

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ
YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN BORÜR TOZU ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sertaç YAZICI**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ
YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN BORÜR TOZU ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sertaç YAZICI

(506071415)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Haziran 2009

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. C. Bora DERİN (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN (İTÜ)

Yrd. Doç. Dr. Seval GENÇ (MÜ)

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. C. Bora DERİN'e yardımları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimiz boyunca tüm imkan ve olanaklarıyla bize destek veren, saygıdeğer hocamız Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e ve yardımları için Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasındaki önerileri için Araş. Gör. Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e ve tüm tez çalışmam boyunca desteğini gördüğüm, her konuda bana yardımcı olan Met. Yük. Müh. arkadaşım Araş. Gör. Murat ALKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

XRF analizlerindeki yardımları dolayısıyla Met. Müh. arkadaşım Ahmet TURAN'a, deneysel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerdeki yardımları için Kimyager Bihter ZEYTUNCU'ya ve Uzman Kimyager Hakan MORCALI'ya, SEM analizlerindeki yardımları için Met. Yük. Müh. Özgür DUYGULU'ya, partikül boyutu analizlerindeki yardımları dolayısıyla Met. Müh. arkadaşım Aziz GENÇ'e ve tez yazımı esnasındaki yardımları için Met. Müh. arkadaşım Fahri DEMİRCİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemi boyunca birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarım ve meslektaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek olan, en iyi eğitim olanaklarına ulaşmamı ve en iyi şekilde yetişmemi sağlamak amacıyla her türlü fedakarlıkta bulunan babam Yalçın YAZICI ile annem Zatiye YAZICI'ya ve yaşamım boyunca bana destek veren ve zorlu dönemlerde yanımda olan ağabeyim Aytaç YAZICI'ya teşekkür ederim.

Mayıs 2009

Sertaç YAZICI
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Metal Borürler.....	3
2.1.1 Metal borürlerin özellikleri	3
2.1.2 Metal borürlerin kullanım alanları.....	5
2.1.3 Metal borürlerin üretim yöntemleri	6
2.2 Tungsten Borür Bileşikleri.....	6
2.2.1 Tungsten borür bileşiklerinin özellikleri.....	8
2.2.2 Tungsten borür bileşiklerinin kullanım alanları	9
2.2.3 Tungsten borür bileşiklerinin üretim yöntemleri	9
2.2.3.1 Katı hal reaksiyonu ile tungsten borür bileşiklerinin üretimi.....	10
2.2.3.2 Aluminotermik redüksiyon yöntemiyle $W_2B_5-Al_2O_3$ kompozitinin üretimi	14
2.2.3.3 Borotermik yöntemle tungsten borür bileşiklerinin üretimi.....	16
2.2.3.4 Elektrokimyasal yöntemle tungsten borür bileşiklerinin üretimi	17
2.2.3.5 Mekanik alaşımlama (yüksek enerjili bilyeli değirmen) yöntemiyle tungsten borür bileşiklerinin üretimi.....	19
2.2.3.6 Borürleme yöntemiyle tungsten borür bileşiklerinin sentezi	20
Klasik borürleme yöntemiyle W metali üzerinde WB tabakası oluşturulması	21
SPS borürleme yöntemiyle W metali üzerinde WB sentezi	25
2.3 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) Yöntemi.....	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
3.1 SHS Deneyleri.....	35
3.1.1 Hammadde ve teçhizatlar.....	35
3.1.2 Deneylerin yapılışı.....	38
3.2 Çözümlendirme Deneyleri	42
3.2.1 Hammadde ve teçhizatlar.....	42
3.2.2 Deneylerin yapılışı.....	43
3.3 Ürün Özelliklerinin Geliştirilmesi.....	46
3.3.1 Aşamalı SHS deneyleri ve çözümlendirme	46
4. DENEY SONUÇLARI ve İRDELEMELER.....	49
4.1 SHS Deneylerinin Sonuçları ve İrdelemeler.....	49
4.1.1 Redükleyici olarak Al kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler	49

