup> değerinde bir elektrik alan kullanılmıştır. Bu manyetik alanın kullanılmasının sebebi, WC ve W<sub>2</sub>C fazlarını SHS yöntemi ile üretimi için gerekli adyabatik sıcaklıkların (WC için 1127 °C, W<sub>2</sub>C için 673 °C), SHS prosesinin gerçekleşmesi için gerekli olan adyabatik sıcaklıktan (T<sub>ad</sub>=1527 °C) oldukça düşük olmasıdır. WC tozlarının üretimi için iki tür tungsten tozu (%99,99) karbon kaynağı olarak aktif karbon tozu (%99,9) seçilerek kuru halde alümina bilyalı değirmende karıştırılmışlardır. Elde edilen karışım, 200-500MPa basınç ile soğuk preslenerek tetragonal peletler haline getirilmiştir. Sentezin gerçekleşmesi için gerekli voltajın verildiği grafit elektrotlar yaylar yardımıyla numuneler ile tam temas sağlayacak şekilde yerleştirilmişlerdir. Tüm reaksiyonlar basınçlı paslanmaz çelik bir kaptan, argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında yüzeydeki sıcaklık dağılımını görüntülemek amacıyla optik pirometre kullanılmıştır. Deneyler sonucunda uygulanan elektrik alanının değeri arttıkça yanma sıcaklığının da arttığı gözlenmiştir. Maksimum ilerleme hızı ve yanma sıcaklığı normalize edilmiş elektrik alan ve yoğunlukta elde edilmiştir. Ayrıca, elektrik alan aktive edildiği anda W ve C arasındaki reaksiyonun başladığı, önce W<sub>2</sub>C, ardından ise WC dönüşümünün meydana geldiği belirtilmiştir (Jiang, 2004).

Kirakosyan ve diğ. (2008) yanma sentezi yöntemini kullanarak tungsten karbür-karbon nanomalzemelerini üretmeyi hedeflemişlerdir. Bu yöntemde tungsten karbür fazlarının (WC ve W<sub>2</sub>C) insitu yöntemle tungsten oksit ve karbon siyahı kullanarak iki yolla üretimi amaçlanmıştır. Birinci yöntemde, amonyum tungstat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) tungsten oksit kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla yüksek saflıktaki 20 g

amonyum tungstat, 500 ml deiyonize suda çözülmüş ve 16 g karbon siyahı ilave edilmiştir. Üretilen her pulp toplanıp manyetik karıştırıcı sabitlenmiş olan bir kurutucuda 1 sa boyunca 120°C’de kurutulmuştur. Amonyum tungstatın dekompozisyonu ise 4 sa boyunca 350°C’de gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise tungsten oksidin hazırlanması işlemi, ticari tungsten karbürün %50’lik hidrojen peroksit çözeltisinde çözülmesiyle gerçekleşmiştir. Bu yöntemle tungsten oksidin peroks-kompleks bileşimleri elde edilmiştir. Bu bileşiğin karbon siyahı ile tepkimesi ise birinci yöntem ile aynı prosedürde ilerlemiştir. Devamında ise elde edilen toz karışımlarına stokiometrik oranda Mg eklenerek porselen havanlarda karıştırılmış ve 20 mm çapında, 40 mm yüksekliğinde peletler elde edilmiştir. Yanma sentezinin gerçekleşeceği reaktörde ise 2 MPa basınçta yüksek saflıkta Ar kullanılmıştır. Yanma sentezi sonucunda oluşan MgO yan ürününü gidermek amacıyla %10’luk HCl çözeltisiyle liç yapılmıştır. Sonuç olarak, tungsten oksidin peroks-kompleks bileşikleri kullanılarak yüksek yüzey alanı sağlanması ile yanma sentezi yoluyla WC ve W<sub>2</sub>C üretimi sağlanmıştır. Karbon emdirme yöntemlerinden farklı olarak elde edilen fazların (WC veya W<sub>2</sub>C) değişiklik gösterdiği belirtilmiştir (Kirakosyan, 2008).

Tungsten karbürün yanma sentezi yoluyla üretimine başka bir örnek ise Li ve diğ.’nin (2014) düşük sıcaklıkta yanma sentezi yoluyla ürettikleri gaz difüzyon katalizörü tungsten karbürdür. Bu yöntemde uygun yakıt ve oksitleyici ile normalde faz değişiminin meydana gelmesi gereken sıcaklığın daha altında bir sıcaklıkta, redükleyici bir redoks reaksiyonu meydana gelmektedir. Çalışmada hammadde olarak amonyum tungstat ((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>), üre (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve glukoz (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O,) kullanılmıştır. Bu sistemde amonyum tungstat tungsten kaynağı, üre yakıt, HNO<sub>3</sub> oksitleyici ve glukoz ise karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Yanma ürünü olarak CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O’ın meydana geldiği reaksiyon ise aşağıdaki şekildedir;



Sisteme ilave edilen glukoz miktarı, C/W oranına göre hesaplanmıştır. Buna göre 6 adet sistem oluşturularak deneyler yapılmıştır. Amonyum, üre ve glukoz saf suda karıştırıldıktan sonra HNO<sub>3</sub> ilave edilir ve beherde konsantre edilir. Ardından kapalı bir fırında viskoz bir jel elde edilene kadar buharlaştırılır. Jel kabarmaya başladığında sistem otomatik olarak işlemeye başlamış ve oldukça ekzotermik kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi gerçekleşmiştir. Yanma ürünleri, WC ürünleri olarak kabul edilmiştir. Fakat bu ürünün içinde karbon olduğu belirtilmiş ve istenen yapıyı

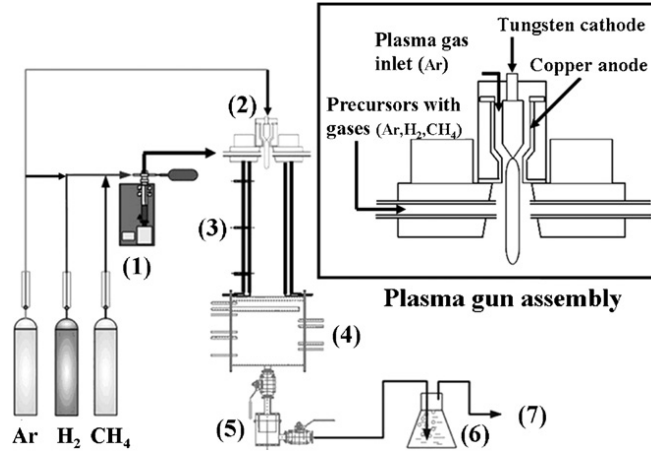


kazanmaları amacıyla önce havanda öğütülüp ardından bir fırında karbürizasyon işleminin tamamlanması sağlanmıştır. Bu işlem Ar atmosferi altında 800-1100°C sıcaklık aralığında 6 saatte gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, başta yapılan yanma sentezi ile tungsten oksit ve karbon elde edildiği, devamında yapılan karbürizasyon işlemi ile tungsten karbür üretildiği belirtilmiştir. Tungsten karbür üretiminde karbon miktarının karbürizasyonun tamamlanmasında çok büyük yer tuttuğu, üretim için en verimli C/W oranının 19/3 olduğu hesaplanmıştır. Son üründe elde edilen tane boyutu ise 200 nm olarak belirtilmiştir (Li, 2014).

Elektrik ark deşarjı yöntemi, tungsten karbür üretimi için kullanılmış olan bir diğer yöntemdir. Lin (2005), daha çok malzemeleri kesmek veya her türlü elektro-iletken malzemenin ark yardımıyla üretilmesini sağlayan elektrik ark işleme yöntemini tungsten karbür üretimi üzerine uygulamıştır. EAD prosesi sırasında, ergitilen iş parçası ile elektrot tepkimeye girer ve hızlı bir soğuma ile toz kırıntıları elde edilir. Bu çalışmada amaç, nanokristalin kübik WC<sub>1-x</sub> ve hegzagonal WC tozlarının EAD yöntemiyle üretimi ve tavlama olarak belirtilmiştir. Üretim için 10 mm çapında tungsten çubukların EDM işlemi, akışkan kerosen içinde grafit elektrot kullanarak, 15-20 A akım altında gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan toz kırıntıları sıvıda tutularak aseton ile temizlenmiş ve 100°C'de kurutulmuştur. Üretimin son aşamasında tozlar N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> atmosferinde, 800-1600°C sıcaklıkta tavlama yapılmıştır. Ortalama partikül boyutu da XRD analizi üzerinden Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen ilk toz kırıntıları WC<sub>1-x</sub> fazından oluşmakta olup hava ile oksitlenmeye hazır durumdadır. WC<sub>1-x</sub>, H<sub>2</sub> atmosferinde tavlama yapıldığında iki yolla elemental W haline dönüşmüştür. İlk yolda WC<sub>1-x</sub> direkt olarak elemental tungstene redüklenmektedir. İkinci yolda ise; WC<sub>1-x</sub> önce W<sub>2</sub>C'ye ardından 1000°C'de elemental tungstene dönüşmüştür. N<sub>2</sub> atmosferinde tavlama yapıldığında ise WC<sub>1-x</sub> öncelikle W<sub>2</sub>C fazına ve ardından 1200°C'de hegzagonal WC fazına dönüştüğü bildirilmiştir. Nanokristalin tungsten karbür fazı, bir karbon kabuğun altında kapsüle olmuştur (Lin, 2005).

Tungsten karbür sentezi için kullanılan bir diğer yöntem ise termal plazma sentezidir. Bu yöntem ile Ryu ve diğ. (2009), tungsten karbür-kobalt nanokompozit tozları elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada amonyum paratungstat ((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>.xH<sub>2</sub>O), ve kobalt oksit (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) tozlarının CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ile reaksiyonu sonucu bu yapıdaki kompozit tozlar elde edilmiştir. Hidrojen ve metan gazları redükleyici ve karbürizasyonu sağlayıcı gazlar olarak, argon ise taşıyıcı ve inert atmosfer sağlayıcı

gaz olarak görev yapmıştır. Bu tozlardan tungsten karbür-kobalt kompozit yapısı Şekil 4.1’de şematik yapısı gösterilen reaktörde elde edilmiştir.



**Şekil 4.1** : Plazma sentezi yöntemi ile tungsten karbür-kobalt nanokompoziti üretiminde kullanılan plazma reaktörünün yapısı (Ryu, 2009)

Üretilen tozlar, teflon kaplı, 1 µm gözenek açıklığı olan polyester bir filtrede toplanmıştır. XRD analizinin yanı sıra TEM ile morfolojisi ve tane boyutu hesaplanan tozların karbon miktarı da karbon dedektörü ile belirlenmiştir. Ayrıca, XRD analizine Scherrer denklemi uygulanarak tane boyutu hesaplamaları da yapılmıştır. Çalışmada elde edilen ürünlerin çoğunlukla WC<sub>1-x</sub> ve Co nanokompozit tozları olduğu belirtilmiş, tane boyutlarının ise 5-16 nm arası değiştiği saptanmıştır. Ardından hidrojen ile ısıtılma işlemi tabii tutulan fazların tamamının WC’e dönüştüğü ve tane boyutlarının 100 nm’den daha az olduğu belirtilmiştir (Ryu, 2009).

Termal plazma yönteminin kullanıldığı bir diğer çalışma ise Enneti (2015)’nin yapmış olduğu nanokristalin yapıda tungsten-tungsten karbür tozlarının tek adımda termal plazma sentezi yöntemi ile üretimidir. Yaptığı çalışmada, Ryu’dan farklı olarak tungsten kaynağı olarak belirli bir tungsten oksit karışımı (%21,5 WO<sub>2</sub>, %78,5 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>) kullanmış olan Enneti, bu toz karışımını %15 karbon ile karıştırmıştır. Plazma yönteminde uygulanabilir olması amacıyla akışkanlığı iyi durumda olan hammadde tozları seçilmiştir. H<sub>2</sub> atmosferi altında gerçekleşen plazma sentezinde yeterli reaksiyon zamanına sahip olmayan tungsten oksit ve karbon, plazma sonunda tam karbürizasyon gösterememiştir. Bu yapıda bulunan tungsten karbür fazının W<sub>2</sub>C olduğu belirtilmiştir. Tozların tam karbürizasyonu, plazma işleminin ardından uygulanan, kısmen daha düşük bir sıcaklık sayılabilecek 1000 °C’de 1 sa süren H<sub>2</sub> ile uygulanan ısıtılma işlemi sonucunda sağlanmıştır (Enneti, 2015).

## 4.2 Tungsten Borür Üretimi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Derin ve diğ. (2013), yaptıkları çalışmada tungsten borür üretimi amacıyla yanma sentezi yöntemini tercih etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada,  $WO_3$ ,  $B_2O_3$  ve Mg üçlü sistemini 1:(0,6-3):8 oranında kullanarak üretim sağlanmıştır. Hazırladıkları 50 gramlık toz karışımlarını ilk olarak 110 °C'de 2 sa boyunca kurutmuş ve ardından MgO potalara şarj etmişlerdir. Yanma sentezi için gerekli enerji, tungsten kablo yardımıyla verilmiş olup pota grafit bir kapakla kapatılarak Ar gazı ile 5 dak boyunca pota atmosferi temizlenmiştir. Yanma sentezinin tamamlanmasının ardından 30 dak boyunca Ar gazı vermeye devam edilmiştir. Üretim sonrası MgO vb. empüritelerin giderilmesi amacıyla HCl çözeltisi ile katı/sıvı oranı 1/5 olacak şekilde liç işlemi uygulanmıştır. Katı sıvı ayrımı vakum ortamında yapılmış olup liç süresi ve HCl konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda yapıda WB,  $W_2B$  ve  $W_2B_5$  yapılarının oluştuğu gözlenmiş ve empürite olarak MgO ve  $Mg_3B_2O_6$  oluştuğu belirtilmiştir. HCl konsantrasyonunun 5,8 M (%37) üzerine çıkarılmasının bir etkisi olmadığı belirtilmiştir. Liç sıcaklığının artışının ise empüritelerin giderilmesini kolaylaştırdığı belirtilmiştir (Yazici, 2013).

Bahrami-Karkevandi ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada  $WO_3$ - $B_2O_3$ -Mg üçlü sisteminden nanoboyutta üretilen tungsten borür tozlarını ve üretimini etkileyen mekanokimyasal etkileri incelemiştir. Bu amaçla tozlar 2:2,5:13,5 molar oranlarda karıştırılmış ve son ürün olarak tungsten borür fazları, tungsten ve MgO elde edilmesi amaçlanmıştır. Deneyler yüksek enerjili bilyeli değirmenlerde gerçekleştirilmiştir. Değirmenin dönüş hızı 600 devir/dak, bilye:toz oranı 20:1 ve toplam toz miktarı 6 g olarak belirlenmiştir. Deneylerde öncelikle Mg'un  $WO_3$  ve  $B_2O_3$ 'ü redüklemesi, ardından serbest tungsten ile borun reaksiyona girmesi beklenmiştir. Öğütme işlemi Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozlar, %18'lik HCl çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlarda, 20 dak öğütülen tozlarda WB,  $W_2B$ , W ve MgO fazları gözlenirken, 60 dak sonrasında WB'nin kaybolmasıyla  $W_2B$ , W ve MgO yapıları elde edilmiştir. 1800 dak sonunda ise herhangi bir faz dönüşümü gözlenmemiş fakat nanoboyutta tozlar elde edildiği belirtilmiştir. Artan öğütme süresiyle yapıdaki MgO miktarının azalarak W ve  $W_2B$  fazlarının miktarlarının yüzdece arttığı belirtilmiştir (Nasiri-tabrizi, 2014).

Omran ve diğ. (2018), çalışmalarında kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemini tercih etmişlerdir. Bu yöntemle farklı karbon içeriğine ( $0 \leq x \leq 7$ ) sahip  $WO_3-2H_3BO_3-9Mg-(2+x)C$  alaşımı üretilmiştir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi hızlı, basit ve enerji tüketimi az bir yöntemdir. Hammadde olarak Mg (100–300um),  $WO_3$  (20-100um),  $H_3BO_3$  (<2um) ve aktif karbon (Merck) tozları kullanılmıştır. Düşük maliyeti nedeniyle bor kaynağı olarak  $B_2O_3$  yerine borik asit tercih edilmiştir. Borik asit ( $H_3BO_3$ ),  $400^\circ C$ 'ye ısıtılarak  $B_2O_3$ 'e ayrıştırılmıştır. SHS işlemini başlatan ilk reaksiyonun,  $H_3BO_3$ 'ün ayrışma sıcaklığından daha yüksek olan Mg erime noktasına ( $651^\circ C$ ) yakın olması dikkat çekicidir. WC- $B_4C$  kompozitlerinin sentezi için ilk karışımlar, farklı karbon konsantrasyonlarında ~~çin~~ hazırlanmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre beklenenin aksine W,  $W_2B$ , WB ve  $W_2B_5$  gibi farklı tungsten borürlerle birlikte WC ve  $B_4C$  ilk ürün olarak oluşmuştur. Hammaddelerin gezegen tipi değirmenle karıştırılması, tungsten borürlerin üretim verimini arttırmakla beraber yanma ön hızını elle karıştırılan numuneye kıyasla azaltmıştır. Fazladan karbon eklenmesi adyabatik sıcaklığı ve SHS reaksiyonu ön hızını düşürmüştür. Ürünlerde fazladan karbon ilavesiyle yeni bir faz oluşturulmamıştır. Bununla birlikte, W ve  $W_2B$  fazları düşük karbon içeriklerinde ana fazlar olurken, WB ve  $W_2B_5$  daha yüksek karbon ilavesinde baskın fazlar olmuştur. Çalışmada elde edilen termodinamik veriler ve eşzamanlı termal analiz sonuçları,  $WO_3$ 'ün karbotermik indirgenmesinin, nihai ürünlerde tungsten borürlerin oluşumunda önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Omran, 2018).

Tishchenko ve diğ. (1993) çalışmalarında, tungsten ve molibden borür parçacıklarının iyonik ergiyiklerden elektrolitik birikimini incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında farklı borür fazlarını hazırlamak için farklı koşullar hazırlanmıştır. Anot malzemesinin grafit ve banyo voltajının 2,5 V olduğu durumda, katotta biriken metaller temel olarak tungsten ve molibden metallere oluşmaktadır. Uygulanan gerilimin 2,5-3,5V olduğu durumlarda, katot üzerinde fazların M,  $M_2B$ , MB,  $MB_2$  ve  $M_2B_5$  şeklinde elde edilen fazların bir karışımı olarak üretilirken, gerilim 3.5-4.5V arasında uygulandığında, yüksek borür fazı olan  $MB_4$  elde edilir. Genel olarak, molibden ve tungsten borürleri üretmek için uygulanan elektrokimyasal sentez işlemi, birbirine bağlı parametreler tarafından kontrol edilmektedir. Bu parametreler elektrolitik banyo bileşimi, banyo voltajı, sıcaklık ve elektroliz süresi olarak belirtilmiştir. Çalışmada yararlanılan literatürde, tungsten veya molibden biriktirmek için  $NaCl-Na_3AlF_6-$

$\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{MO}_3)$  (M tungsten veya molibden olmak üzere) elektrolitinin geliştirildiği görülmüştür. Borürlerin elektrokimyasal sentezi ile, ergimiş  $\text{NaCl}$ - $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  karışımı (ağ. 1:1 oranında), refrakter metal ve borun oksitleri ve hidroksit tuzları için bir çözücü olarak görev yapmıştır. Molibden ve borun flor oksit kompleksleri için indirgenme potansiyelleri  $-(1.0-1.2)$  ve  $-(1.5-1.9)$  V olarak belirlenmiştir. Buna göre, molibden  $0,5-0,7$  V ile bordan daha elektropozitifdir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, genel olarak molibden ve tungsten borürlerin elektrokimyasal sentezi, birbirine bağlı parametreler tarafından yönetilmektedir. Bu parametreler, elektrolitik banyo bileşimi, banyo voltajı, sıcaklık ve elektroliz süresidir. Yapılan deneyler sonucu optimum çalışma parametreleri eriyik bileşimi ağ. 39,25-44,5  $\text{NaCl}$ , 39,25-44,5  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 1,0-1,5  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{MO}_3)$  % 10-20  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; voltaj 3,5-4,5 V; sıcaklık 900-950 °C; süre 45-60 dak olarak belirlenmiştir (Tishchenko, 1993).