4.1.2 Redükleyici olarak Mg kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler ...	54
4.1.2.1 Tungsten kaynağı olarak CaWO_4 kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler.....	56
4.1.2.2 Tungsten kaynağı olarak WO_3 kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler.....	63
4.2 Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve İrdellemeler.....	70
4.2.1 Hammadde olarak $\text{CaWO}_4\text{:Al:B}_2\text{O}_3$ kullanılan SHS deneyi ürünleri çözümleme sonuçları.....	70
4.2.2 Hammadde olarak $\text{CaWO}_4\text{:Mg:B}_2\text{O}_3$ kullanılan SHS deneyi ürünleri çözümleme sonuçları.....	72
4.2.2.1 Sürenin etkisi.....	72
4.2.2.2 Katı/Sıvı (K/S) oranının etkisi	76
4.2.2.3 Asit konsantrasyonunun etkisi	79
4.2.2.4 Sıcaklığın etkisi	82
4.2.2.5 Tane boyutunun etkisi	85
4.2.2.6 Optimizasyon Çalışmaları.....	88
4.2.3 Hammadde olarak $\text{WO}_3\text{:Mg:B}_2\text{O}_3$ kullanılan SHS deneyi ürünleri çözümleme sonuçları.....	92
4.2.3.1 Sürenin etkisi.....	92
4.2.3.2 Asit konsantrasyonunun etkisi	95
4.2.3.3 Sıcaklığın etkisi	98
4.2.3.4 Optimizasyon Çalışmaları.....	101
4.3 Aşamalı SHS ve Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve İrdellemeler	105
4.3.1 CaWO_4 kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler.....	105
4.3.2 WO_3 kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler	107
5. GENEL SONUÇLAR	109
KAYNAKLAR.....	113
EKLER	117
ÖZGEÇMİŞ.....	123

KISALTMALAR

SHS : Self-Propagating High-Temperature Synthesis
AAS : Atomic Absorption Spectrophotometry
XRD : X-Ray Diffraction
XRF : X-Ray Fluorescence
SEM : Scanning Electron Microscope

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı refrakter borürlerin fiziksel özellikleri [12].....	4
Çizelge 2.2 : Tungsten borür arabileşiklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri [6].....	8
Çizelge 2.3 : Elde edilen reaksiyon ürünleri ve ürünler içerisindeki % W_2B_5 oranı [23].	15
Çizelge 2.4 : Reaksiyon ürünlerinin kimyasal bileşimleri (*Teorik bileşim) [24].	17
Çizelge 3.1 : SHS deneylerinde kullanılan B_2O_3 'ün içerdiği safsızlıklar (ppm: particle per million- milyonda bir kısım).	36
Çizelge 3.2 : SHS deneylerinde kullanılan Şelit ($CaWO_4$) mineralinin elek analizi.	37
Çizelge 3.3 : SHS deneylerinde kullanılan tungsten oksit (WO_3) elek analizi.	37
Çizelge 3.4 : SHS deneylerinde kullanılan magnezyum tozunun elek analizi.....	37
Çizelge 3.5 : Aluminotermik redüksiyon deneylerinde kullanılan prosesin türü, hammadde mol oranları ve ağırlıkları.	41
Çizelge 3.6 : $CaWO_4$ kullanılan SHS deneylerindeki hammadde ağırlıkları ve mol oranları.....	42
Çizelge 3.7 : WO_3 kullanılan SHS deneylerindeki hammadde ağırlıkları ve mol oranları.....	42
Çizelge 3.8 : Aşamalı SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin mol oranları.....	47
Çizelge 4.1 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış SHS ve Eş zamanlı yanma sentezi ürünü bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları.	54
Çizelge 4.2 : $CaWO_4$ ve Mg kullanılan SHS deneylerindeki hammadde toplam ağırlıkları, mol oranları ve ürün ağırlıkları (N/A: Ölçülmedi).	61
Çizelge 4.3: XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış $CaWO_4$ ve Mg kullanılan SHS deney ürünü bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları.	62
Çizelge 4.4 : WO_3 ve Mg kullanılan SHS deneylerindeki toplam hammadde ve ürün ağırlıkları.	68
Çizelge 4.5 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış WO_3 ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünü bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları.	69
Çizelge 4.6 : XRD/ Ritvelt yöntemiyle hesaplanmış Al kullanılan SHS deneyi ve çözümlendirme ürünü bileşenlerinin % ağırlıkları.....	71
Çizelge 4.7 : XRF analizi ile belirlenen ürün içerisindeki toplam Al içeriği.	72
Çizelge 4.8 : $CaWO_4$ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde sürenin etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları ve liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.	74
Çizelge 4.9 : $CaWO_4$ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde K/S oranının etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları ve liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.	78