Ma ve diğ. (2017), elemental tungsten (W) ve amorf bor (B) tozlarından vakum altında reaktif sıcak presleme ile tungsten tetraborür ( $\text{WB}_4$ ) tozlarının sentezini incelemiştir. Çalışmada, sentezleme sıcaklığının, W/B molar oranının, basıncın ve zamanın faz oluşumu üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Hammadde olarak %99,95 saflıkta elemental tungsten ve (partikül boyutu  $\leq 0,90 \mu\text{m}$ ), %95,82 saflıkta amorf bor kullanılmıştır. Hazırlanan tungsten ve amorf bor tozları farklı mol oranlarında hazırlanarak, plastik bir kaptaki bilyalı öğütme ile 12 saat boyunca tamamen karıştırılmıştır. Yarı kararlı tungsten tetraborür, 1350 °C'de 1 sa boyunca tek eksenli basınç altında (30 MPa) ve 8,0 B/W molar oranı ile sentezlenmiştir. Üretilen numuneler, grafit folyo ile kaplı bir grafit kalıpta reaktif sıcak presleme yoluyla vakum altında ( $<10$  Pa) sentezlenmiştir. Karışım, iç çapı 30 mm olan bir grafit kalıba yerleştirilmiş daha sonra bu grafit kalıp vakumlu sıcak presleme fırınına yerleştirilmiş ve oda sıcaklığından sentezleme sıcaklığına kadar 10°C/dak hızında ısıtılmıştır. (Vakum  $\sim 10$  Pa). Numuneler, belirli bir süre boyunca düşük bir tek eksenli basınç altında sentezleme sıcaklığında tutulmuştur. Nihai ürün, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilmiştir. Sentezlenen ürün, havanda dövülerek daha sonraki analizler için çok ince bir toz haline getirilmiştir. Karışımlar 1000 ila 1800 °C, B/W oranı 4-12 aralığında değişecek şekilde, 0,5 ila 1 sa arasında değişen sürelerde 0 ila 30 MPa arasında basınç uygulanarak sinterlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ve transmisyon elektron mikroskobu sonuçları, partiküllerin aglomere olma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Nihai üründe amorf borun bulunduğu ve  $\text{WB}_4$  kristal fazının

oluştugu görülmüştür. Öğütme süresindeki artışın, partikül büyüklüğü dağılımının homojenliğini ve reaksiyonun derecesini arttırdığı gözlenmiştir. Çalışma sonuçlarından WB<sub>4</sub>, 1350 °C'de, 1 sa işlem süresinde ve 30 MPa'lık bir basınçta W:B =1:8 molar oranında elde edilebildiği görülmüştür. WB<sub>4</sub> fazının kararlı olduğu ve 1600 °C'den yüksek sıcaklıklarda WB<sub>2</sub>'ye dönüştüğü belirlenmiştir. B/W=8 molar oranı ve 30 MPa üzerindeki yüksek basınçların, tungsten tetraborür sentezi için kritik faktörler olduğu sonucuna varılmıştır. SEM, TEM ve HRTEM analizleri, topaklanmış parçacıkların varlığını ve amorf borun varlığını ortaya çıkarmış, oluşan kristal yapının detaylarının WB<sub>4</sub> ile aynı doğrultuda bir kristal yapı elde edildiğini göstermiştir (Ma, 2018).

Ma ve diğ. (2018) yaptıkları diğer bir çalışmada tungsten tetraborür (WB<sub>4</sub>) seramiklerini, reaktif sıcak presleme yöntemi ile sinterleyerek üretmişlerdir. Tungsten ve bor toz karışımına sinterleme ajanı olarak Ni katılmıştır. Sentezlenen seramikler, %0,375 mertebesinde düşük gözeneklilik göstermiş ve yapılan sertlik testlerinde, 0.49N gibi düşük bir yük altında bile ultra yüksek Vickers sertlik (49.808±1.683GPa kadar) değeri göstermişlerdir. Ni ilavesinin, WB<sub>4</sub> seramiklerin sinterlenebilirliğini büyük ölçüde arttırdığı görülmüştür. Ayrıca, WB<sub>4</sub> seramik yüzeyinin dayanımı ve kırılma tokluğu, sırasıyla 332,857±36,763MPa ve 4,136±0,259MPa.m<sup>1/2</sup> olarak ölçülmüş ve seramiğin iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu belirlenmiştir. Sinter süresi ve sıcaklığının ürünün yoğunluğu, Vickers sertliği ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Buna göre, artan sinter sıcaklığı yoğunluğu ve mekanik özellikleri oldukça belirgin bir şekilde arttırmıştır. Ayrıca, Vickers sertliğinin, sıcaklık artışı ve bekletme süresi ile birlikte ürünün yoğunluk artışı ile benzer bir eğilim gösterdiği bulunmuştur. Ancak, sinterleme süresinin bu özellikler üzerine tek başına bir etkisi belirlenememiştir (Ma, 2017).

Itoh ve diğ. (1987) çalışmalarında, tungsten ve amorf bor kullanarak katı hal sentezi ile tungsten borür üretimi yapmışlardır. Başlangıç malzemeleri olarak tungsten tozu (ortalama partikül boyutu: 0,5 µm, >%99,9) ve amorf bor tozu (ortalama partikül boyutu: 0,9 µm, %96,6) kullanılmıştır. Hammaddeler B/W oranı 0,4 ile 13,0 arasında değişecek şekilde çeşitli stokiyometrilere hazırlanmıştır. Kirlenmeyi veya adsorbe edilmiş gaz türlerini ortadan kaldırmak için alümina kaplar içindeki tungsten ve amorf bor tozları vakum altında 60 °C'de 60 dak boyunca ayrı önışleme tabi tutulmuştur ve daha sonra bir hidrojen gazı akışı altında 60 °C'de 60 dak boyunca bir önışleme daha

tabi tutulmuştur. Agat havan içinde farklı W/B molar oranlarında (B/W: 0,4-13,0) hazırlanan toz karışımı, 500 °C'de 60 dak boyunca H<sub>2</sub> akışında ön işlemden geçirilmiştir. Son olarak, önışleme tabi tutulmuş toz karışımı Ar akışı altında, 800-1550 °C arasında 0-120 dak boyunca tavlansmıştır. Sentezlenen tozların W, WB, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> ve WB<sub>4</sub> fazlarını içerdiği belirtilmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, WB veya W<sub>2</sub>B tek kristalli fazının oluşum miktarları, tavlama süresi ve sıcaklığı ile artmıştır. Bununla birlikte, WB<sub>4</sub> fazının 1400 °C'nin üstünde metastatik bir davranış gösterdiği ve fazla bor varlığında stabilize edilebildiği görülmüştür (Itoh, 1987).

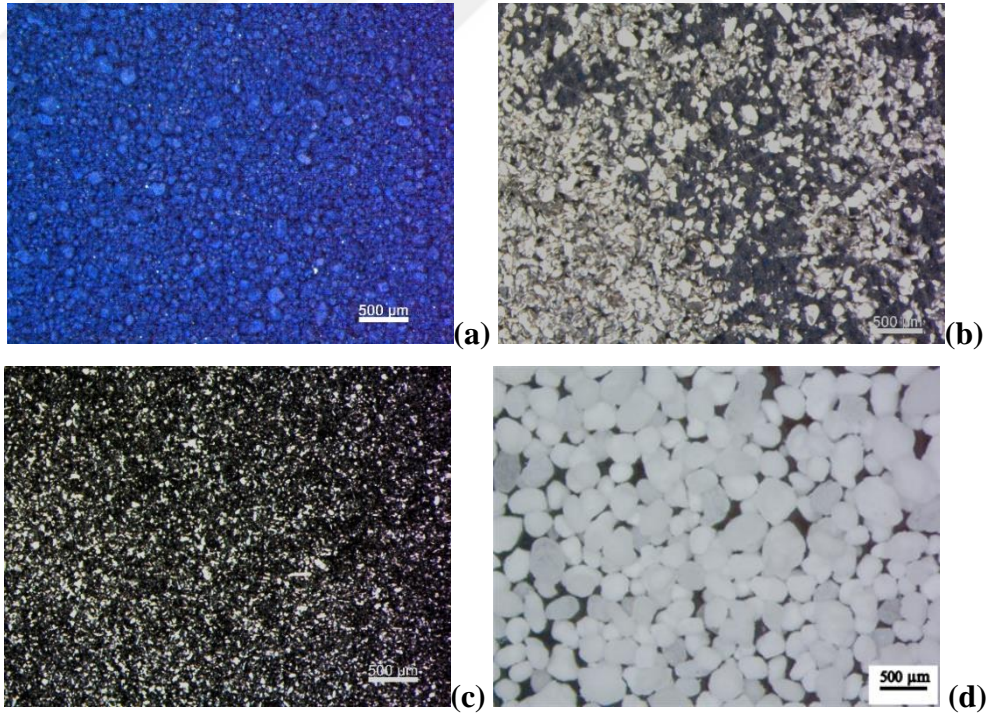
Tungsten Borür/Karbür kompozit tozlarının beraber üretildiği tek çalışma ise Bahrami-Karkevandi ve diğ.'nin (2019) yaptığı çalışmadır. Bu çalışmada gezegen tipi bilyalı değirmen ile mekanokimyasal sentez yöntemi kullanılarak WO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg-C dörütlü hammadde sisteminden bu kompozitlerin üretimi sağlanmıştır. Öğütme süresi 60 dakika, bilye:toz oranı 15:1 ve öğütme hızı 600 rpm olarak belirlenmiştir. Değişen Mg ve C oranları ile faz değişimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca elde edilen tozlara liç işlemleri uygulanmıştır (%18 HCl, 1 sa, 60 °C). Elde edilen tozlara XRD ve SEM Analizleri uygulanmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, W-W<sub>2</sub>B, WC-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-WB, WC-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-W<sub>2</sub>C ve W-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-W<sub>2</sub>C kompozit tozları elde edilmiştir. Liç sonrası tozlarda ise topaklanmameydana gelmiştir. Ayrıca SEM analizleri sonucunda nanoplakaların şekillerinden yola çıkılarak tane büyümesinin anizotropik olduğu belirtilmiştir (Bahrami-Karkevandi, 2019).

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneyleerde tungsten borür/tungsten karbür kompozit tozlarının üretiminde hammadde olarak tungsten oksit ( $WO_{2,9}$ , %99,99, -150 mesh, Alfa Aesar), karbon kaynağı olarak grafit tozu (-300 mesh, %99, Alfa Aesar), bor kaynağı yerli üretim borik asit (%99,92, -0,125 mm, Etimaden) ve redükleyici olarak Magnezyum(%99, 150  $\mu$ m, Alfa Aesar) kullanılmıştır.  $B_2O_3$  tozları bağlı suyun giderilmesi için kullanılmadan önce etüvde kurutulmuştur.

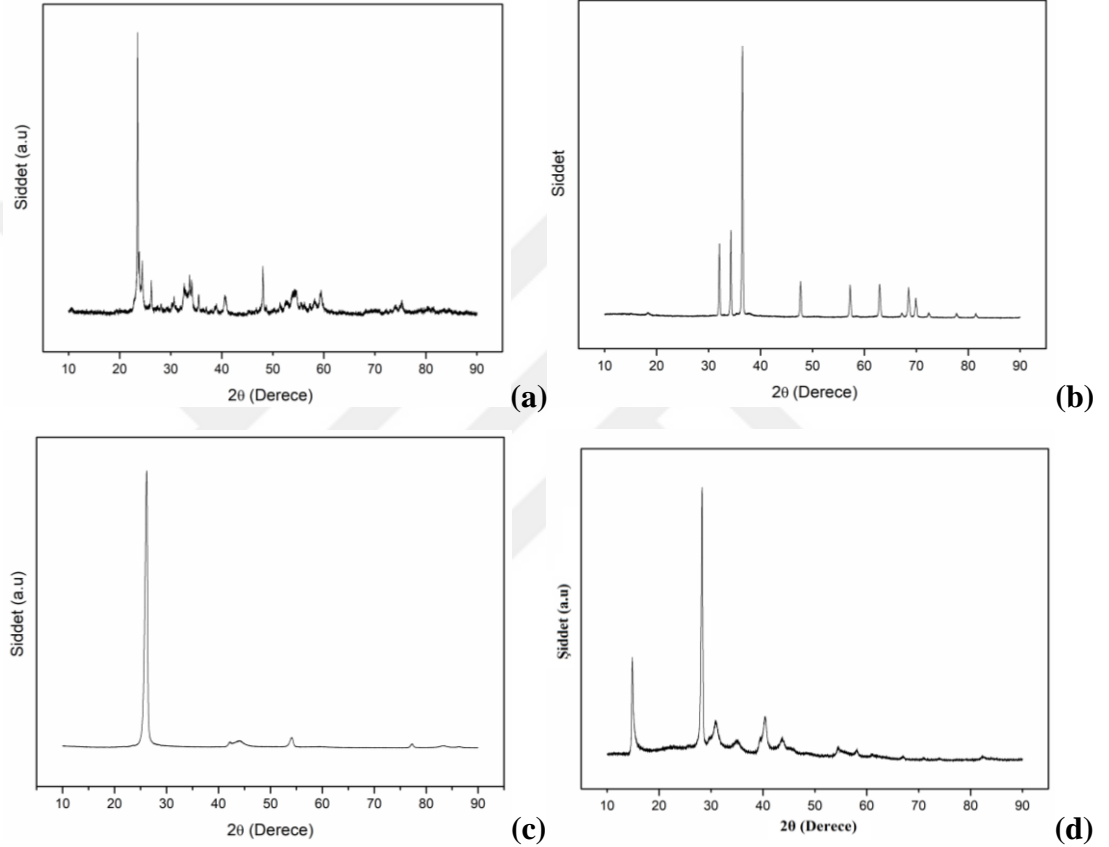
Kullanılan hammaddelerin Zeiss™ Discovery V12 model stereomikroskop (SM) ve buna bağlı Zeiss™ Axiocam ERc5s dijital kamera ile görüntülenmiş stereo mikroskop (SM) görüntüleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekil 5.1’de  $WO_3$ , Mg ve grafit tozlarının partikül boyutlarının  $B_2O_3$ ’e göre oldukça düşük olduğu görülmektedir.



**Şekil 5.1** : Deneyleerde kullanılan hammaddelerin SM görüntüleri: (a)  $WO_3$ , (b) Mg, (c) Grafit ve (d)  $B_2O_3$ .

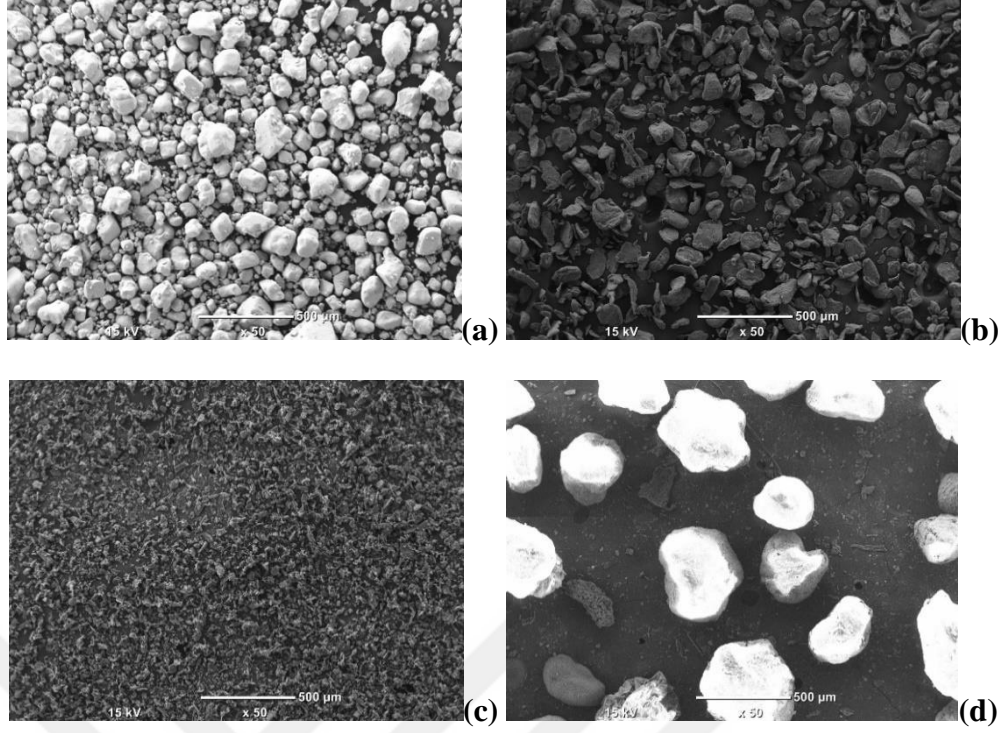


Deneilerde kullanılan  $WO_3$ , Mg, grafit ve  $B_2O_3$  tozlarının hammaddelerin Bruker™ D8 Advance Series X-ışını difraktometresinde (XRD) elde edilen XRD paternleri sırasıyla Şekil 5.2(a)-(d)'de verilmiştir. XRD analizleri  $10-90^\circ$  aralığında,  $5^\circ/\text{dak}$  tarama hızıyla tamamlanmıştır. Şekil 5.2(a)-(d)'de verilen XRD paternlerinden  $WO_{2,9}$  (ICDD Card No: 96-100-1679), Mg (ICDD Card No: 96-901-3059), grafit (ICDD Card No:96-901-1578) ve  $B_2O_3$ 'ün (ICDD Card No: 96-201-6173) herhangi bir empürite içermeyen saf tozlar olduğu görülmektedir.



**Şekil 5.2 :** Kullanılan hammaddelere ait XRD paternleri: (a)  $WO_3$ , (b) Mg, (c) Grafit, (d)  $B_2O_3$ .

Kullanılan hammadde tozlarının mikroyapıları daha detaylı olarak JEOL™-6000 Neoscope Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir.  $WO_3$ , Mg, grafit ve  $B_2O_3$  tozlarının SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.3(a)-(d)'de verilmiştir. Şekil 5.3(a)' da verilen SEM görüntüsünden  $WO_3$  tozlarının ortalama  $200 \mu\text{m}$  altı partikül boyutuna sahip köşeli ve düzensiz şekilli tozlardan oluştuğu görülmektedir. Bunun yanında, 5.3(b) ve (c)'e göre Mg ve grafit tozları ise sırasıyla yaklaşık  $200$  ve  $50 \mu\text{m}$  altı partikül boyutuna sahip yassı ve düzensiz morfolojideki tozlardan oluşmaktadır. Ayrıca,  $B_2O_3$  tozlarının 5.3(d)'de verilen SEM görüntülerinde yaklaşık  $500 \mu\text{m}$  boyutunda ve küresel şekilli partiküller gözlenmektedir.

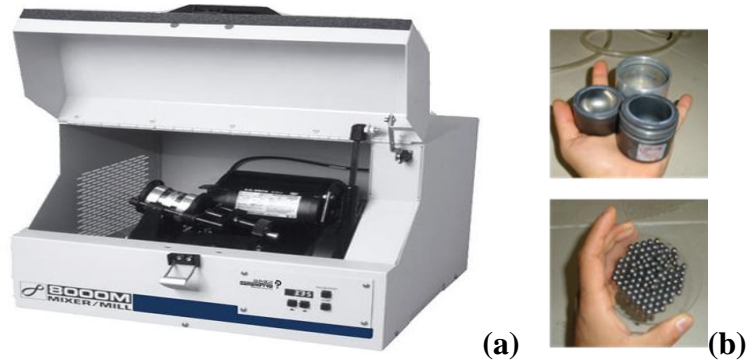


**Şekil 5.3** : Kullanılan hammaddelere ait SEM görüntüleri: (a)  $WO_3$ , (b) Mg, (c) Grafit, (d)  $B_2O_3$ .

## 5.2 Deneysel Çalışmalar

### 5.2.1 Öğütme İşlemi

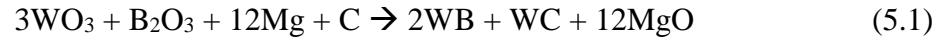
Stokiyometrik oranlarda karıştırılan  $WO_3$ , Mg, grafit ve  $B_2O_3$  tozları 8, 12, 16 ve 24 sa boyunca, İTÜ Partikül Malzemeler Laboratuvarları (PML)'nda bulunan SPEX Sample Prep marka 8000M Mixer Mill model yüksek enerjili bilyeli değirmende (Şekil 5.4) öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Stokiyometrik üstü oranlarda  $B_2O_3$  ve C eklenen toz karışımları ise 16 sa boyunca öğütülmüştür.



**Şekil 5.4** : (a) SPEX tipi yüksek enerjili değirmen ve (b) tungsten karbür bilye ve kaplar

Her bir deneyde 6 gr toz kullanılmış olup bilye:toz oranı 10:1 olarak sabit tutulmuştur. Deneyleerde kullanılan öğütücü hazneler ve bilyeler tungsten karbürden imal edilmiştir. Hazırlanan tozlar üretim sırasında meydana gelecek kontaminasyonları önlemek ve oksijeni ortamdandan uzaklaştırmak amacıyla Argon atmosferi altında kapalı ortam kutusu (Glove Box) içinde öğütme kaplarına transfer edilmiş ve kapatılmıştır.

Mekanokimyasal sentezleme sırasında  $WO_3$ -C- $B_2O_3$ -Mg sisteminde meydana gelmesi beklenen toplam reaksiyon eşitlik (5.1)' de gösterilmiştir;



Deneyleer sırasında eşitlik (5.1)'da verilen reaksiyon denklemi dikkate alınarak kullanılan stokiyometrik ve stokiyometrik üstü hammadde miktarları sırasıyla Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de gösterildiği şekilde kullanılmıştır.

**Çizelge 5.1 :** Stokiyometrik oranda karıştırılan hammaddelerin ağırlıkları

	$WO_3$	$B_2O_3$	Mg	C
Miktar (g)	3,324	0,499	2,091	0,1

**Çizelge 5.2 :** Fazla miktarda  $B_2O_3$  ve grafit kullanımı ile oluşturulan deney setlerinin ağırlıkça dağılımı

	Hammaddeler (g)			
	$WO_3$	$B_2O_3$	Mg	C
%150 $B_2O_3$	3,324	0,7485	2,091	0,1
%200 $B_2O_3$	3,324	0,998	2,091	0,1
%150 C	3,324	0,499	2,091	0,15
%200 C	3,324	0,499	2,091	0,2

Mekanokimyasal sentez sırasında reaksiyonların kademeli olarak ilerlediği ve bu sırada öncelikli olarak sırasıyla eşitlik (5.2) ve (5.3)' de verilen  $WO_3$  ve  $B_2O_3$ ' in Mg ile redüklenme reaksiyonu sonucu W ve B fazlarının oluştuğu öngörülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda  $WO_3$ - $B_2O_3$ -Mg sisteminden WB fazlarının eldesinin iki kademedden oluştuğu ve magnezyotermik redüksiyon sonucu ortaya çıkan W ve B fazlarının ikinci kademedeki reaksiyonundan eşitlik (5.4) gereği WB fazlarının elde edildiği bilinmektedir (Yazici, 2011).





Bu tepkimeler sonucu elde edilen serbest W ve B'un yanı sıra ortamda bulunan karbon ile eşitlik (5.5)'de verilen tepkime gereği WC oluşumu beklenmektedir;



Bunun yanında, tungsten borür bileşikleri her zaman tek bir stokiyometride oluşmayabilir. Bu nedenle, tungsten borürün diğer fazları olarak eşitlik (5.6) ve (5.7) gereği aşağıdaki iki fazın da oluşumu da beklenebilir;



### 5.2.2 Saflaştırma İşlemi

Öğütme işleminin ardından elde edilen tozlar, toz hazırlama işleminde olduğu gibi kapalı ortam kutusu içerisinde Argon atmosferi altında açılarak tepkimeye girmemiş, yanıcı özellikteki hammaddelerin oksijen ile temasından kaçınılması amaçlanmıştır. Tozların kaptan çıkarılmasının ardından elde edilen tozlar, 6M HCl çözeltisi ile 1:4 katı:sıvı oranı kullanılarak ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Bu sayede sentez sırasında oluşan MgO gibi yan ürünlerin giderilmesi sağlanmıştır. Liç işleminin ardından santrifüj cihazı (Nüve, NF1200) ile 50 ml'lik santrifüj tüplerinin içinde liç sonrası katı partiküllerin çöktürülmesi ile katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Takiben tozlar son yıkama suyunun pH'ı 7'e ulaşana dek tekrarlı olarak saf su ile yıkama ve santrifüj çöktürme işlemlerine tabi tutularak arıtılmıştır. Çöktürülen tozlar etüvde (Ecocell™) 24 sa boyunca 70°C'de kurutulmuştur.

### 5.2.3 Karakterizasyon Çalışmaları

XRD analizleri, toz karışımlarının, mekanokimyasal olarak üretilmiş kompozit tozların ve liç uygulanmış tozların mikroyapısal analizlerinde uygulanmıştır. Bu amaçla, tozlar Bruker™ D8 Advanced Series X-ray diffractometer (XRD) marka XRD cihazı ile, CuK $\alpha$  ışınımı kullanılarak ( $\lambda=0,154$  nm, 40 kV ve 40 mA) ve 2 $\theta$  açısı 10-90° arası değişecek şekilde, tarama hızı 2°/dak ve adım boyutu 0,02° olacak şekilde

analiz edilmiştir. Kristalin fazlar, The International Center for Diffraction Data® (ICDD) toz difraksiyon verileri kullanılarak tanımlanmışlardır.

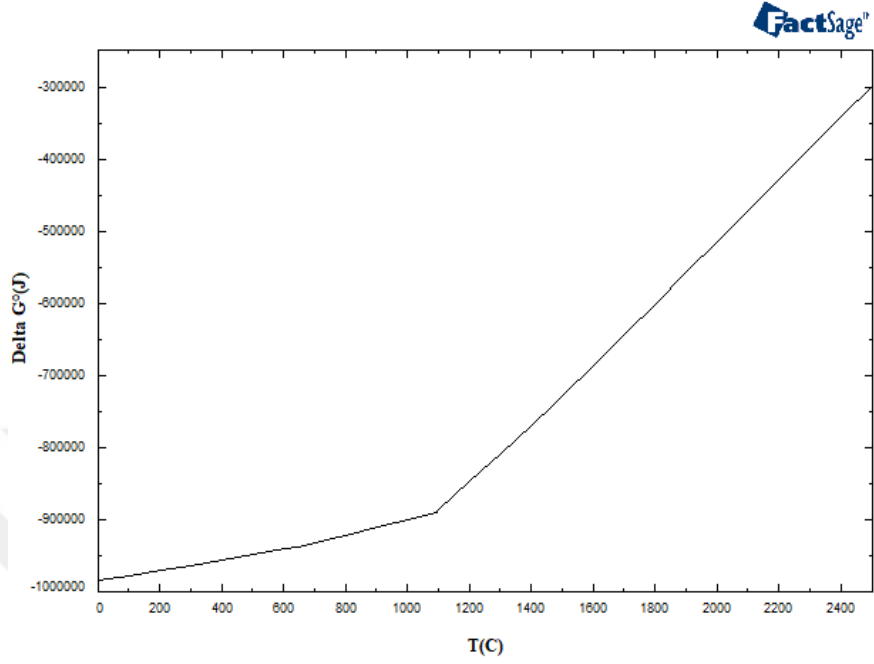
Üretilen tozların termal davranışlarını belirlemek amacıyla mekanokimyasal sentez prosesi sonrası elde edilen tozlara Ar atmosferinde 1200°C'e kadar TA™ Instruments SDT Q600 Differential Scanning Calorimeter (DSC)/Thermogravimetric Analyser (TGA) cihazında, alümina kaplar içinde TG/DSC analizleri yapılmıştır. DSC analizinin ardından elde edilen tozlara, DSC sonrası meydana gelen fazları incelemek amacıyla XRD analizi uygulanmıştır.

Hammaddelerin, hazırlanan tozların, mekanokimyasal olarak üretilen kompozit tozların ve saflaştırılmış tozların mikroyapı özellikleri JEOL™ JC-6000 Neoscope marka SEM ve buna bağlı olan X-Ray Spektrometresi (EDX) yardımıyla incelenmiştir. Numuneleri SEM analizine hazırlamak amacıyla analiz öncesinde hammaddeler ve kompozit tozlar 45 s boyunca altın ile kaplanarak görüntü alınması sağlanmıştır. Hammaddelerin ve üretilen tozların liç sonrası elde edilen partikül boyutları Malvern™ Mastersizer 3000 cihazında etil alkol ortamında ölçülmüştür.

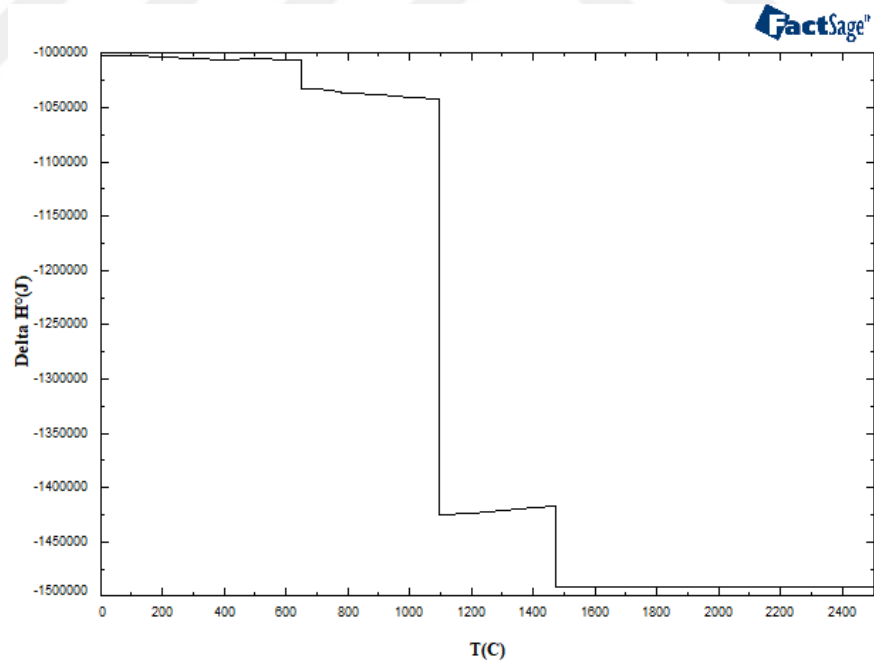
#### **5.2.4 Termodinamik İncelemeler**

Bu tez çalışması kapsamında WO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Mg sisteminde meydana gelebilecek reaksiyonların termodinamik incelemeleri FactSage™ 7.1 programının Reaction ve Equilibrium modülleri kullanılarak yapılmıştır. Bu incelemeler yardımı ile ele alınan tepkimelerin oda sıcaklığında meydana gelip gelemeyeceği incelenmiştir. Bu amaçla ikili ve üçlü sistemler olan WO<sub>3</sub>-Mg, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, W-C, W-B, WO<sub>3</sub>-Mg-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>-Mg-C sistemlerinin oluşum serbest enerjisi ve entalpi değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Çizilen grafikler 0 °C'den 2500 °C'ye kadar olan değişimleri göstermektedir. Alınan verilere göre, WO<sub>3</sub>-Mg-C üçlü sisteminin oluşum serbest enerjisi -300 ile -950 kJ olarak belirtilmiştir (Şekil 5.5a). Bu bulgu, reaksiyonların kendiliğinden ilerleyen tip reaksiyonlar olduğunu, oda sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda termodinamik olarak gerçekleşebileceklerini göstermektedir. Ayrıca, sistemin entalpisi oldukça negatif değerlere sahiptir ve bu durum reaksiyonların kendiliğinden ilerleyen reaksiyonlar olduğunu göstermektedir. Ayrıca, oldukça negatif reaksiyon entalpisi değerlerinin bir sonucu olarak, tozların üretimi sırasında nedeniyle öğütme ortamının sıcaklığında artış beklenebilir. Bunların yanında, bu üçlü sisteme ait Şekil 5.5(b)'de verilen entalpi değişim grafiğinde 650 °C civarında meydana gelen

eğim değişimi Mg'un ergimesinden ve 1100 °C'lerde meydana gelen eğim değişimi ise Mg'un buharlaşmasından ve 1475 °C civarında meydana gelen eğim değişimi ise tungsten oksidin ergimesinden kaynaklanmaktadır.



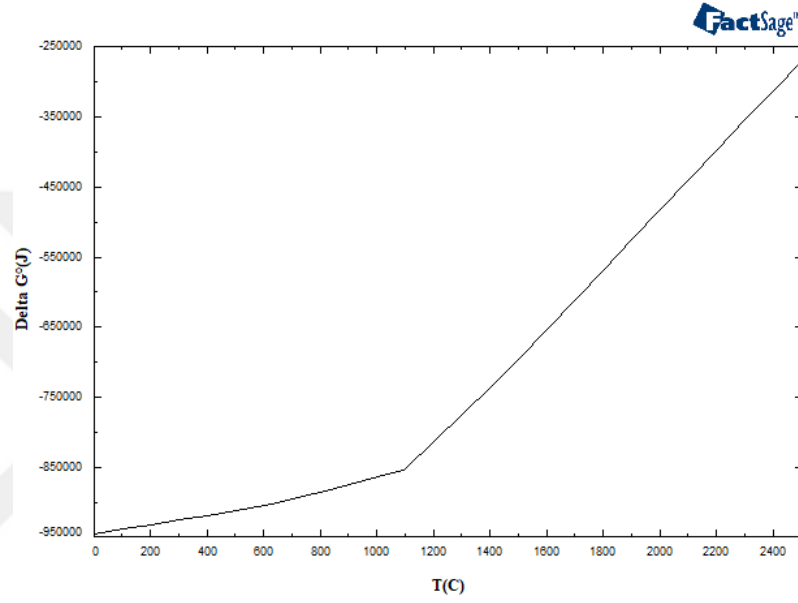
(a)



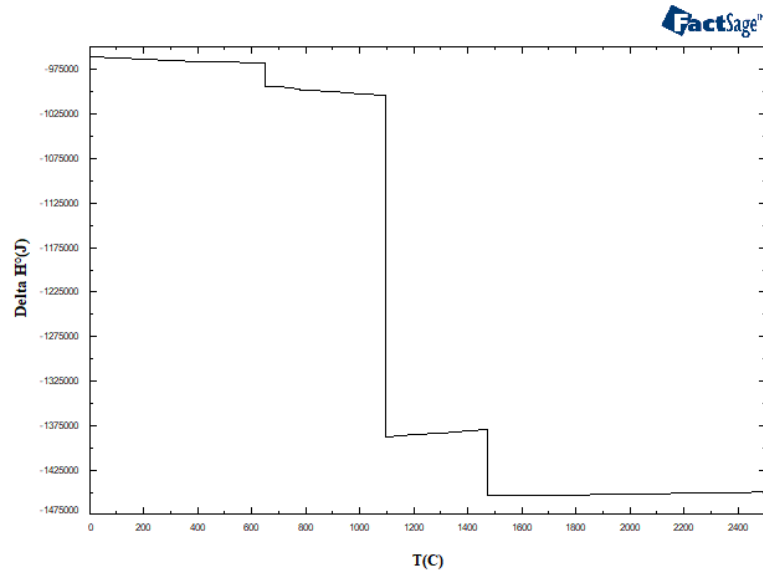
(b)

**Şekil 5.5 :**  $WO_3$ -Mg-C üçlü sistemine ait: (a) oluşum serbest enerjisi-sıcaklık ve (b) entalpi-sıcaklık değişimi grafikleri

WO<sub>3</sub>-Mg ikili sistemi için FactSage™ programı ile çizilen serbest enerji-sıcaklık değişimi ve entalpi değişimi grafikleri sırasıyla Şekil 5.6(a) ve (b)'de gösterilmiştir. WO<sub>3</sub>-Mg ikili sistem için 5.6(a)'da görüldüğü gibi serbest enerji incelenen sıcaklık aralığında -950 ile -250 kJ arasında olmak üzere oldukça negatif değerlere sahiptir. Ayrıca, bu ikili sistem için 5.6(b)'de verilen entalpinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde WO<sub>3</sub> ve Mg arasında meydana gelen tepkimenin kendiliğinden gerçekleşen bir tepkime olduğu anlaşılmaktadır.