Çizelge 4.10 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde asit konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları ve liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.....	80
Çizelge 4.11 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.....	84
Çizelge 4.12 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS ürünlerinin çözümlendirilmesinde tane boyutunun etkisinin incelendiği deneylerin sonuç verileri.....	86
Çizelge 4.13 : Asit konsantrasyonu etkisinin ele alındığı optimisasyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W içeriği.....	88
Çizelge 4.14 : Deney süresinin etkisinin ele alındığı optimisasyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W içeriği.....	88
Çizelge 4.15 : XRD/ Ritvelt yöntemiyle hesaplanmış, optimum koşullarda gerçekleştirilen çözümlendirme deneyinden elde edilen ürün bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları.....	89
Çizelge 4.16 : EDS analizi sonucu belirlenen, SHS ve optimum koşullarda elde edilen liç ürünlerinin içeriği.....	90
Çizelge 4.17: WO ₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözümlendirilmesinde sürenin incelendiği deneylerden elde edilen veriler.....	92
Çizelge 4.18 : WO ₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde sürenin etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.....	94
Çizelge 4.19 : WO ₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin ağırlık değişimleri ve içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.....	97
Çizelge 4.20 : WO ₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin ağırlık değişimleri ve içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.....	100
Çizelge 4.21 : Asit konsantrasyonun ele alındığı optimisasyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu ürünlerin içerisindeki Mg ve W içeriği.....	101
Çizelge 4.22 : Sürenin ele alındığı optimisasyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu ürünlerin içerisindeki Mg ve W içeriği.....	102
Çizelge 4.23 : İkincil SHS deneylerine kullanılan hammadde mol oranları ve ağırlıkları ile elde edilen ürün miktarı (CaWO ₄ kullanılan deneyler).....	105
Çizelge 4.24 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış CaWO ₄ kullanılan birinci aşama SHS ve çözümlendirme deney ürünleri bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları ve ürünlerdeki toplam W'in ağırlıkça yüzdesi.....	106

Çizelge 4.25 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış CaWO_4 kullanılan ikinci aşama SHS ve çözümlendirme deney ürünleri bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları ve ürünlerdeki toplam W'in ağırlıkça yüzdesi.....	106
Çizelge 4.26 : İkincil SHS deneylerine kullanılan hammadde mol oranları ve ağırlıkları ile elde edilen ürün miktarı(WO_3 kullanılan deneyler)....	107
Çizelge 4.27 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış WO_3 kullanılan birinci aşama SHS ve çözümlendirme deney ürünleri bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları ve ürünlerdeki toplam W'in ağırlıkça yüzdesi.....	108
Çizelge 4.28 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış WO_3 kullanılan ikinci aşama SHS ve çözümlendirme deney ürünleri bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları ve ürünlerdeki toplam W'in ağırlıkça yüzdesi.....	108
Çizelge A.1 : Tungsten kaynağı olarak CaWO_4 , redükleyici olarak Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirme şartları ve çözünürlük değerleri sonuçları.	119
Çizelge A.2 : Tungsten kaynağı olarak WO_3 , redükleyici olarak Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirme şartları ve çözünürlük değerleri sonuçları.....	121
Çizelge A.3 : Redükleyici olarak Al kullanılan SHS deneyi ürününün çözümlendirme şartları ve çözünürlük değerleri sonuçları	121

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kieffer ve Benesovsky tarafından çizilen teorik W-B denge diyagramı [17].	7
Şekil 2.2 : W-B ikili denge diyagramı [5].	8
Şekil 2.3 : Sıcaklık ile W metali ve oluşan W_2B oranlarındaki değişim ($B/W=0,4$, İşlem süresi:15 dk) [22].	11
Şekil 2.4 : Sıcaklık ile W metali ve oluşan tungsten borür bileşikleri oranlarındaki değişim ($B/W=7$, İşlem süresi:15 dk) [22].	12
Şekil 2.5 : Artan bor içeriği (at. % B) ya da B/W oranı ile W metali ve oluşan tungsten borür bileşikleri oranlarındaki değişim (1400 °C'de 1 saatlik işlem sonucu) [22].	12
Şekil 2.6 : Artan sıcaklık ve süre ile tungsten borür bileşikleri oranlarında meydana gelen değişim [22].	14
Şekil 2.7 : WB ve W_2B_5 oluşumu için sıcaklık ile termodinamik potansiyeldeki değişimler [24].	17
Şekil 2.8 : 940 °C'de borürlenen numunenin SEM görüntüleri (a.2 s, b.4 s, c.8 s) [1].	22
Şekil 2.9 : Borür tabakasından altlık malzeme içerisine doğru sertlik değişimi [1].	22
Şekil 2.10 : Borür tabakasından altlık malzeme içerisine doğru sertlik değişiminin grafiksel gösterimi [1].	23
Şekil 2.11 : Borürleme süresinin artırılmasıyla borür tabakasının kalınlığında meydana gelen değişim [1].	23
Şekil 2.12 : Borür tabakasının X-ışını analizi [1].	24
Şekil 2.13 : 940 °C'de 8 saat borürlenen tabakanın 9 defa zımparalandıktan sonraki X-ışını analizleri [1].	24
Şekil 2.14 : Çeşitli sıcaklıklarda oluşan WB tabakasının optik mikroskop görüntüleri (a.1000 °C, b.1100 °C, c.1200 °C, d.1300 °C, e.1400 °C) [3].	26
Şekil 2.15 : Çeşitli sıcaklıklardaki borür tabakasının X-ışını analizleri [3].	27
Şekil 2.16 : Borür tabakasından her defada 10 µm'lik kısmın uzaklaştırılmasıyla tabakada meydana gelen değişimi gösteren x-ışını analizleri [3].	28
Şekil 2.17 : Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi [32].	31
Şekil 2.18 : Eşzamanlı yanma biçiminin şematik gösterimi [32].	32
Şekil 2.19 : Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [32].	33
Şekil 3.1 : Proses akış şeması.	39
Şekil 3.2 : SHS deney setinin şematik görünümü(1.Güç kaynağı, 2.Bakır elektrik kablosu, 3.MgO reaksiyon potası, 4.Şarj karışımı, 5.W direnç teli, 6.Grafit kapak, 7.Seramik boru, 8.Plastik gaz hortumu, 9. Flometre, 10.Regülatör, 11.Argon gaz tüpü.	40
Şekil 3.3 : Deney düzeneğinin gerçek görünümü.	40