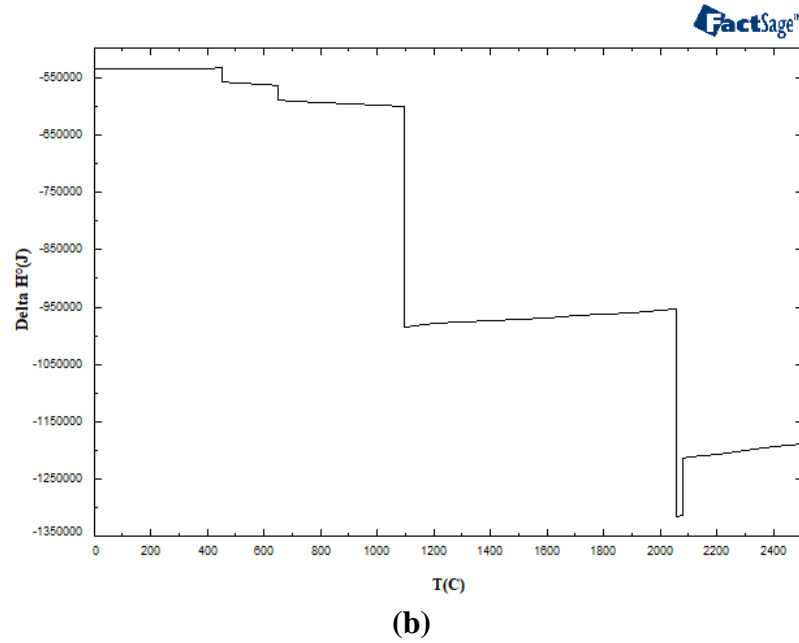
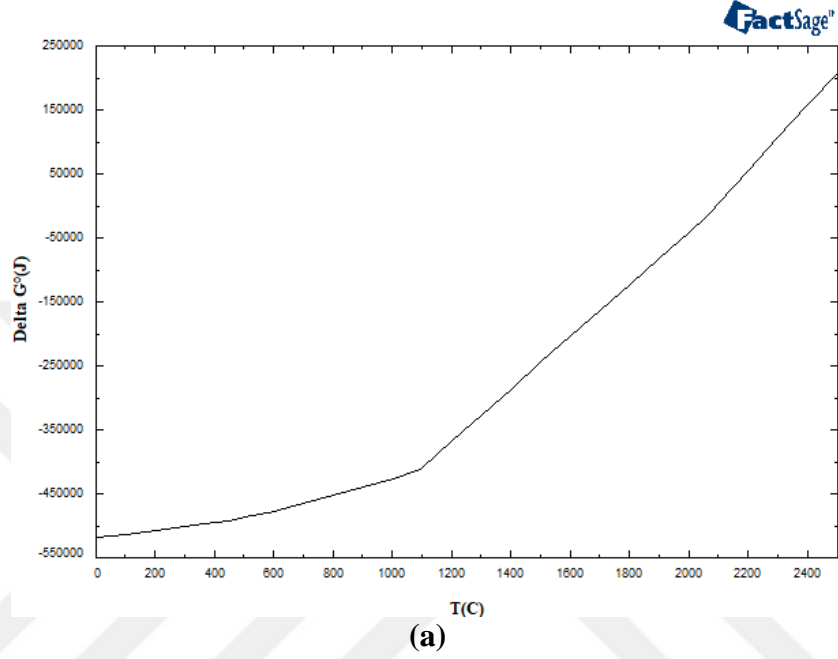
(a)



(b)

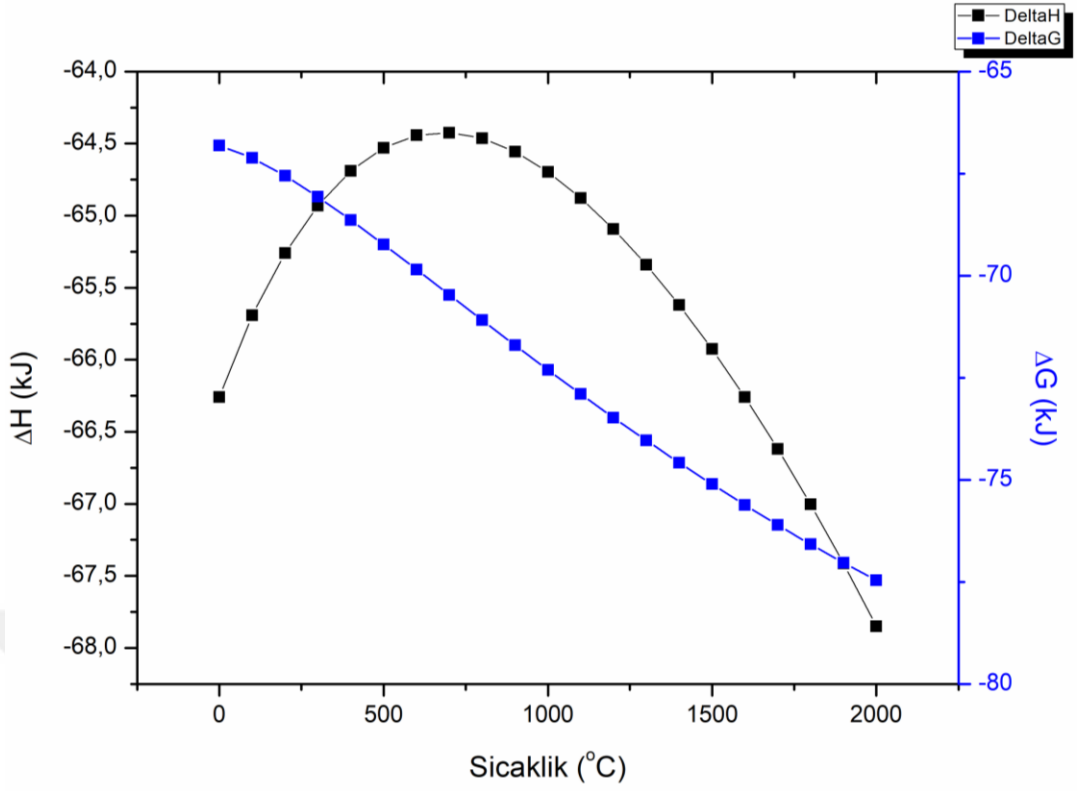
**Şekil 5.6 :** WO<sub>3</sub>'ün Mg ile redüksiyonuna (Denklem 5.1) ait (a) Serbest Enerji-Sıcaklık değişimi ve (b) Entalpi-sıcaklık değişimi grafikleri

Şekil 5.7’de ise  $B_2O_3$ -Mg ikili sistemine ait sıcaklık-serbest enerji değişimi (-950 ile -250 kJ arasında) ve sıcaklık-entalpi değişimi grafikleri gösterilmiştir. İki redüksiyon reaksiyonunun serbest enerjileri kıyaslandığında tungsten oksidin ( $\Delta G < -500$  kJ) magnezyotermik redüksiyonunun  $B_2O_3$ ’e ( $\Delta G < -350$  kJ) göre daha kolay olduğu anlaşılmaktadır.

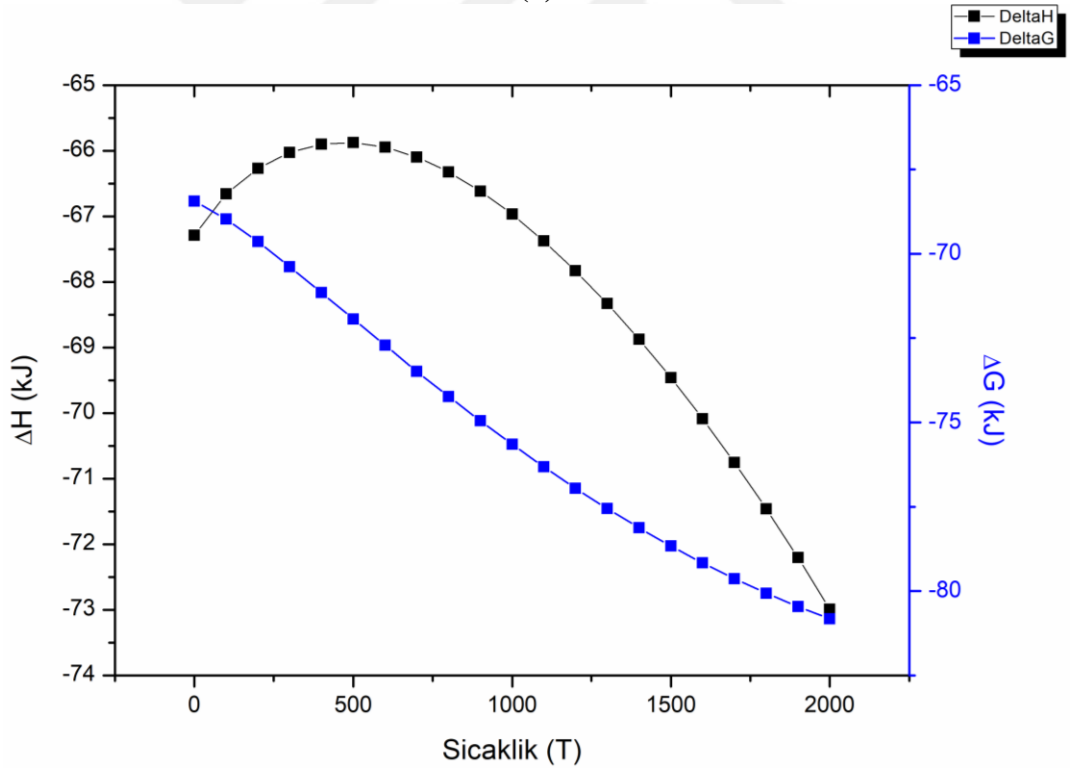


Şekil 5.7  $B_2O_3$ ’ün Mg ile redüksiyonuna (Denklem 5.2) ait: (a) Serbest Enerji-sıcaklık değişimi ve (b) Entalpi-Sıcaklık değişimi grafikleri



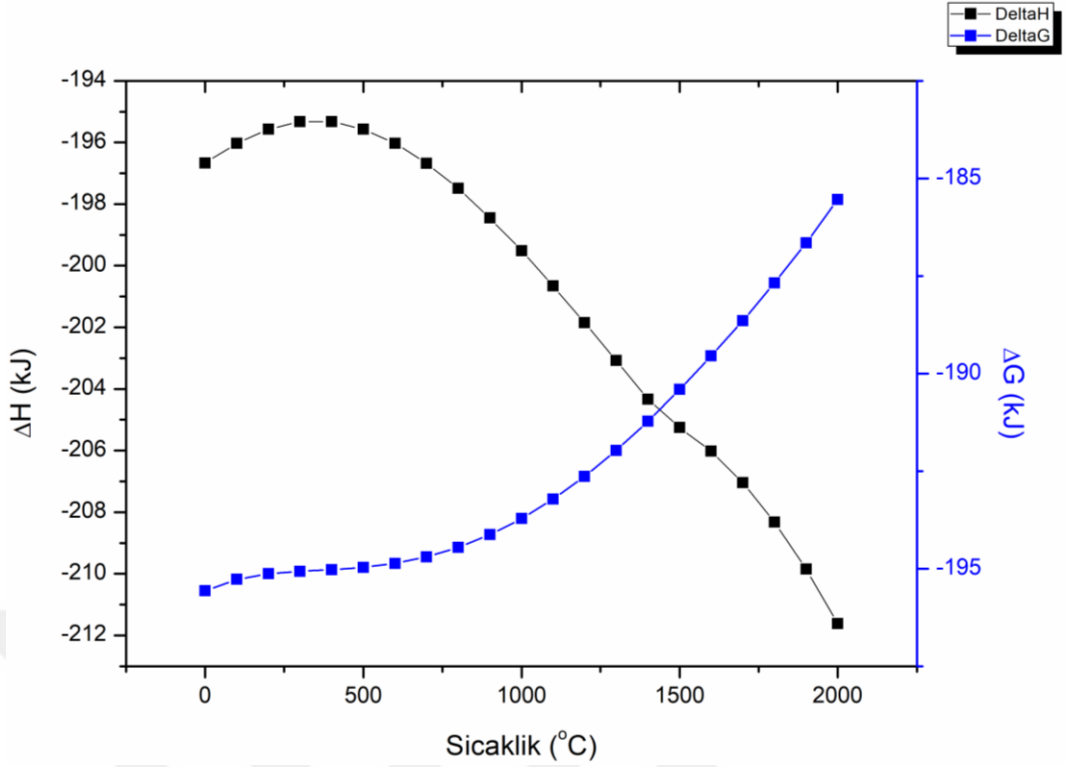


(a)



(b)

**Şekil 5.8 :** Tungsten borür fazlarına ait sıcaklık- oluşum serbest enerjisi ve entalpisi grafikleri: (a) WB fazı (Denklem 5.4), (b) W<sub>2</sub>B fazı (Denklem 5.6) ve (c) W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> fazı (Denklem 5.7).



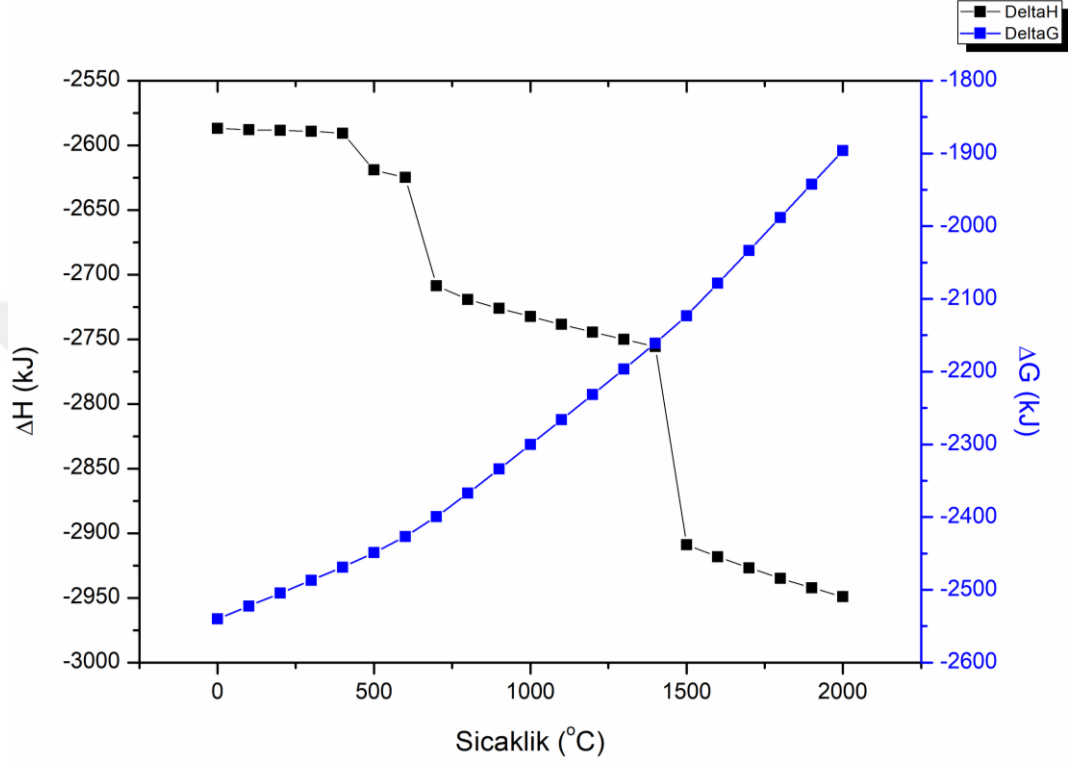
(c)

**Şekil 5.8 (Devam) :** Tungsten borür fazlarına ait sıcaklık- oluşum serbest enerjisi ve entalpisi grafikleri: (a) WB fazı (Denklem 5.4), (b)  $W_2B$  fazı (Denklem 5.6) ve (c)  $W_2B_5$  fazı (Denklem 5.7).

Tungsten borür sentezine ait termodinamik çalışmalar ise HSC Chemistry programı ile hesaplanmıştır. Bu çalışmalar, WB,  $W_2B$  ve  $W_2B_5$  fazlarının oluşum entalpilerinin ve serbest enerjilerini sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. W-B ikili sisteminde WB,  $W_2B$  ve  $W_2B_5$  fazları için yapılan hesaplamalar sırasıyla Şekil 5.8(a), (b) ve (c)'de verilmiştir. Bu fazlar için elde edilen sıcaklık-entalpi değişimi değerleri incelendiğinde her üç fazın elementlerinden oluşumunun kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlar olduğu söylenebilir. Ayrıca, WB ve  $W_2B$  fazlarının oluşum serbest enerji değerlerinin daha negatif değerlere sahip olması bu fazların  $W_2B_5$  fazına göre elde edilmesi daha olası fazlar olduğunu göstermektedir. Ayrıca grafiklerden sıcaklık artışı ile WB ve  $W_2B$  oluşumunun kolaylaşırken,  $W_2B_5$  fazının oluşumunun ise zorlaştığı görülmektedir.

Şekil 5.9  $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$  sistemine ait oluşum serbest enerjisi ve entalpisinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil 5.9'a göre, Şekil 5.5'te verilen  $WO_3$ -Mg-C sistemine benzer şekilde sıcaklık-entalpi değişimi grafiğinde 450 °C ve 650 °C'lerde meydana gelen eğim değişimleri sırasıyla  $B_2O_3$  ve Mg'un ergimelerinden kaynaklanmaktadır.

Sırasıyla Şekil 5.5(a) ve Şekil 5.8(a) da verilen W-C ve W-B için verilen grafikler kıyaslandığında, tungsten borürün incelenen sıcaklık aralığında daha negatif serbest enerjisi değerlerine sahip olmasından dolayı, karbüre göre oluşumunun daha olası olduğu anlaşılmaktadır. Bunun yanında, artan sıcaklık ile tungsten borür oluşumunun zorlaştığı serbest enerjideki artıştan anlaşılabilmektedir.

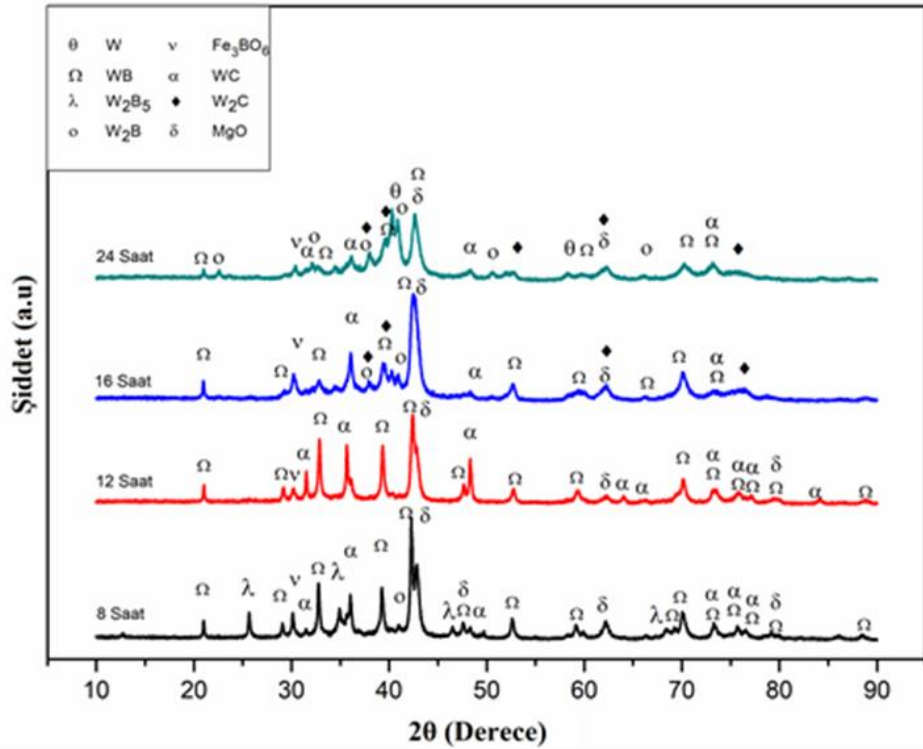


Şekil 5.9 : WO<sub>3</sub>-Mg-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemine ait sıcaklık-oluşum serbest enerjisi ve entalpisi değişimi grafiği (Denklem 5.1)

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

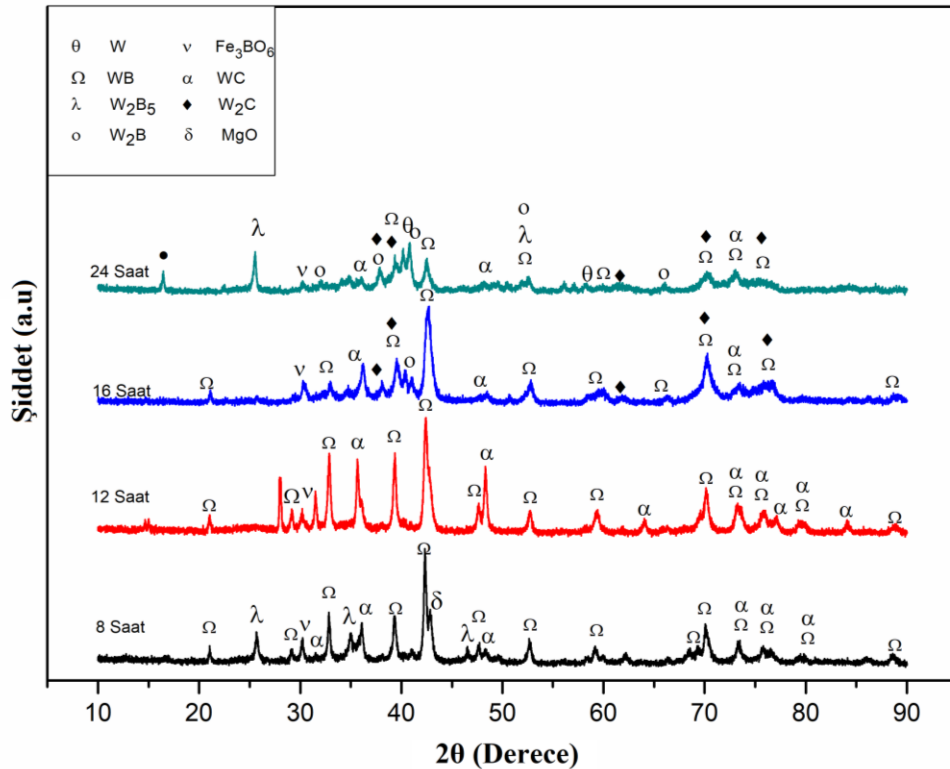
### 6.1 Üretilen Tozların Faz Analizi

WO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Mg toz karışımlarının yüksek enerjili bilyeli değirmende 8, 12, 16 ve 24 saat olmak üzere farklı sürelerde öğütülmesi ile elde edilen tozların XRD paternleri Şekil 6.1’de verilmiştir. Analizden elde edilen sonuçlar, X’Pert HighScore 3.0e programı ve ICDD ve ICSD veritabanları kullanılarak fazlar belirlenmiştir. Yapılan faz analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, 8 ve 12 saat öğütülerek sentezlenen kompozit tozlarda ağırlıklı olarak WB ve WC fazlarının meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca 8 saat mekanokimyasal işlem gören tozlarda W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> fazına rastlanmaktadır. 16 ve 24 saatlik öğütmelerde ise bu fazların yanı sıra W<sub>2</sub>B ve W<sub>2</sub>C fazlarının da oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Öğütme süresinin artışıyla, elde edilen piklerin şiddetlerinin azaldığı ve pik genişliklerinin artarak amorflaşma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Bu



öğütme sürelerinde WB ve WC fazlarını baskın olarak içeren tozlar 12 saatlik öğütme süresi sonrasında elde edilmiştir.