Şekil 3.4 : Çözümleme deneylerinde kullanılan deney setinin şematik gösterimi (1. Kontak termometre, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Isıtıcı, 4. Magnet, 5. Cam beher, 6. Deney çözeltisi).....	44
Şekil 3.5 : Çözümleme deneylerinde kullanılan deney setinin görünümü.....	44
Şekil 3.6 : Çözümleme sonrası katı-sıvı ayrımının yapıldığı düzeneğin ve çözeltilerin pH değerlerinin ölçüldüğü pH metrenin görünümü.....	46
Şekil 3.7 : Aşamalı SHS deneylerinin akış şeması.	47
Şekil 4.1 : 1 mol CaWO_4 + 0.5 mol B_2O_3 ve 1 mol CaWO_4 + 1 mol B_2O_3 karışımlarının farklı Al ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.....	50
Şekil 4.2 : 1 mol CaWO_4 + 0.5 mol B_2O_3 karışımlarının farklı Al ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.	51
Şekil 4.3 : 1 mol CaWO_4 + 1 mol B_2O_3 karışımlarının farklı Al ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.	52
Şekil 4.4 : Redükleyici olarak Al kullanılan Eş-zamanlı yanma sentezi deneyi ile elde edilen ürünün X-ışını analizi sonucu [$\blacklozenge$ W, $\blacksquare$ W_2B , X- Al_2O_3 , Y- Al, Z- $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$].....	53
Şekil 4.5 : Redükleyici olarak Al kullanılan SHS deneyi ile elde edilen ürünün X- ışını analizi sonucu [$\blacklozenge$ W, $\blacksquare$ W_2B , $\bullet$ WB, $\blacktriangle$ W_2B_5 , $\circ$ $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$, $\square$ $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$, $\diamond$ CaWO_4 , Δ CaB_6].....	53
Şekil 4.6 : Pota içerisinde oluşan bütün haldeki SHS ürünü.	55
Şekil 4.7 : Pota içerisinden kırılarak alınan SHS ürünü.....	55
Şekil 4.8 : Kapak üzerinde biriken SHS ürünü.....	56
Şekil 4.9 : 1 mol CaWO_4 + 1 mol B_2O_3 karışımına farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.	57
Şekil 4.10 : 1 mol CaWO_4 + 1 mol B_2O_3 karışımının farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.	58
Şekil 4.11 : 1 mol CaWO_4 + 8 mol Mg karışımına farklı B_2O_3 ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.	59
Şekil 4.12 : 1 mol CaWO_4 + 8 mol Mg karışımının farklı B_2O_3 ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.	60
Şekil 4.13 : CaWO_4 ve Mg kullanılan deneylerde farklı B_2O_3 ilavesiyle SHS ürün içeriğinde meydana gelen değişimi gösteren X-ışını analizleri [$\blacklozenge$ W, $\blacksquare$ W_2B , $\bullet$ WB, $\blacktriangle$ W_2B_5 , $\circ$ MgO, $\square$ $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, * CaO, $\diamond$ $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$].	61
Şekil 4.14 : CaWO_4 ve Mg kullanılan SHS deneylerinde, farklı B_2O_3 ilavesiyle tungsten ve tungsten borür bileşiklerinin tahmini ağırlıklarındaki değişim.	63
Şekil 4.15 : 1 mol WO_3 + 0.5 mol B_2O_3 karışımında farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.	64
Şekil 4.16 : 1 mol WO_3 + 0.5 mol B_2O_3 karışımının farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.	65
Şekil 4.17 : 1 mol WO_3 + 8 mol Mg karışımında farklı B_2O_3 ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.	66
Şekil 4.18 : 1 mol WO_3 + 8 mol Mg karışımının farklı B_2O_3 ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.	67
Şekil 4.19 : WO_3 ve Mg kullanılan deneylerde, farklı B_2O_3 ilavesiyle SHS ürün içeriğinde meydana gelen değişimi gösteren X-ışını analizleri ($\blacklozenge$ W, $\blacksquare$ W_2B , $\bullet$ WB, $\blacktriangle$ W_2B_5 , $\circ$ MgO, $\square$ $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, + Mg).	68

Şekil 4.20 : WO ₃ ve Mg kullanılan SHS deneylerinde, farklı B ₂ O ₃ ilavesiyle tungsten ve tungsten borür bileşiklerinin tahmini ağırlıklarındaki değişim.....	69
Şekil 4.21 : Redükleyici hammadde olarak alüminyumun kullanıldığı SHS ve ardından çözündürme deneylerinden elde edilen ürünlerin X-ışını analiz sonuçları (3.25 M HCl, 80 °C, 1 saat) [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ CaO.(Al ₂ O ₃) ₆ , □ CaO.(Al ₂ O ₃) ₂ , ◇ CaWO ₄ , Δ CaB ₆].	71
Şekil 4.22 : Çözündürme sonrası a) CaO.(Al ₂ O ₃) ₂ ve b) CaO.(Al ₂ O ₃) ₆ fazlarında meydana gelen değişim [■ W ₂ B, ▲ W ₂ B ₅ , ○ CaO.(Al ₂ O ₃) ₆ , □ CaO.(Al ₂ O ₃) ₂].	71
Şekil 4.23 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözündürülmesinde sürenin etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (2,85 M HCl, 1/10 K/S, T _{oda}) [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂]......	73
Şekil 4.24 : Artan süreyle ile (a) MgO, (b) Mg ₃ B ₂ O ₆ ve (c) Ca ₃ (BO ₃) ₂ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim[■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂].	74
Şekil 4.25 : Artan süre ile ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonlarının değişimi.....	75
Şekil 4.26 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözündürülmesinde K/S oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (5.7 M HCl, T _{oda} , 60 dk.) [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂].	76
Şekil 4.27 : K/S oranı ile (a)MgO, (b)Mg ₃ B ₂ O ₆ ve (c)Ca ₃ (BO ₃) ₂ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim [■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂].	77
Şekil 4.28 : Farklı Katı/Sıvı oranlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen liç ürünlerindeki Mg, Ca ve W içerikleri.	78
Şekil 4.29 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözündürülmesinde asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerdeki çözelti sıcaklığının zamanla değişimi.	79
Şekil 4.30 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS ürünlerinin deneyi çözündürülmesinde asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (1/10 K/S, T _{oda} , 60 dk) [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂].	80
Şekil 4.31 : Asit konsantrasyonu ile (a)MgO, (b)Mg ₃ B ₂ O ₆ ve (c)Ca ₃ (BO ₃) ₂ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim [■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂].	81
Şekil 4.32 : Farklı asit konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen liç ürünlerindeki Mg ve Ca içerikleri.	82
Şekil 4.33 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözündürülmesinde sıcaklık artışının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analizi sonuçları (2.85 M HCl, 1/10 K/S, 60 dk) [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂]......	83

Şekil 4.34 : Artan sıcaklık ile (a) MgO, (b) Mg ₃ B ₂ O ₆ ve (c) Ca ₃ (BO ₃) ₂ fazlarındaki (yüz pikleri) değişim [■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □ Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂].....	84
Şekil 4.35 : Artan sıcaklık ile ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonlarının değişimi.	85
Şekil 4.36 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözümlendirmesinde tane boyutunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (3,01 M HCl, 1/10 K/S, T _{oda} , 60 dk.) [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □ Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂].....	86
Şekil 4.37 : Tane boyutunun azalmasıyla a) MgO ve b) Mg ₃ B ₂ O ₆ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □ Mg ₃ B ₂ O ₆ , ◇ Ca ₃ (BO ₃) ₂].....	87
Şekil 4.38 : Belirlenen en uygun parametrelere göre gerçekleştirilen çözümlendirme deneyi sonucu elde edilen ürünün X-ışınları analizi (5,7 M HCl, 1/10 K/S, 80°C, 60dk) [■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅].....	89
Şekil 4.39 : CaWO ₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün SEM görüntüsü [1.30 nolu SHS ürünü (x5000)].	90
Şekil 4.40 : SHS ürünün uygun şartlarda çözümlendirilmesiyle elde edilen liç ürününün SEM görüntüleri a) 1.30.LC11 nolu Liç ürünü (x10000), b) 1.30.LC11 nolu Liç ürünü (x35000).....	91
Şekil 4.41 : WO ₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözümlendirilmesinde sürenin etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (2,89 M HCl, 1/10 K/S, T _{oda}) [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □ Mg ₃ B ₂ O ₆].....	93
Şekil 4.42 : Artan süre ile a) MgO ve b) Mg ₃ B ₂ O ₆ fazlarında (yüzlük pikleri) meydana gelen değişim [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □ Mg ₃ B ₂ O ₆].....	93
Şekil 4.43 : Artan süre ile liç ürünlerindeki W ve Mg içeriğinde meydana gelen değişim.	94
Şekil 4.44 : WO ₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözümlendirilmesinde asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analizi sonucu (1/10, T _{oda} , 60 dk.) [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □ Mg ₃ B ₂ O ₆].....	96
Şekil 4.45 : a) MgO ve b) Mg ₃ B ₂ O ₆ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □ Mg ₃ B ₂ O ₆].....	96
Şekil 4.46 : Artan asit konsantrasyonu ile çözeltiye geçen Mg miktarı ve çözelti pH değerleri.	97
Şekil 4.47 : Asit konsantrasyonunun artırılması ile liç ürünlerindeki W ve Mg içeriğinde meydana gelen değişim.	98
Şekil 4.48 : WO ₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözümlendirilmesinde sıcaklığın, MgO ve Mg ₃ B ₂ O ₆ yapılarının çözünürlüğüne olan etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (5,78 M HCl, 1/10 K/S, 60 dk.) [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □ Mg ₃ B ₂ O ₆].....	99
Şekil 4.49 : Artan sıcaklık ile a) MgO ve b) Mg ₃ B ₂ O ₆ fazlarında (yüzlük pikleri) meydana gelen değişim [♦ W, ■ W ₂ B, ● WB, ▲ W ₂ B ₅ , ○ MgO, □ Mg ₃ B ₂ O ₆].....	99
Şekil 4.50 : Sıcaklığın artırılması ile liç ürünlerindeki W ve Mg içeriğinde meydana gelen değişim.	101