Şekil 6.2 farklı sürelerde mekanokimyasal reaksiyonlara tabii tutulan tozların liç sonrası XRD analizi sonuçları Şekil 6.2’de verilmiştir. Elde edilen XRD paternlerinden MgO fazının öğütme sonrası elde edilen tozlardan tamamen uzaklaştırıldığı ve liç işleminin başarıyla gerçekleştirildiği görülmektedir. Liç öncesi elde edilen fazlara benzer olarak 8 saat öğütülen tozlarda WB,  $W_2B_5$  ve WC yapıları, 12 sa öğütülen tozlarda WB ve WC yapıları, 16 ve 24 saat öğütülen tozlarda ise bunların yanı sıra  $W_2C$  ve  $W_2B$  yapıları da tespit edilmiştir. Buna göre, liç sonrası XRD paternlerinden artan öğütme süresiyle birlikte yapı içerisinde WB ve WC fazları ile  $W_2B$  ve  $W_2C$  fazlarının da görülemeye başlandığı ve elde edilen tungsten borür ve karbür fazlarının stokiyometrilerinde değişimler meydana geldiği söylenebilir. 16 ve 24 saatlik öğütmelerden elde edilen XRD piklerinin şiddetleri, 8 ve 12 saatlik öğütmelerden elde edilen piklere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

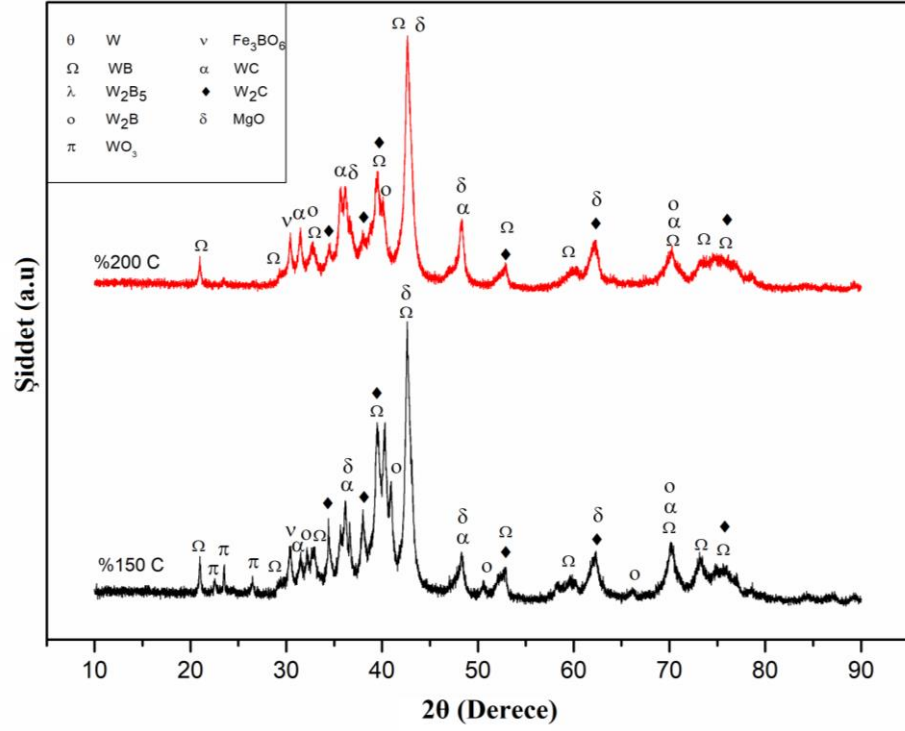
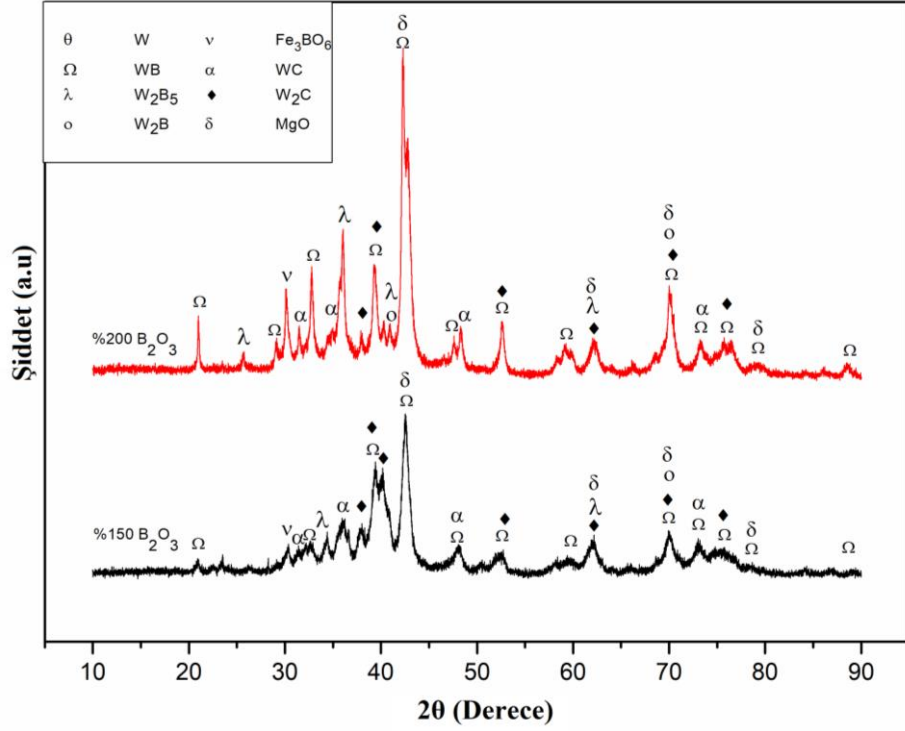


**Şekil 6.2 :** Sentezlenen WC/WB kompozit tozlarına ait liç işlemi sonrası XRD pikleri. Buna göre, faz çeşitliliğinin 16 saat ve daha uzun süreli deneylerde arttığı söylenebilir. Ayrıca, Nasiri-Tabrizi (2014) tarafından  $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$ -C sistemi üzerinde yapılan mekanokimyasal sentezleme çalışmaları sonrasında öğütme süresinin artışıyla yapıda

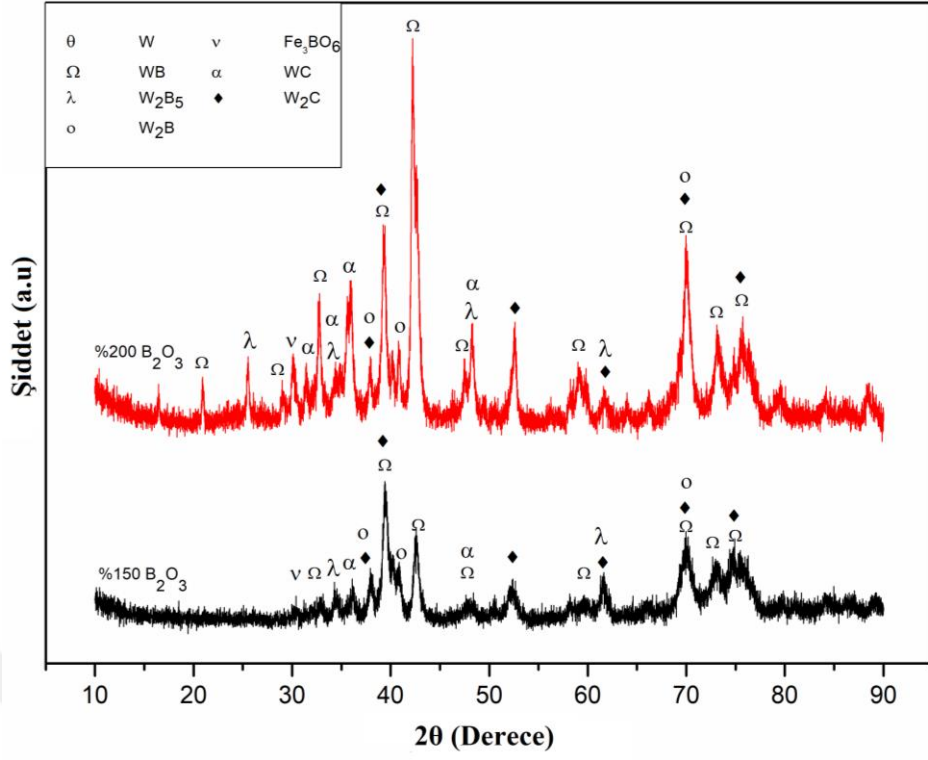
WB ile beraber  $W_2B_5$  fazının oluştuğu raporlanmıştır. Bu nedenle, elde edilen bulguların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Reaktanların stokiometrik oranlarda kullanılması ile üretilen tozların yanında, %150 ve %100  $B_2O_3$  ve C fazlası kullanılarak sentezlenen tozların liç öncesi liç sonrası faz yapıları XRD analizleri ile incelenmiştir. %150 ve %200  $B_2O_3$  fazlası ve %150 ve %200 C fazlası kullanılarak yapılan mekanik öğütmeler sonrası tozların XRD analizleri sırasıyla Şekil 6.3(a) ve (b)'de verilmiştir.  $B_2O_3$  fazlası kullanılarak yapılan mekanokimyasal sentez çalışmalarının Şekil 6.3(a)'da verilen XRD sonuçları incelendiğinde, %150  $B_2O_3$  kullanımında tungsten karbür fazının ağırlıklı olarak  $W_2C$ 'den oluştuğu bunu yanında %200  $B_2O_3$  kullanımında ise WC fazının ağırlık kazandığı gözlenmiştir. Ayrıca, Şekil 6.3(a)'dan her iki durumda da en stabil borür fazı olan WB'nin yanında  $W_2B$  ve  $W_2B_5$  fazlarının pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Derin ve diğ. (2011)'nin yaptığı çalışmada stokiometrik üstü  $B_2O_3$  miktarı ile elde edilen fazların WB- $W_2B$ - $W_2B_5$ 'den oluştuğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, Şekil 6.3(b)'den görüldüğü üzere excess karbon kullanımında ise, %150 C ile yapılan denemelerde yapıda  $WO_3$  fazının bulunduğu ve borür fazlarından  $W_2B$  fazının piklerinin şiddetlendiği ve ağırlık kazandığı gözlenmiştir. %200 oranın C fazlası ile yapılan denemelerde ise karbür fazlarının daha stabil hale geldiği ve borür fazlarının, fazla borür kullanımına göre azaldığı ve bunun yanında yapıda WC fazı ile birlikte hem de  $W_2C$  fazının da yer aldığı belirlenmiştir (Şekil 6.3(b)).

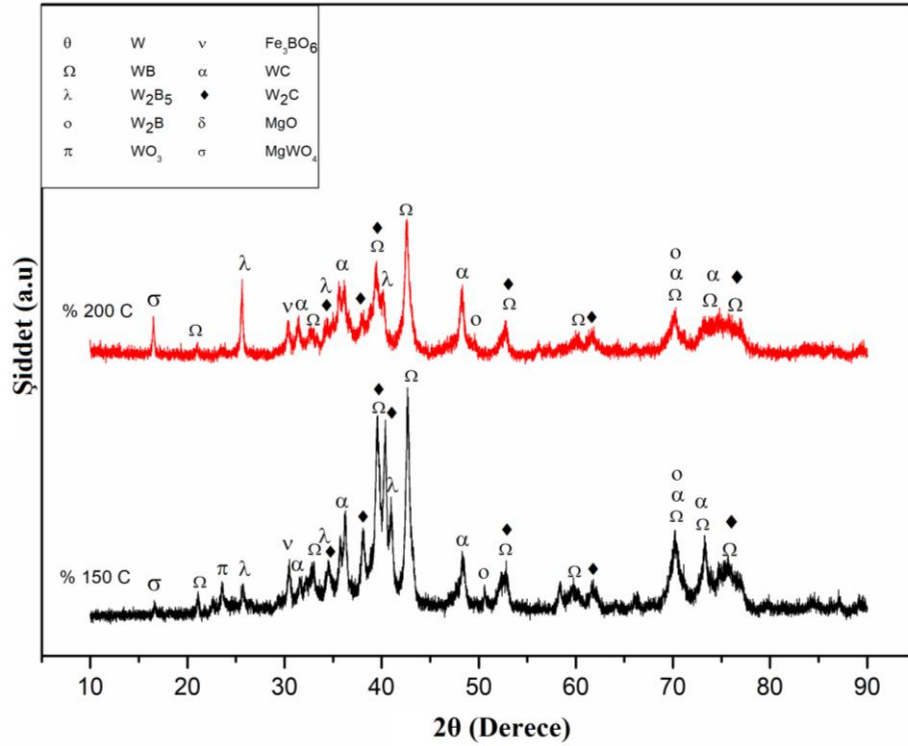
Stokiometrik üstü miktarlarda %150 ve %200 oranlarında  $B_2O_3$  ve C ile sentezlenen tozların liç sonrası elde edilmiş XRD grafikleri ise sırasıyla Şekil 6.4(a) ve (b)'de verilmiştir. Stokiometrik oranın üstünde  $B_2O_3$  ile çalışılan numunelerin liç sonrası XRD analizlerinde borür fazlarının çeşitlendiği, karbür fazlarının ise WC'den daha çok  $W_2C$  olarak bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 6.4(a)). Bunun yanında, Şekil 6.4(b)'de görüldüğü gibi, karbon fazlası kullanılan sistemlerde liç sonrası görülen en önemli değişim  $W_2B_5$  fazına ait piklerin daha belirgin hale gelmesidir.



**Şekil 6.3 :** Stokiyometrik üstü  $\text{B}_2\text{O}_3$  (a) ve grafit (b) kullanılarak öğütülmüş olan tozlara ait liç öncesi XRD pikleri



(a)



(b)

**Şekil 6.4** : Stokiyometrik üstü miktarlarda (a)  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve (b) grafit kullanılarak yapılan denemelere ait tozların liç sonrası XRD analizleri.



## 6.2 Tungsten Borür/Tunsten Karbür Tozlarının Partikül Boyutu Analizleri

Üretilen tozların liç sonrası elde edilen partikül boyutları Malvern™ Mastersizer 3000 cihazında etil alkol ortamında ölçülmüştür. Stokiyometrik oranlarda reaktan kullanılarak yapılan mekanokimyasal işleme ve takiben liç işlemlerinden sonra elde edilen tozlara ait partikül boyutları Çizelge 6.1’de belirtildiği gibidir. Buna göre, öğütme süresinin artışıyla üretilen tozların tane boyutları belirgin şekilde düşüş göstermiştir. 8 sa süreyle mekanokimyasal proses sonrası elde edilen tozların ortalama partikül boyutları 102 µm iken, öğütme süresinin 24 saate çıkarılmasıyla ortalama partikül boyutunun 6,67 µm’a düştüğü gözlenmiştir. Diğer yandan, 12 saatlik öğütme sonrası tozlar en düşük partikül boyutuna ulaştığı ve 16 saate uzatılan öğütme süresi ile birlikte 16,4 67 µm’e ulaştığı görülmektedir.

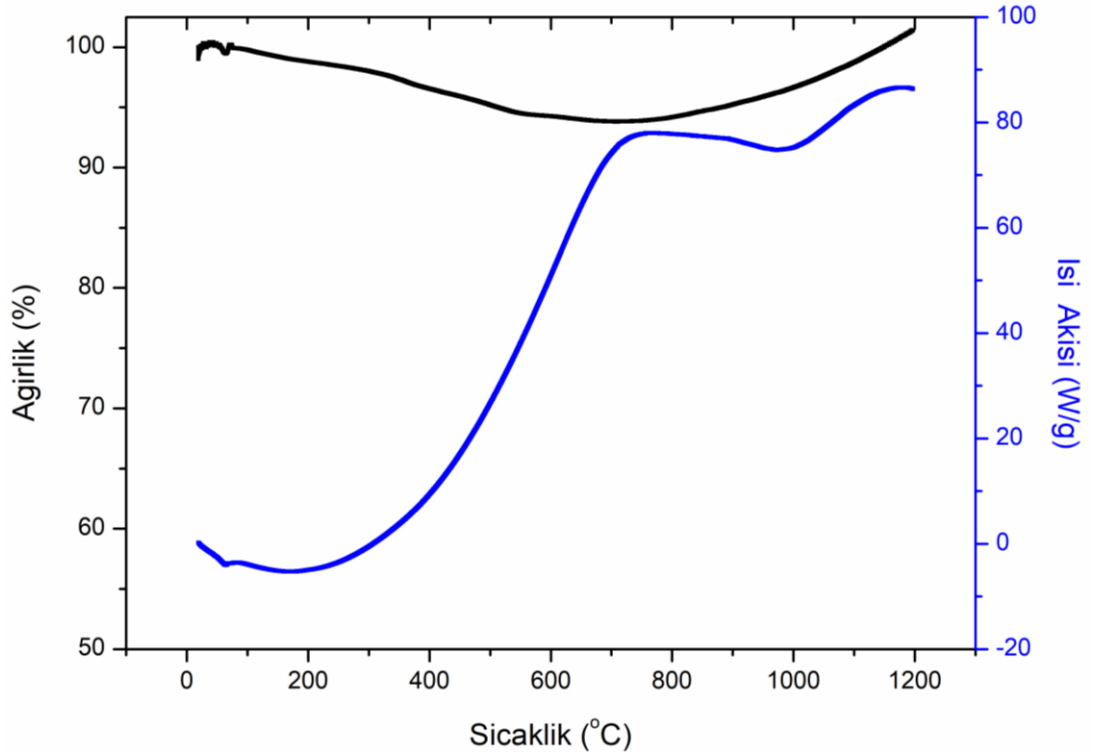
**Çizelge 6.1 :** Stokiyometrik oranda reaktan kullanımı ile elde edilen kompozit tozların öğütme süresine bağlı partikül boyutu değişimi

Öğütme Süresi	Ortalama Partikül Boyutu (µm)
8 Saat	102
12 Saat	3,2
16 Saat	16,4
24 Saat	6,67