Şekil 4.51 :	1.22 nolu SHS ürününün SEM görüntüleri a) x10000, b) x35000.....	103
Şekil 4.52 :	Optimum koşullarda elde edilen 1.22.LC6 nolu liç ürününün SEM görüntüleri a) x10000 b) x35000.....	104
Şekil 4.53 :	CaWO ₄ kullanılan aşamalı SHS deneyi ve ardından çözömlendirme işlemiyle elde edilen nihai ürünlerin X-ışını analiz sonuçları.....	106
Şekil 4.54 :	WO ₃ kullanılan aşamalı SHS deneyi ve ardından çözömlendirme işlemiyle elde edilen nihai ürünlerin X-ışını analiz sonuçları.....	108

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE TUNGSTEN BORÜR TOZU ÜRETİMİ

ÖZET

Metal borürler yüksek sıcaklık, aşınma ve korozyona dayanım gibi özellikleri sayesinde günümüzün ileri teknoloji malzemelerinde ilgi gören bileşiklerdir. Tungsten borür bileşikleri ise sahip oldukları yüksek sertlik değerleri, kimyasallara karşı yüksek direnç, termal şok dayanımı ve elektronik iletkenliği sayesinde, aşınmaya dirençli kaplama ya da yarı iletken film üretimi için kaplama hedef malzemesi, filaman ve elektrot malzemesinin yanı sıra hassas döküm metalurjisinde pota ve ingot kalıp malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Tungsten borür toz üretimi, genellikle yüksek safiyette tungsten ve amorf bor toz karışımının sıkıştırılıp hidrojen atmosferi altında 500 °C’de 1 saat süreyle ön işleme tabi tutulması ardından, 800 - 1200 °C arasında 2 saat süren katı hal reaksiyonuna tabi tutulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ayrıca alternatif üretim yöntemleri olarak; SHS (Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi) yöntemlerinden biri olan aluminotermik proses, yüksek enerjili bilyeli değirmen, ergimiş tuz elektrolizi ve buhar biriktirme yöntemleri bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi (Self-propagating high-temperature Synthesis, SHS) ile tungsten borür tozu üretiminin koşulları araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar; tungsten borür bileşiklerini içeren kompozitlerin elde edildiği SHS deneyleri, yan ürünlerin uzaklaştırılarak tungsten borür yapılarının serbestleştirildiği çözümlendirme deneyleri ve ürün özelliklerinin geliştirilmeye çalışıldığı deneyler olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır.

Çalışmanın ilk kademesinde, borik asidin kalsinasyonu ile elde edilen bor oksit, tungsten kaynağı olarak kullanılan şelit minerali (CaWO_4) ve/veya tungsten oksit (WO_3) tozları ve redükleyici hammadde olan alüminyum veya magnezyum tozları ile SHS prosesine tabi tutularak çeşitli tungsten borür bileşiklerini içeren (W_2B , WB , W_2B_5) ürünler elde edilmiştir. Redükleyici olarak alüminyumun kullanıldığı deneylerde SHS potası olarak alumina, tungsten kaynağı olarak da CaWO_4 seçilmiştir. Alüminyumun redükleyici olarak kullanıldığı, SHS ve eş zamanlı yanma (Simultaneous combustion synthesis) sentezi yöntemiyle iki deney gerçekleştirilmiştir. Magnezyumun redükleyici hammadde olarak seçildiği SHS deneyleri ise tungsten kaynağına göre ikiye ayrılmıştır. MgO pota içerisinde ve argon atmosferi altında gerçekleştirilen deneylerde değişken parametre olarak B_2O_3 ilavesi alınmış olup, $\text{CaWO}_4\text{:Mg:B}_2\text{O}_3$ ve $\text{WO}_3\text{:Mg:B}_2\text{O}_3$ miktarları molar oran cinsinden 1:8:(0.6-3) olarak seçilmiştir. Pota içersine toplam şarj miktarı 30-50 g arasında değişmiştir.

SHS deneyleri sonunda sinterleşmiş, sert ve süngerimsi yapıda ürünler elde edilmiştir. Bu ürünler halkalı değirmenlerde farklı sürelerde öğütülerek tozlaştırılmıştır. X-ışını analizleri sonucu ürünlerin W metali, W_2B , WB , W_2B_5 bileşiklerinin yanında, MgO ve $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ yapılarını da içerdiği görülmüştür. Ayrıca şelit minerali kullanılan deneylerden elde edilen ürünlerde CaO ve $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ fazları

da yer almıştır. Deneylerde B_2O_3 miktarının artırılmasıyla ürün içerisindeki borür içeriğinin arttığı anlaşılmıştır.

Çözümleme kademesinde ise süngerimsi yapıdaki SHS ürününde bulunan safsızlıkların giderilerek tungsten borür yapılarının serbestleştirilmesine çalışılmıştır. Tüm çözümleme deneylerinde % 37' lik HCl asit kullanılmıştır. Çözümleme işlemlerinde 13,26 g. (2,5 mol) B_2O_3 ilaveli SHS deney ürünleri kullanılmıştır. Tungsten kaynağı olarak $CaWO_4$ ve WO_3 kullanılan deneylerden elde edilen ürünlerin çözümlemesinde sıcaklık, süre ve asit konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Toz boyutunun ve katı/sıvı oranının etkisi $CaWO_4$ kullanılan deneylerde ayrıca irdelenmiştir. Deneylerde, SHS ürünü tozun asit çözeltisine ilave edilmesiyle ilk beş dakika içerisinde maksimum sıcaklığa ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu ani sıcaklık artışı, gerçekleşen reaksiyonların ekzotermik olduğunu ve ürün içerisindeki MgO yapısının hızlı bir şekilde reaksiyona girdiğini göstermiştir. Deneyler sonucu $Mg_3B_2O_6$ yapısının tamamının çözümlemeye alınabilmesi için nispeten yüksek sıcaklıkların gerektiği görülmüştür. Diğer fazlara göre ürün içerisinde konsantrasyonu az olan CaO ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapılarının kolayca çözüldüğü gözlenmiştir.

Çözümleme deneylerinde kullanılan farklı asit konsantrasyonlarının çözümleme işlemi üzerinde çok büyük etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca farklı katı/sıvı oranlarının çözümleme üzerine etkisinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve süre ise çözümlemeye etki eden önemli parametreler olarak görülmüştür. Ayrıca tane boyutunun azalmasıyla ürün içerisindeki safsızlıkların daha iyi çözünürlük gösterdiği gözlenmiştir.

Üçüncü ve son çalışmada, aşamalı SHS deneyleri ve ardından çözümleme işlemleriyle ürün özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmıştır. Aşamalı SHS ve hemen ardından yapılan çözümleme deneyleriyle ürün safiyetinin artırılması, reaksiyona girmeyen tungstenin borürleşmesinin sağlanması ve W_2B_5 içeriğinin artırılması amaçlanmıştır. Deneyler sonucu yüksek safiyette W_2B_5 ürünü elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucu, kendiğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yöntemi ve ardından yapılan çözümleme işlemi ile tungsten borür tozu üretiminin başarıyla gerçekleştirilebildiği görülmüştür.

PRODUCTION OF TUNGSTEN BORIDE POWDER VIA SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

SUMMARY

Metal borides are attractive compounds to be used as high technology materials, due to their significant features such as high-temperature, wear and corrosion resistance. Tungsten boride compounds have high hardness values, chemical inertness, resistance to thermal shock and electronic conductivity. Tungsten borides are used in industrial applications such as abrasive, corrosion resistant, electrode materials and in temperature applications such as crucibles and ingot molds for precision metallurgy, because of their properties.

Tungsten boride powder is usually produced by solid state reaction between W and amorphous B powder pressed in compacts at elevated temperature; pretreatment at 500 °C in hydrogen (H₂) for 1 hour followed by 800-1200 °C in argon(Ar) for 2 hours. Also, they are produced by Al reduction which is one of the SHS methods, mechanical alloying, salt melt electrolysis and vapor deposition.