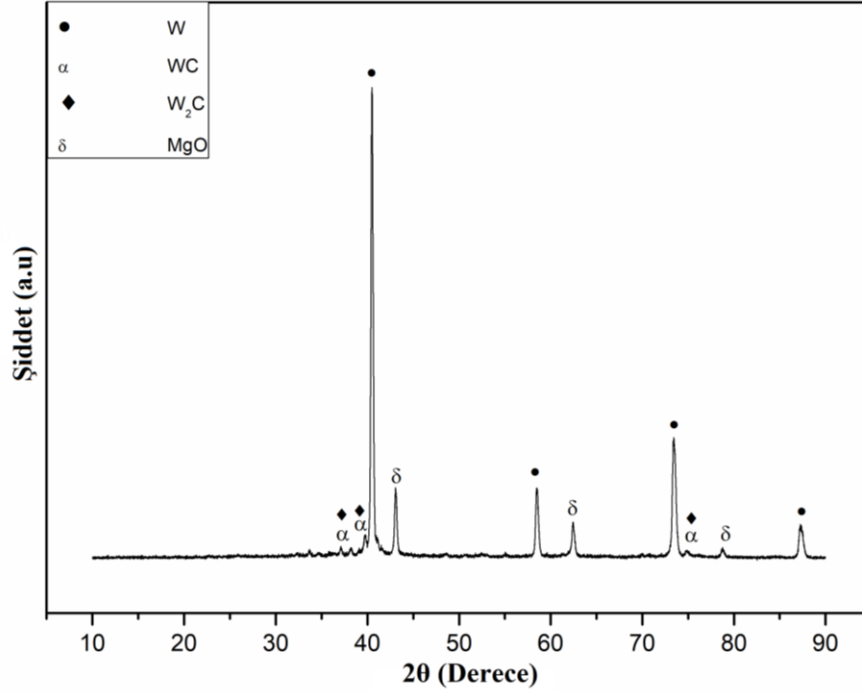
## 6.3 Üretilen Tozların Termal Analizleri

Üretilen tozların termal davranışlarını belirlemek amacıyla mekanokimyasal sentez prosesi sonrası elde edilen tozlara Ar atmosferinde 1200°C’e kadar TA™ Instruments SDT Q600 Differential Scanning Calorimeter (DSC)/Thermogravimetric Analyser (TGA) cihazında, alümina kaplar içinde TG/DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 6.5, 16 saatlik öğütme prosesi sonrası elde edilen tozlara uygulanan termal analize ait TG ve DSC eğrilerini göstermektedir. Ayrıca, faz yapılarındaki değişimin belirlenmesi amacıyla termal analizin ardından tozlara XRD analizi uygulanmış ve sonuçlar Şekil 6.6’da gösterilmiştir. 16 sa öğütülmüş ve ardından 1200 °C’e kadar termal analiz uygulanmış WO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Mg tozlarının DSC grafiğinde yaklaşık 300 ile 900 °C sıcaklıklar arasında oldukça geniş bir ekzotermik pik görülmektedir. Şekil 6.6(b)’de verilen DSC sonrası XRD analizlerinde WxBy fazlarına rastlanmazken, yapıda elementel W fazının varlığı belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 6.6(b)’den WC ve W<sub>2</sub>C

fazlarının belirtilen sıcaklık aralığında yapılan termal analiz sonrası herhangi bir dönüşüme uğramadan yapıda kaldıkları belirlenmiştir. Buradan, Şekil 6.6(a) ve (b)'nin birlikte ele alındığında, DSC eğrisinde görülen geniş ekzotermik dönüşümün tungsten borür fazlarının ayrışması ile ortaya çıkan tungsten oksit oluşumuna ve takiben bu tungsten oksit fazının magnezyum ile redüklenmesine ait olduğu ileri sürülebilir. Bu sıcaklık aralığına  $W_xB_y$  fazlarının oksidasyonunun nedeni öğütme sonrası yapıda kalmış olabilecek  $B_2O_3$  fazlarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, bu sıcaklık aralığında görülen bir miktar ağırlık kaybının bor suboksitlerin süblimasyonundan ileri geldiği kabul edilebilir. Ayrıca, termal analiz sonrası tozların faz yapıları incelendiğinde (Şekil 6.6(b)) tungsten karbür fazlarının tungsten borürlere göre daha yüksek kararlılık gösterdikleri ve stabil olarak kaldıkları söylenebilir.



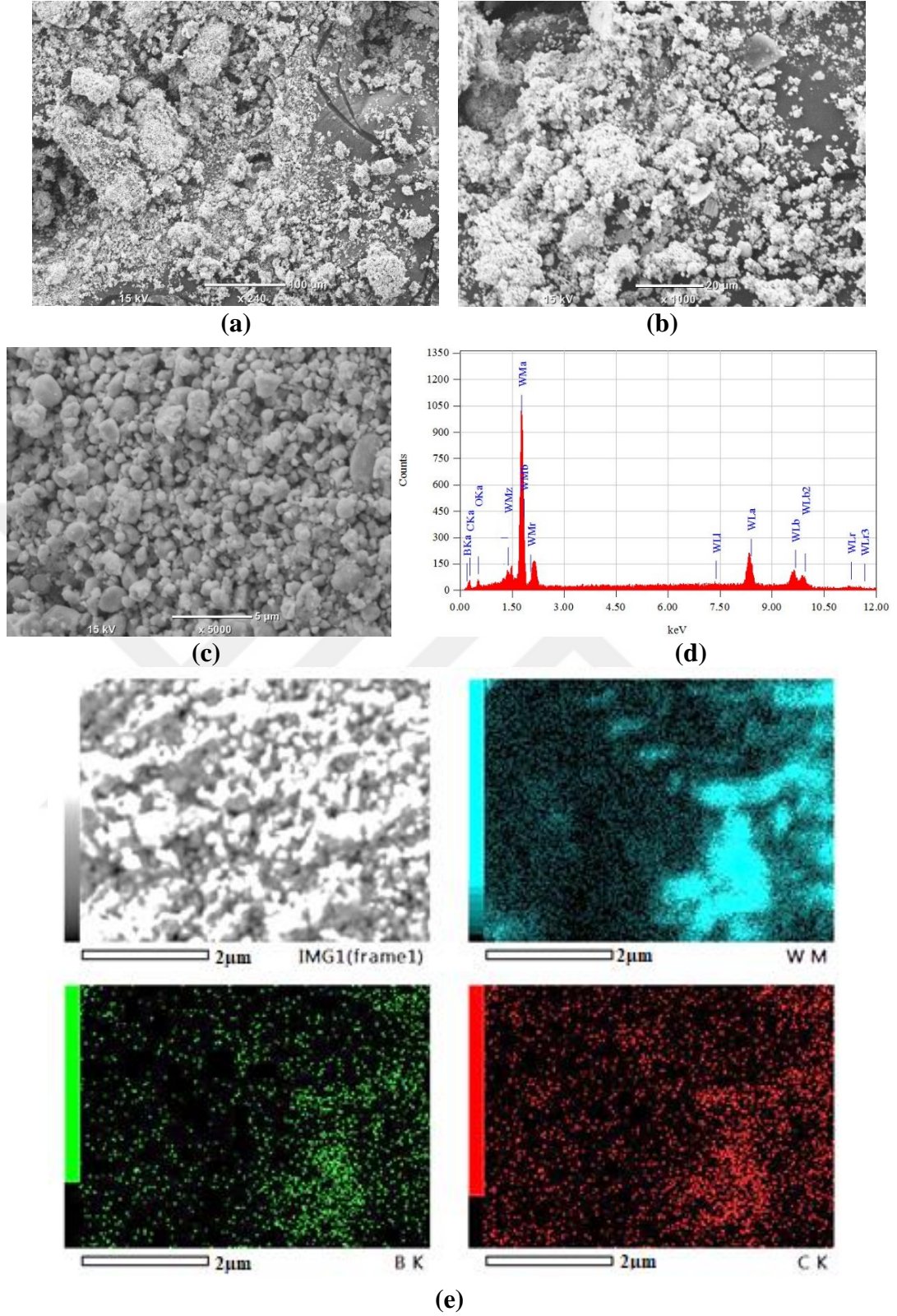
**Şekil 6.5 :** 16 sa öğütme sonrası elde edilen  $WO_3$ - $B_2O_3$ -C-Mg toz karışımlarının termal analiz sonuçları



**Şekil 6.6 :** 16 sa mekanik öğütme sonrası 1200 °C'e kadar termal analiz uygulanmış WO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Mg tozlarının XRD analizi sonuçları.

#### 6.4 Tungsten Borür/Tungsten Karbür Tozlarının Mikroyapısal Analizleri

Üretilen tozların detaylı mikroyapı görüntüleri ve yarı kantitatif bileşim analizleri JEOL™-6000 Neoscope Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazına entegre Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) dedektörü ile yapılmıştır. Böylelikle öğütme sırasında oluşan örneğin WC, W<sub>2</sub>C, WB, W<sub>2</sub>B, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> gibi bileşiklerin, ikincil fazların ve empüritelerin oluşumu veya varlığı, dağılımları nokta alan veya çizgisel EDS ve haritalama (EDS-mapping) analizleri ile tespit edilmiştir. Yine bu fazların morfolojik özellikleri (iğnesel, çubuksu, küresel vb.) SEM (JEOL™-6000 Neoscope) analizi ile belirlenmiştir. Bu amaçla, üretilen tozların çeşitli bölgelerinden 240, 1000 ve 5000 büyütme ile görüntüler elde edilmiştir. WO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Mg eaktanlarının stokiyometrik oranda karıştırılarak 16 sa öğütülmesi ve takiben liç edilmesi ile elde edilen tozların SEM görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 6.7(a)-(e)'de gösterilmiştir. Tozların Şekil 6.7(a)-(c)'de verilen SEM analizlerinde sentezlenen tozların düzensiz ve küresel bir morfolojiye sahip olduğu ve tozların 5 µm altı partiküllerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.7(c)). Bunun yanısıra, Şekil 6.7(a) ve (b)'de 5 µm üzerinde aglomere olmuş partiküller de dikkat çekmektedir. Şekil 6.7(c)'de verilen EDS analizi spektrumuna göre liç sonrası yapıda herhangi bir kalıntı MgO izine rastlanmamıştır. Buna göre, liç işleminin başarılı olarak gerçekleştirildiği ve MgO fazının yapıdan tamamen



**Şekil 6.7** : SPEX değirmende 16 sa öğütme ve takiben liç işlemi uygulanmış  $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$ -C tozlarına SEM görüntüleri: (a) 240X büyütme, (b)1000X büyütme, (c) 5000X büyütme, (d) (c)'de görülen bölgeye ait noktasal EDS analizi ve (e) EDX-haritalama analizleri.

giderildiği söylenebilir. Bunun yanında, noktasal EDS analizlerinde yüksek oranda karbür ve borür fazları saptanmıştır. Ayrıca, noktasal EDS analizinin sonuçları Çizelge 6.2’de verilmiştir. EDS analizi neticesinde yapıda bulunan karbon ve bor miktarları sırasıyla %14,73 ve %8,19 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, EDX analizlerinde yapıda bir miktar oksijen bulunduğu belirlenmiştir. Şekil 6.7(e)’de verilen EDX-haritalama analizi görüntüleri incelendiğinde W, B ve C elementleri için elde edilen dağılımların üst üste çakıştığını ve birbirlerini tamamladıkları görülmektedir. Bu durum, tungsten karbür ve tungsten borür fazlarının izlenen tozlar içerisindeki varlığını ve bu fazların yapı içerisinde homojen ve iç içe geçmiş bir şekilde dağılmış olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, elde edilen EDX-haritalama görüntüleri üretilen tozların kompozit toz karakterine sahip olduğunun bir kanıtı olarak düşünülebilir.

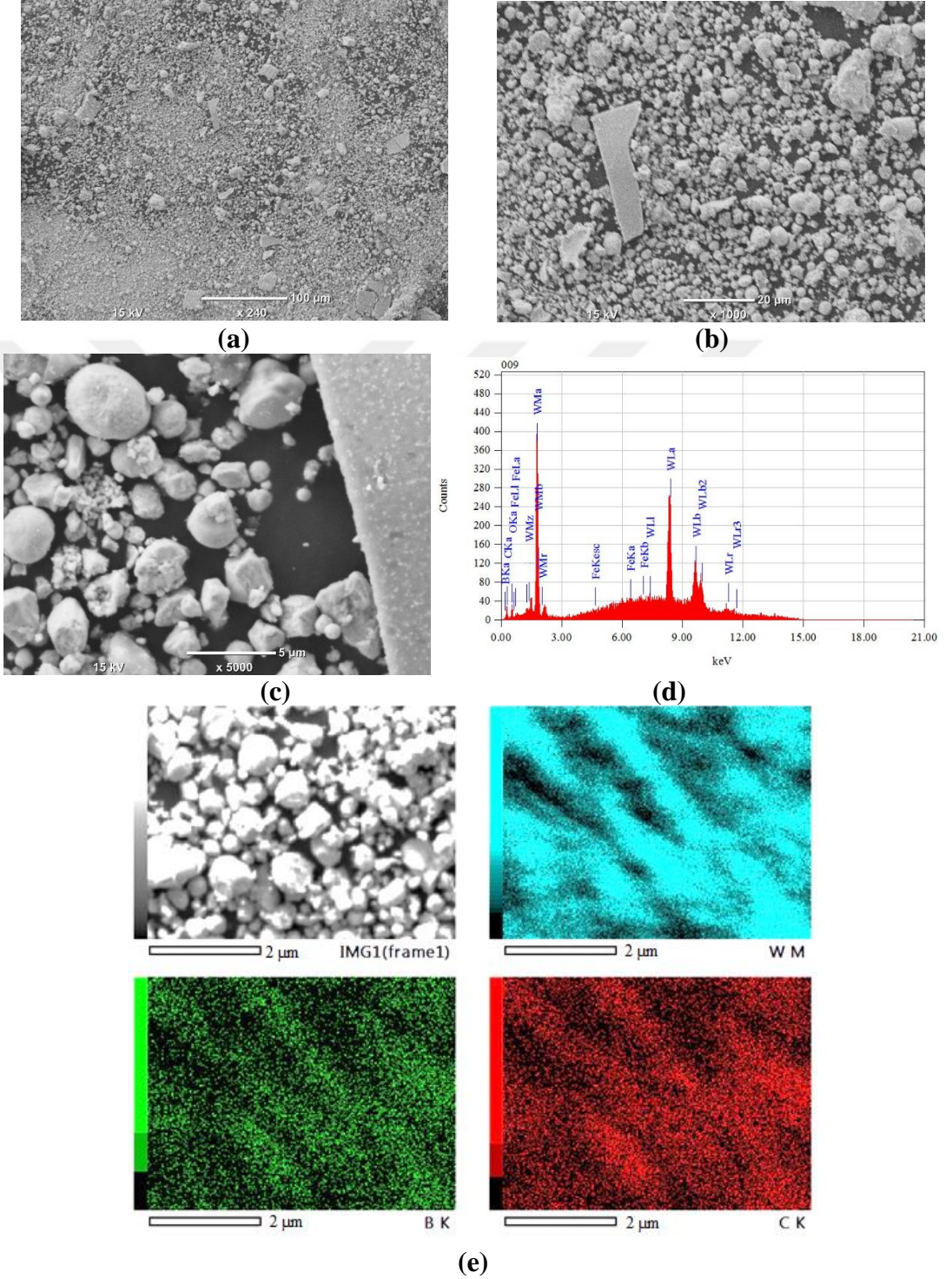
**Çizelge 6.2 :** Şekil 6.7(c)’de gösterilen bölgeye ait EDS elemental analiz sonuçları

<b>Element</b>	<b>W</b>	<b>C</b>	<b>B</b>	<b>O</b>
Miktar (%)	67,21	14,73	8,19	9,29

%150 oranda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan ve 16 sa mekanik öğütme ile üretilen tozların liç işlemi sonrası SEM görüntüleri ve EDS ve EDX-haritalama analizi sonuçları Şekil 6.8(a)-(e)’de verilmiştir. Şekil 6.8(a)-(c)’de verilen farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerinde tozların stokiometrik oranlarla çalışılan tozlardakine benzer olarak küresel veya yuvarlak şekilli partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6.8(c)’de görülen tozların boyutları yaklaşık 5 µm civarındadır. Bununla birlikte, Şekil 6.8(a) ve (b)’de daha iri ve aglomerasiyona uğramış partiküllerin varlığı da söz konusudur. Şekil 6.8(d)’de verilen EDS analizi sonuçlarına göre yapıda liç sonrası kalıntı MgO izine rastlanmamıştır. Ayrıca, Çizelge 6.3’de verilen EDS sonuçlarına göre Şekil 6.8(c)’de görülen noktasal bölgedeki B miktarı %10,72, C miktarı ise %21,41 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, tozların belli bir miktar O içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 6.8(e)’de verilen EDX-haritalama görüntüleri doğrultusunda tungsten, karbon ve bor elementleri için elde edilen dağılımların yeniden üst üste geldiği ve tungsten karbür ve borür fazlarının homojen bir şekilde meydana geldiği saptanmıştır. Karbon haritalama görüntüsünün bora göre yoğun olması da EDS elemental analizi ile uyumlu bir sonuç vermektedir.

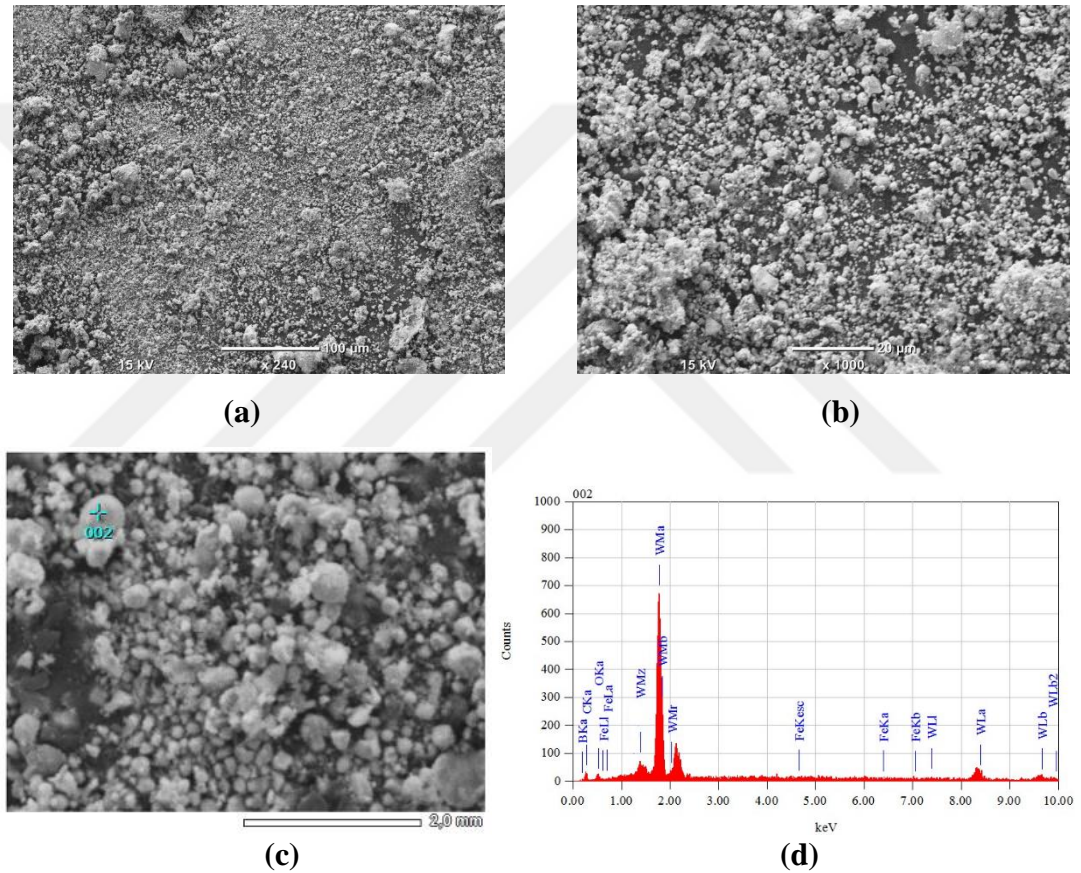
**Çizelge 6.3** : Şekil 6.8(d)'de belirtilen bölgeye ait EDS elemental analiz sonuçları

Element	W	C	B	O	Fe
Miktar (%)	53,24	21,41	10,72	13,51	0,21



**Şekil 6.8** : SPEX değirmende 16 sa mekanik öğütülmüş  $WO_3$ -Mg-%150  $B_2O_3$ -C tozlarının liç işlemi sonrası SEM görüntüleri: (a) 240X büyütme, (b) 1000X büyütme, (c) 2000X büyütme, (d) SEM görüntüsü alınan bölge ve bu bölgeye ait EDS analizi, (e) EDX-aritalama analizleri.

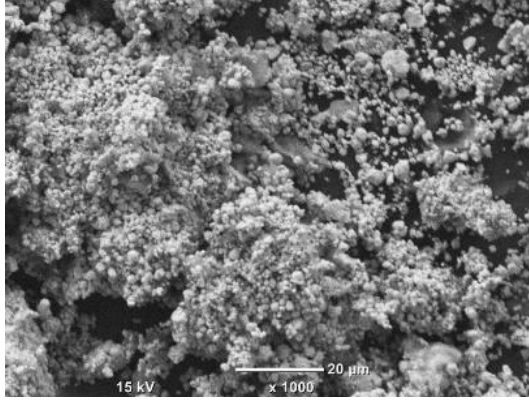
% 150 oranda grafit kullanılan ve 16 sa mekanik öğütme ile üretilen tozların liç işlemi sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizi sonucu Şekil 6.9(a)-(d)'de verilmiştir. SEM görüntülerinden tozların yuvarlatılmış ve küresel şekilli bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, tozların aglomere parçaları içermekle birlikte serbest partiküllerinin boyutlarının yaklaşık 5 µm altı olduğu özellikle Şekil 6.9(b)'den görülmektedir. Bunun yanında, Şekil 6.9(d)'de verilen EDS spektruma göre tozların kalıntı MgO içermediği ve yüksek safiyette elde edildiği söylenebilir. Şekil 6.9(c)'de görülen noktasal bölgenin Çizelge 6.4'de verilen EDS analizi sonuçlarına göre, yapıdaki B ve C miktarları sırasıyla %8,00 ve %17,51 olarak belirlenmiştir.



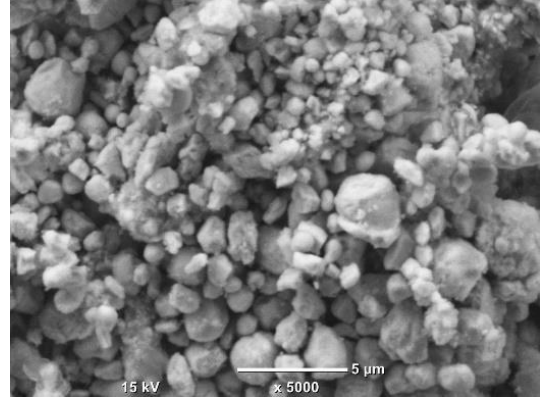
**Şekil 6.9 :** SPEX değirmende 16 sa öğütülmüş  $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$ -%150 C tozlarının liç sonrası SEM görüntüleri: (a) 240X büyütme, (b)1000 X büyütme, (c) 2000 X büyütme ve (d) SEM görüntüsü alınan bölgeye ait EDS analizi

**Çizelge 6.4 :** Şekil 6.9(d)'de gösterilen noktaya ait EDS elemental analiz sonuçları

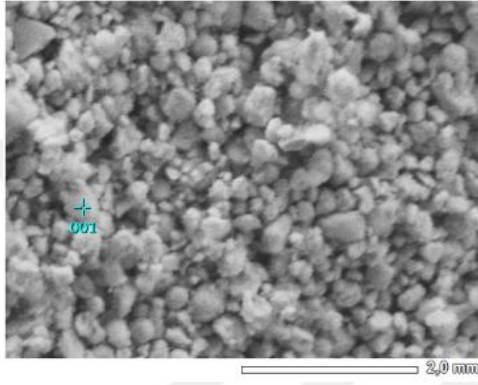
Element	W	C	B	O	Fe
Miktar (%)	68,62	17,51	8,00	5,61	0,27



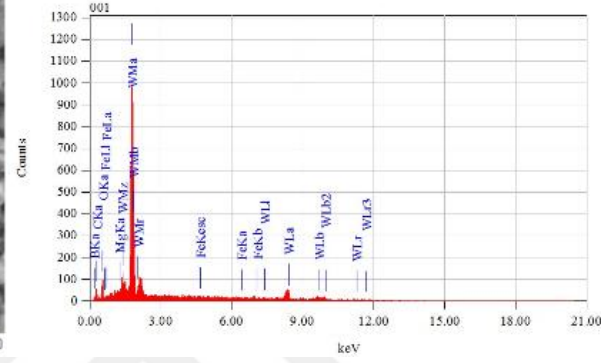
(a)



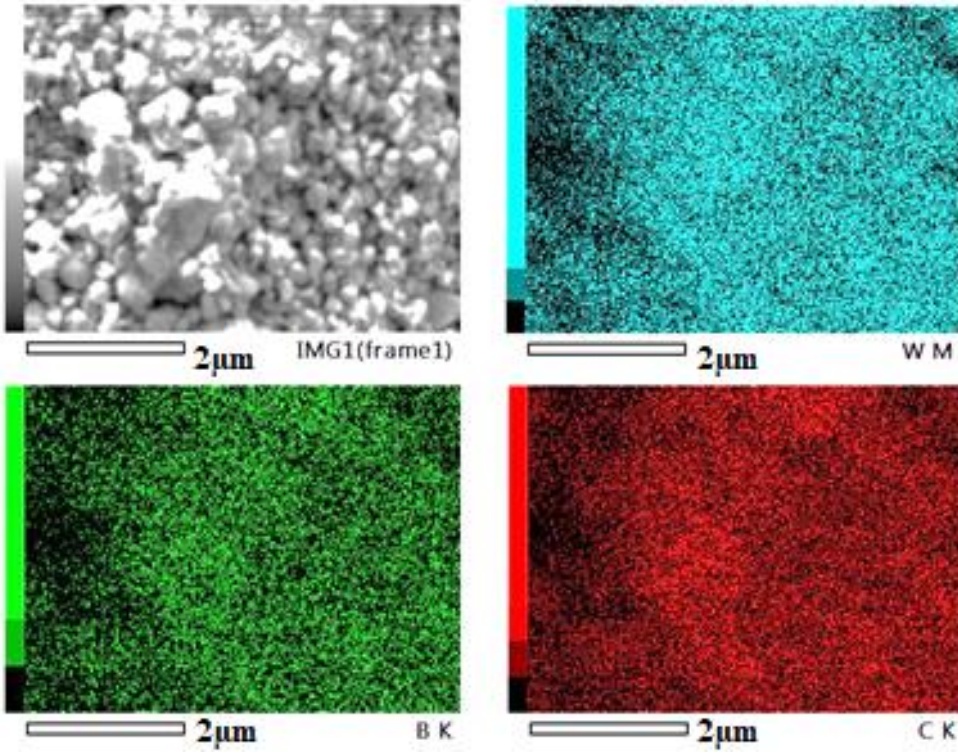
(b)



(c)



(d)



(e)

**Şekil 6.10** : Spex değirmende 6 sa öğütülmüş  $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$ -%200 C tozlarının liç işlemi sonrası SEM görüntüleri: (a) 1000X büyütme, (b) 5000X büyütme, (d) (c)'de gösterilen bölgeye ait EDS analizi ve (e) EDX-haritalama analizi

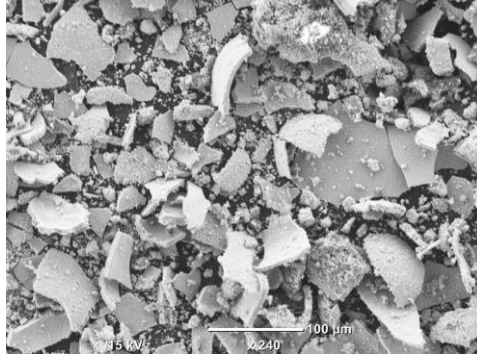


Şekil 6.10(a)-(e) %200 oranda grafit kullanılan ve 16 sa mekanik öğütme ve liç işlemi sonrası elde edilen tozların SEM görüntüleri, EDS ve EDX-haritalama analizi sonuçlarını göstermektedir. Tozların özellikle Şekil 6.10(b)'de verilen SEM görüntülerinde küresel morfolojiye ve 5µm altı ortalama partikül boyutuna sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6.10(c)'de görülen noktasal bölgenin Şekil 6.10(e)'de verilen EDS spektrumuna ve Çizelge 6.5'de görülen EDS analizi sonuçlarına göre C miktarı %16,75 ve bor miktarı %12,62 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin %150 C içeren numune için belirlenen %17,51 C ve %8 B miktarına göre bor açısından daha fakir bölgeyi işaret ettiği anlaşılmaktadır. Seçili bölgeye ait EDX-haritalama görüntüleri Şekil 6.10(e)'de verilmiştir. Bu bölgede W, C ve B oldukça homojen şekilde dağılmıştır. Bu bölgedeki karbon ve bor yoğunluğu birbirine daha yakın olarak gözlenmiştir. Haritalama görüntülerinde karbon ve borun aynı bölgelerde yoğunlaşması, borür ve karbür fazlarının yapıda homojen şekilde dağıldığını göstermektedir. Üst üste gelen bu borür/karbür yapıları, kompozit karakterde tozların başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

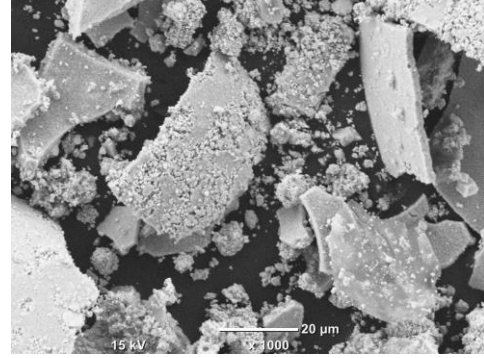
%150 oranda B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılan ve 16 sa mekanik öğütme ile üretilen tozların liç işlemi sonrası SEM görüntüleri ve EDS ve EDX-haritalama analizi sonuçları Şekil 6.11(a)-(e)'de verilmiştir. Şekil 6.8(a)-(c)'de verilen farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerinde, düşük büyütmelerde büyük taneli/plaka şeklinde yapılar görülsede yüksek büyütmelerde tozların stokiometrik oranlarla çalışılan tozlardakine benzer olarak küresel veya yuvarlak şekilli partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6.11(c)'de görülen tozların boyutları yaklaşık 5 µm'un altındadır. Bununla birlikte, Şekil 6.11(a) ve (b)'de daha iri ve aglomerasyona uğramış partiküllerin varlığı da söz konusudur. Şekil 6.8(d)'de verilen EDS analizi sonuçlarına göre yapıda liç sonrası kalıntı MgO izine rastlanmamıştır. Ayrıca, Çizelge 6.6'de verilen EDS sonuçlarına göre Şekil 6.11(c)'de görülen noktasal bölgedeki B miktarı % 10,72, C miktarı ise %21,41 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, tozların belli bir miktar O içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 6.8(e)'de verilen EDX-haritalama görüntüleri doğrultusunda tungsten, karbon ve bor elementleri için elde edilen dağılımların yeniden üst üste geldiği ve tungsten karbür ve borür fazlarının homojen bir şekilde meydana geldiği saptanmıştır. Fakat bu bölgede alınan haritalama analizinde bor ve karbonun seyrek dağılımı da gözlenmiştir.

**Çizelge 6.5 :** Şekil 6.10(d)'de belirtilen noktaya ait EDS elemental analiz sonuçları

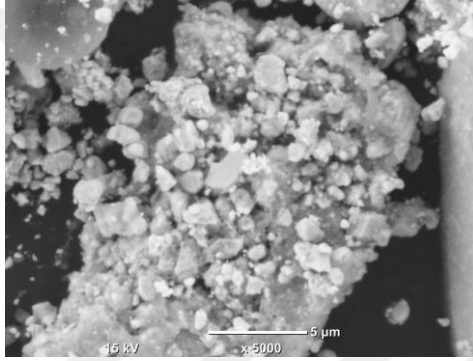
Element	W	C	B	O
Miktar (%)	56,47	16,75	12,62	14,16



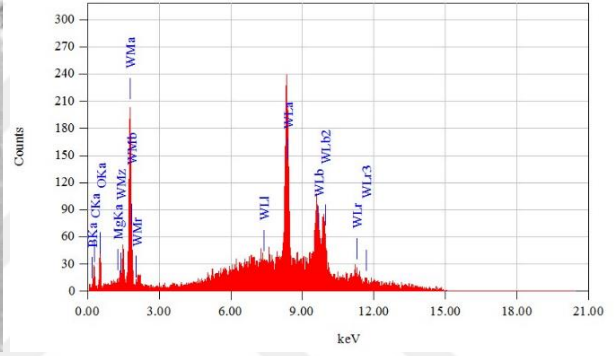
(a)



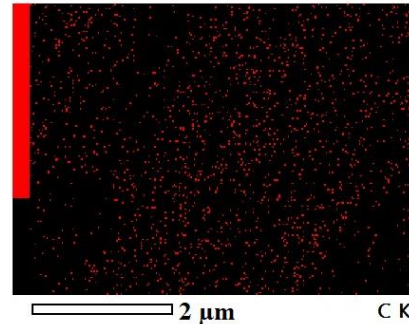
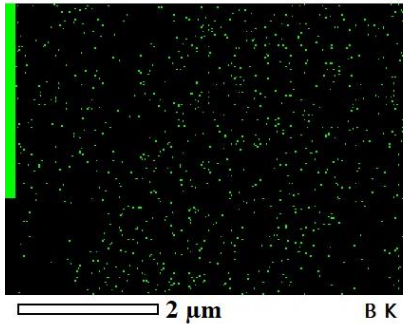
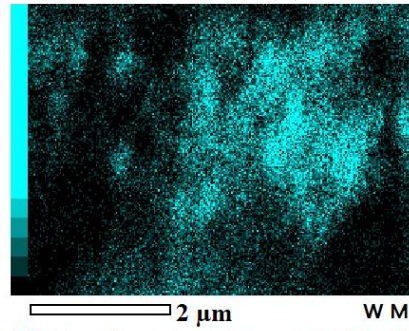
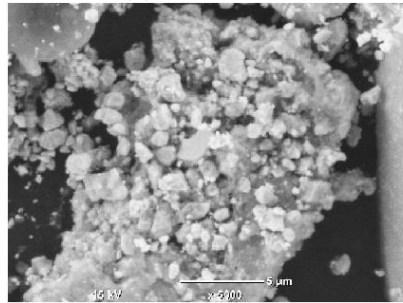
(b)



(c)



(d)



(e)

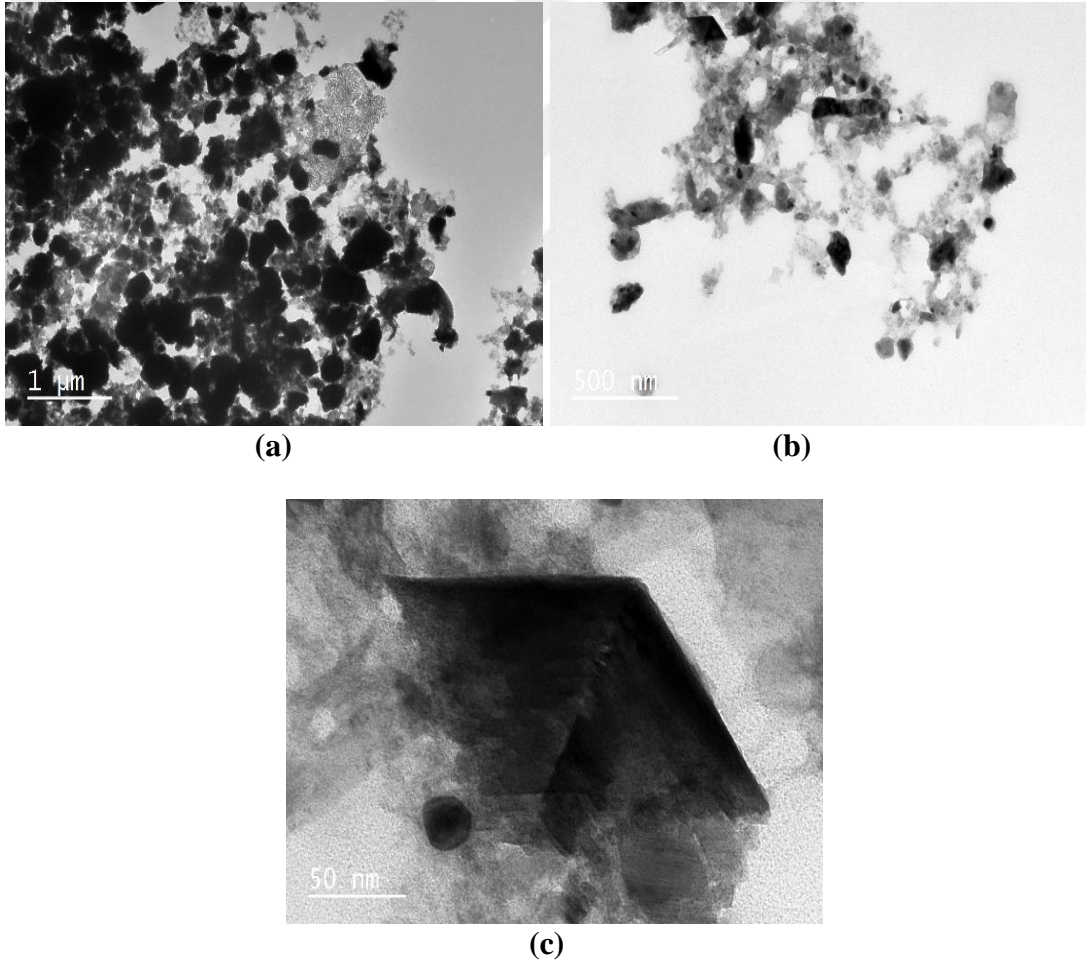
**Şekil 6.11** SPEX değirmende 16 sa mekanik öğütülmüş  $WO_3$ -Mg-%200  $B_2O_3$ -C tozlarının liç işlemi sonrası SEM görüntüleri: (a) 240X büyütme, (b) 1000X büyütme, (c) 5000X büyütme, (d) SEM görüntüsü alınan bölge ve bu bölgeye ait EDS analizi ve (e) EDX-haritalama analizleri.

**Çizelge 6.6:** Şekil 6.11(d)'de belirtilen noktaya ait EDS elemental analiz sonuçları

Element	W	C	B	O	Mg
Miktar (%)	57,26	17,44	8,55	16,51	0,25

### 6.5 Üretilen Tozların TEM Analizi

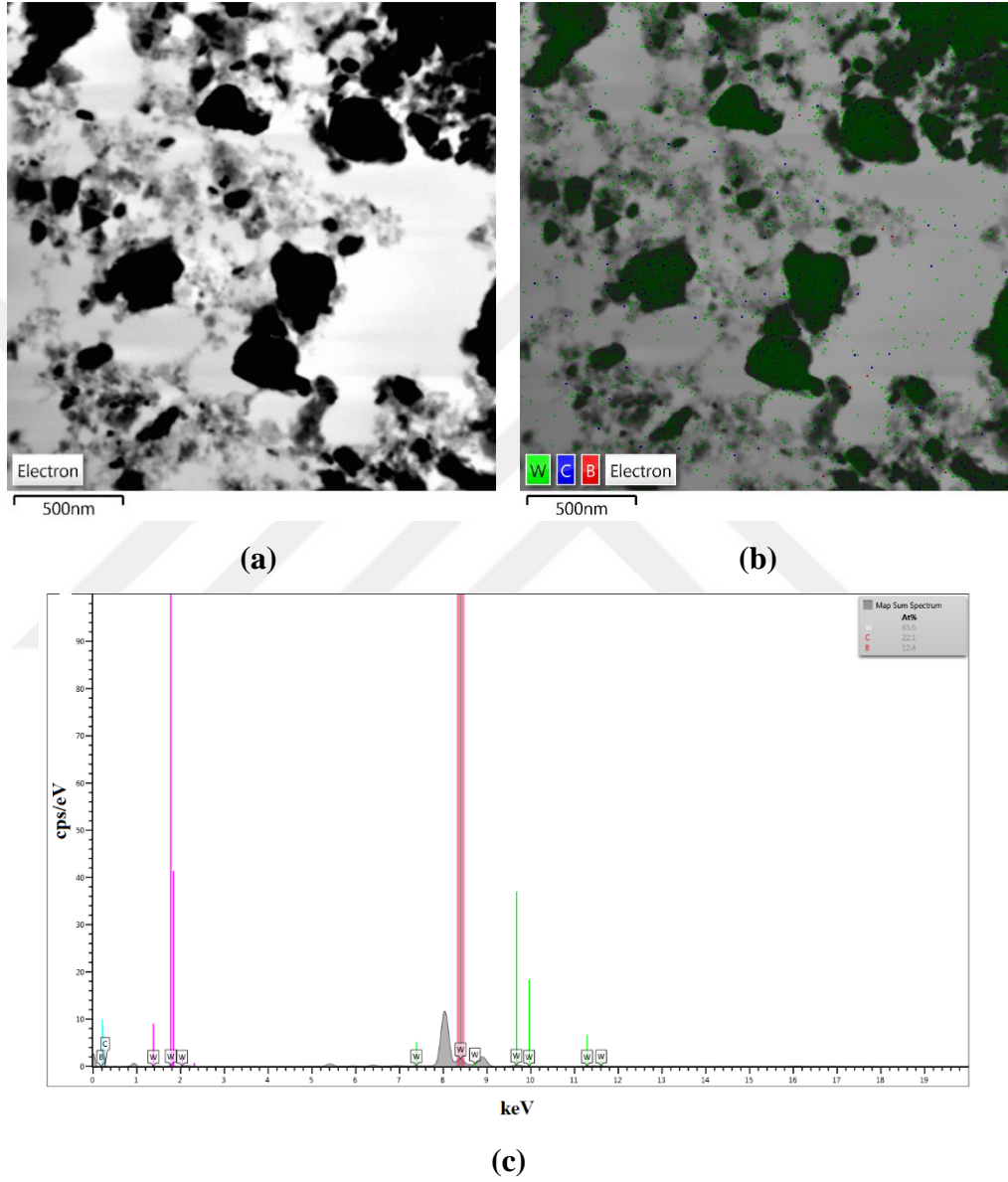
WO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg-C sisteminde stokiometrik tozların 16 sa mekanokimyasal sentezi ile üretilen tozların JEOL™ JEM-2100 (UHR) model TEM cihazında alınan görüntüler Şekil 6.12(a)-(c)'de verilmiştir. Şekil 6.12(a)'da verilen TEM görüntüsünde 500 µm ve altı küresel ve köşeli morfolojiye sahip partiküller görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6.12(b) ve (c)'de yaklaşık 100 nm ve altına kadar düşük partikül boyutuna sahip tozlar gözlenmiştir. TEM analizlerinde belirlenen morfolojik özelliklerin Şekil 6.12'de verilen SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 6.12:** Stokiometrik WO<sub>3</sub>-Mg-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C sisteminin 16 sa öğütme ve saflaştırma işlemleri sonrası (a) 1 µm, (b) 500 nm ve (c) 50 nm skalada büyütülmüş TEM görüntüleri

Şekil 6.13(a)'da gösterilen bölgeden alınan ve 6.13(c)'de verilen TEM-EDS analizine göre yapıda tungsten oranı %65,6, karbon oranı %22,1 ve bor oranı % 12,4 olarak

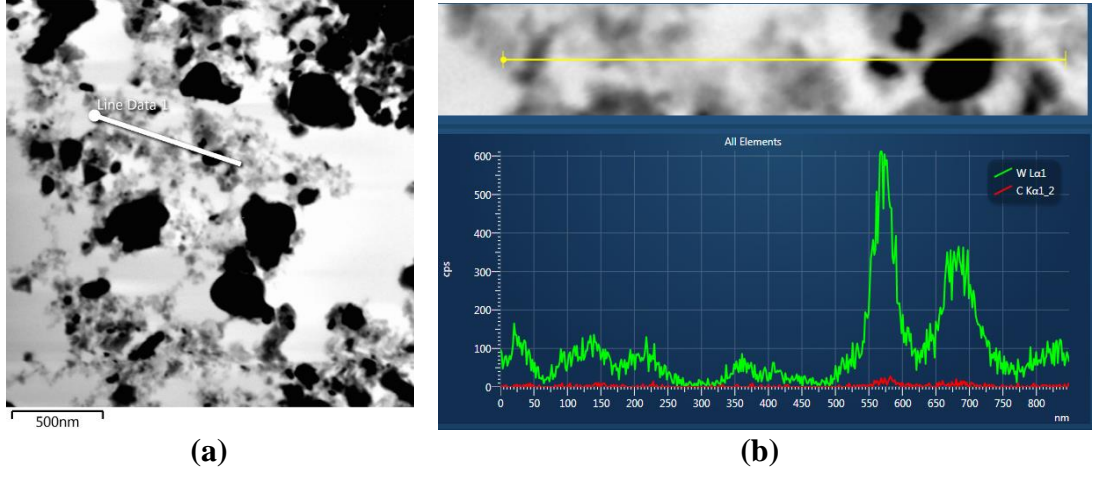
belirlenmiş ve Çizelge 6.7’de verilmiştir. Şekil 6.13(b)’de gösterilen TEM-EDX haritalama analizine göre SEM analizindeki sonuçlara paralel olarak karbon ve borun, tungsten ile beraber aynı bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir. Bunların yanında, Şekil 6.14(b)’de verilen TEM çizgisel EDS analizi sonuçlarına göre Şekil 6.14(a)’da gösterilen Line 1 hattı boyunca tungsten ve karbon elementlerinin varlığı belirlenmiştir.



**Şekil 6.13:** 16 sa öğütülmüş  $WO_3$ -Mg- $B_2O_3$ -C sistemine ait: (a) TEM-EDS ve haritalama analizi yapılan bölgenin TEM görüntüsü, (b) TEM-EDX haritalama analizi sonucu ve (c) EDS analiz sonucu

**Çizelge 6.7:** TEM-EDS analizinde belirlenen elementlerin % ağırlık dağılımları

Element	Tungsten	Karbon	Bor
Miktar (%)	65,6	22,1	12,4



**Şekil 6.14:** 16 sa öğütülmüş ve saflaştırılmış stokiometrik tozların (a) TEM-Çizgisel analizi alınan bölgenin görüntüsü ve (b) çizgisel analiz sonuçları



## 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada insitu olarak tungsten oksit ve Eti Bor firmasından temin edilen yerli bor oksit hammaddelerinden mekanokimyasal sentez ile tungsten borür-tungsten karbür kompozit tozlarının sentezi yapılmıştır. Farklı stokimetric bileşimlerdeki  $WO_3$ - $B_2O_3$ -C-Mg dörütlü sistemindeki toz karışımları yüksek enerjili bilyeli değirmende 8, 12, 16 ve 24 sa boyunca mekanokimyasal öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışmalar neticesinde tüm öğütme süreleri sonucunda tungsten borür-tungsten karbür kompozit tozlarının sentezi sağlanmıştır. 8 sa mekanokimyasal öğütme işlemi sonucunda elde edilen yapıda ağırlıklı olarak WB,  $W_2B_5$  ve WC fazları bulunmakta iken, 12 sa işlem görmüş tozlarda WB ve WC fazlarının ağırlık kazandığı tespit edilmiştir. Ayrıca, 16 ve 24 sa mekanokimyasal işlem sonrası elde edilen yapıların WB,  $W_2B$ ,  $W_2B_5$  borür fazlarını ve WC ve  $W_2C$  fazları olmak üzere karbür fazlarını içerdığı belirlenmiştir. Buna göre artan öğütme süresi ile birlikte, borür ve karbür fazlarının farklı stokimetriclere sahip bileşiklerinin oluşma ihtimalinin arttığı anlaşılmaktadır.

Mekanokimyasal proses sonrası uygulanan asit liçi ile yapıda reaksiyon yan ürünü olarak oluşan MgO fazının giderilerek yüksek safiyette tozlar elde edilmiştir.

Ayrıca, mekanokimyasal sentezleme çalışmalarında %150 ve %200 excess miktarlarda  $B_2O_3$  ve C kullanımının elde edilen fazlar üzerindeki etkisi incelenmiştir. %150  $B_2O_3$  kullanımında tungsten karbür fazının ağırlıklı olarak  $W_2C$  olarak oluştuğu, %200  $B_2O_3$  kullanımında ise WC fazının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca her iki excess miktarda da durumda da en stabil borür fazı olan WB'nin yanında  $W_2B$  ve  $W_2B_5$  oluşumunun da arttığı belirlenmiştir. %150 excess miktarda C kullanımında ise yapıda  $WO_3$  bulunduğu belirlenmiştir. Ayrıca borür fazlarında sıklıkla  $W_2B$  fazı belirlenmiştir. %200 C kullanımında ise karbür fazlarının daha stabil hale geldiği ve borür fazlarının pik şiddetlerinin fazla borür kullanımına göre azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, 8 sa mekanokimyasal öğütme sonrası elde edilen tozların ortalama partikül boyutları 102  $\mu m$  olarak belirlenmiş iken, 24 saatlik mekanokimyasal işlem sonunda partikül boyutunun 6,67  $\mu m$ 'a düştüğü belirlenmiştir.

Yapılan SEM analizlerinde ise ortalama partikül boyutu yaklaşık 5 µm olarak gözlenen ve genel olarak küresel morfolojiye sahip tozlardan ibaret olduğu belirlenmiştir. EDS analizlerinde ise XRD analizleri ile uyumlu olarak MgO fazının yapıdan tamamen giderildiği anlaşılmıştır. Bunun yanında, stokiyometrik oranda reaktanlar kullanılarak sentezlenen tozlarda EDS analizi sonucu W oranı ağ. % 67,21, C ve B oranı ise sırasıyla ağ. %14,73 ve % 8,19 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, EDX haritalama analizi sonuçlarına göre tozların içerdiği borür ve karbür fazlarının yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı ve elde edilen tozların kompozit toz karakterine sahip olduğu anlaşılmıştır.



## KAYNAKLAR

- Aronsson, B. (2013).** *Borides Part A: Basic Factors, Modern Materials* (Vol. 2). Academic Press Inc.
- Bahrami-Karkevandi, M., Nasiri-Tabrizi, B., Wong, K. Y., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Fallahpour, A., Saber-Samandari, S., Basirun, W. J. (2019).** Mechanochemistry approach to produce in-situ tungsten borides and carbides nanopowders: Experimental study and modeling, *Materials Chemistry and Physics*, 224(November 2018), 47–64.
- Chen, W. H., Nayak, P. K., Lin, H. T., Chang, M. P., & Huang, J. L. (2014).** Synthesis of nanostructured tungsten carbide via metal-organic chemical vapor deposition and carburization process, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 47, 44–48.
- Dang, J., Wu, Y., Lv, Z., & Lv, X. (2018).** Preparation of tungsten carbides by reducing and carbonizing WO<sub>2</sub> with CO. *Journal of Alloys and Compounds*, 745, 421–429.
- Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Mahabadi, M. K., & Torabi, O. (2016).** An investigation on the mechanochemical behavior of the Ca-C-Cu<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> quaternary system to synthesize the Cu-WC nanocomposite powder, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 54, 75–81.
- Enneti, R. K. (2015).** Synthesis of nanocrystalline tungsten and tungsten carbide powders in a single step via thermal plasma technique, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 53, 111–116.
- Ghorbantabar Omran, J., Sharifitabar, M., & Shafiee Afarani, M. (2018).** On the self-propagating high-temperature synthesis of tungsten boride containing composite powders from WO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg system. *Ceramics International*, 44(12), 14355–14362.
- Gubisch, M., Liu, Y., Krischok, S., Ecke, G., Spiess, L., Schaefer, J. A., & Knedlik, C. (2005).** *Tribological characteristics of WC<sub>1-x</sub>, W<sub>2</sub>C and WC tungsten carbide films. Dirac's Difference Equation and the Physics of Finite Differences* (Vol. 48), Elsevier Masson SAS.
- Hoseinpur, A., Vahdati Khaki, J., & Marashi, M. S. (2013).** Mechanochemical synthesis of tungsten carbide nano particles by using WO<sub>3</sub>/Zn/C powder mixture, *Materials Research Bulletin*, 48(2), 399–403.
- Itoh, H., Matsudaira, T., Naka, S., Hamamoto, H., & Obayashi, M. (1987).** Formation process of tungsten borides by solid state reaction between tungsten and amorphous boron, *Journal of Materials Science*, 22(8), 2811–2815.
- Jiang, G., Zhuang, H., & Li, W. (2004).** Combustion synthesis of tungsten carbides under electric field II. Field-activated pressure-assisted combustion synthesis,



*Ceramics International*, 30(2), 191–197.

- Kim, J. C., & Kim, B. K. (2004).** Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process, *Scripta Materialia* 50, 969–972.
- Kirakosyan, K. G., Manukyan, K. V., Kharatyan, S. L., & Mnatsakanyan, R. A. (2008).** Synthesis of tungsten carbide-carbon nanomaterials by combustion reaction, *Materials Chemistry and Physics*, 110(2–3), 454–456.
- Kosolapova, T. V. (1971).** *CARBIDES*, Plenum Press, New York-London.
- Lassner, E., & Schubert, W.-D. (1999).** *Index. Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds Erik Lassner and Wolf-Dieter Schubert. Tungsten. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, London .
- Lassner, E., Schubert, W.-D., Lüderitz, E., & Wolf, H. U. (2000).** Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society.
- Li, P., Liu, Z., Cui, L., Zhai, F., Wan, Q., Li, Z., Qu, X. (2014).** Tungsten carbide synthesized by low-temperature combustion as gas diffusion electrode catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 10911–10920.
- Lin, M. (2005).** Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining, *Ceramics International* 31, 1109–1115.
- Ma, J., & Zhu, S. G. (2010).** Direct solid-state synthesis of tungsten carbide nanoparticles from mechanically activated tungsten oxide and graphite, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(5), 623–627.
- Ma, K., Cao, X., Jiang, T., Yang, H., & Xue, X. (2018).** In situ synthesis, mechanical properties, and microstructure of reactively hot pressed WB4 ceramic with Ni as a sintering additive, *Ceramics International*, 44(16), 19442–19450.
- Ma, K., Cao, X., Yang, H., & Xue, X. (2017).** Formation of metastable tungsten tetraboride by reactive hot-pressing, *Ceramics International*, 43(12), 8551–8555.
- Medeiros, F. F. P., De Oliveira, S. A., De Souza, C. P., Da Silva, A. G. P., Gomes, U. U., & De Souza, J. F. (2001).** Synthesis of tungsten carbide through gas-solid reaction at low temperatures, *Materials Science and Engineering A*, 315(1–2), 58–62.
- Mehrabani, H. Y., Babakhani, A., & Vahdati-khaki, J. (2019).** A discussion on the formation mechanism of tungsten carbides during mechanical milling of CaWO<sub>4</sub>-Mg-C mixtures, *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 397–406.
- Nasiri-tabrizi, B., Ebrahimi-kahrizsangi, R., & Bahrami-karkevandi, M. (2014).** Effect of excess boron oxide on the formation of tungsten boride nanocomposites by mechanically induced self-sustaining reaction, *Ceramics International*, 40(9), 14235–14246.
- Nersisyan, H. H., Won, H. I., & Won, C. W. (2005).** Combustion synthesis of WC powder in the presence of alkali salts, *Materials Letters* 59, 3950–3954.
- Pierson, H. O. (1996).** 16 - Applications of Refractory Carbides and Nitrides, In H. O. Pierson (Ed.), *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (pp. 309–326). Westwood, NJ: William Andrew Publishing.

- Polini, R., Palmieri, E., & Marcheselli, G. (2015).** Nanostructured tungsten carbide synthesis by carbothermic reduction of scheelite: A comprehensive study, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 51, 289–300.
- Portnoi, K. I., Romashov, V. M., Levinskii, Y. V., & Romanovich, I. V. (1967).** Phase diagram of the system tungsten-Boron. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 6(5), 398–402.
- Rogl, P. (2009).** Boron-Carbon-Tungsten, In G. Effenberg & S. Ilyenko (Eds.), *Refractory metal systems: Selected Systems from Al-B-C to B-Hf-W* (pp. 579–608). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Ryu, T., Sohn, H. Y., Hwang, K. S., & Fang, Z. Z. (2009).** Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder, *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1–2), 274–277.
- Singh, H., & Pandey, O. P. (2013a).** Direct synthesis of nanocrystalline tungsten carbide from scheelite ore by solid state reaction method, *Ceramics International*, 39(1), 785–790.
- Singh, H., & Pandey, O. P. (2013b).** Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore. *Ceramics International*, 39(6), 6703–6706.
- Soni, P. R. (2000).** *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*. Cambridge International Science Publishing.
- Sopicka-Lizer, M. (2010).** *High-energy ball milling*. Woodhead Publishing Limited.
- Stanciu, V. I., Vitry, V., & Delaunois, F. (2016).** Tungsten carbide powder obtained by direct carburization of tungsten trioxide using mechanical alloying method. *Journal of Alloys and Compounds*, 659, 302–308.
- Takahashi, T., & Freise, E. J. (2015).** Determination of the slip systems in single crystals of tungsten monocarbide, *Philosophical Magazine*, 8086(October).
- Tishchenko, A. A., & Shapoval, V. I. (1993).** Electrochemical Synthesis Of Tungsten And Molybdenum Borides In A Dispersed Condition, 1(1), 8–11.
- Toth, L. E. (1971).** *Transition metal carbides and nitrides*. Academic Press, New York & London.
- Weimer, A. W. (Ed.). (1996).** *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Dordrecht: Springer Netherlands.
- Yazici, S., & Derin, B. (2011).** Production of tungsten boride from CaWO<sub>4</sub> by self-propagating high-temperature synthesis followed by HCl leaching, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(1), 90–95.
- Yazici, S., & Derin, B. (2013).** Effects of process parameters on tungsten boride production from WO<sub>3</sub> by self propagating high temperature synthesis, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 178(1), 89–93.
- Zhang, Z., Fu, X., Xie, E., Pan, X., Wang, J., Teng, F., Zhang, P. (2013).** One-step synthesis porous tungsten carbide films with excellent hydrophilicity, *Materials Letters*, 115, 9–12.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Berk Şenyurt  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 10.07.1992, İstanbul  
**E-posta** : berk.senyurt@btu.edu.tr



### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2016.
- **Yüksek Lisans:** Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2019.

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Araştırma Görevlisi : Bursa Teknik Üniversitesi – Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ( Ekim 2017-...)

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Şenyurt B., Ağaogulları D., Akçamlı N. (2018). In situ Synthesis of WB<sub>2</sub>/WC Composite Powders from WO<sub>3</sub> and Native B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sources via Solid State Synthesis Methods. 1st International Symposium on Graduate Research in Science Focus on Entrepreneurship and Innovation (ISGRS 2018) (Özet Metin/Sözlü Sunum).

### DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Şenyurt B., Kaykılarlı C., Akçamlı N., Uzunsoy D. (2018). Investigation of Microstructural and Mechanical Properties of Graphene Reinforced Al-10Si-2Cu Composites. II International Conference on Engineering Technology and Innovation (ICETI 2018) (Özet Metin/Sözlü Sunum).