In this study, production conditions of tungsten boride powder, by self-propagating high-temperature synthesis technique, were investigated. Experimental studies are consist of three stages including the SHS process, the leaching process and the product development.

In the first stage, the products including W₂B, WB and W₂B₅ were produced by SHS process from mixture of scheelite (CaWO₄) or tungsten oxide (WO₃), Mg or Al and boron oxide B₂O₃ which was obtained from calcination of domestic product of boric acid (H₃BO₃). In the experiments using Al, alumina crucibles were used and CaWO₄ was taken as tungsten source. Also, two experiments were realized through two different methods which are SHS and Simultaneous combustion synthesis in experiments using Al. The SHS experiments, which in Mg was selected as the raw material, were consist of two part according to the tungsten source. The SHS experiments were carried out in MgO crucible in argon (Ar) atmosphere. In these experiments, B₂O₃ addition was taken as parameter and molar ratios of raw materials (CaWO₄/WO₃:Mg:B₂O₃) were determined as 1:8:(0.6-3). Total amount of raw materials which were used in the SHS process, were between 30-50 g.

The obtained SHS products were in the form of black and spongy sintered solid. They were crushed and ground after the discharge from crucible. XRD analysis showed that the SHS products contained W, W₂B, WB, W₂B₅, MgO and Mg₃B₂O₆ and also CaO, Ca₃(BO₃)₂ for the experiments using CaWO₄. Amount of boron in boride compounds was increasing with increasing B₂O₃ addition.

In the leaching step, impurities existed in the sponge SHS product were leached out by using HCl acid (%37) to obtain impurity-free tungsten boride powder. In all leaching experiments, the SHS product which has been obtained while molar ratio of B₂O₃ was 2,5, was used. The effects of temperature, time and acid concentration on leaching process for the SHS product which was obtained using CaWO₄ or WO₃,

were investigated. Also, the effect of solid/liquid ratio and grain size were investigated for the SHS product which was obtained using CaWO_4 . The temperature of the leaching solution was increased up to maximum values within five minutes just after the addition of powder. This increase showed that the reactions were exothermic and MgO was solved in five minutes rapidly. In addition, relatively high temperatures are required for dissolution of $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Also CaO and $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ which were less than other impurities, were solved easily

The effect of different solid/liquid ratios, were similar and acid concentration had not a big impact for solubility of impurities. However, temperature and time are important parameters to solve impurities.

In the third and final stage, development of product specifications by gradual SHS process following by HCl leaching, had been working. In this stage, improving the content of W_2B_5 , increasing the purity and providing the reaction of remaining W with B_2O_3 , are intended. After these experiments, W_2B_5 was obtained with high purity.

Consequently, the production of tungsten boride powder has been successfully carried out by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) following by HCl leaching.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Metal borürler, sergiledikleri üstün özellikler ile son dönemlerde dikkat çeken bileşiklerdir. Sahip oldukları yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi özellikleri sayesinde birçok alanda kullanım imkanına sahiptirler [1,2].

Tungsten borür bileşikleri ise yüksek sertlik değerleri, kimyasallara karşı yüksek direnç, termal şok dayanımı ve elektronik iletkenliği sayesinde, aşınmaya dirençli kaplama veya yarı iletken film üretimi için kaplama hedef malzemesi, filaman ve elektrot malzemesinin yanı sıra hassas döküm metalurjisinde pota ve ingot kalıp malzemesi olarak kullanılmaktadır [2-4]. W_2B , WB , W_2B_{5-x} ve $W_{1-x}B_3$ olmak üzere dört bileşiği mevcuttur. Literatürde yer alan başlıca üretim yöntemleri; katı hal reaksiyonu, $WO_2-B_2O_3$ karışımının alüminyum redüksiyonu, ergimiş tuz elektrolizi ve buhar biriktirme yöntemleridir [5,6].

Tungsten borürlerin ticari fiyatı 100 gr toz başına WB (% 99 safiyette) için 94.10 EUR, W_2B_5 (% 99.4 safiyette) için 139.00 EUR, $WB + W_2B$ toz karışımı için ise 73.00 EUR değerindedir [7].

Ülkemiz tungsten rezervi 64.148 ton olup bu değer dünya toplam rezervinin yaklaşık % 2'sini oluşturmaktadır. Toplam tungsten rezervlerimizin % 98'i Bursa-Uludağ'da olup, kalsiyum tungsten oksit ($Şelit-CaWO_4$) yapısındadır. Eti Holding Uludağ tungsten tesisi, ortalama % 0.5 WO_3 tenörlü 561.000 ton/yıl tüvenan cevheri % 73 metal kazanma verimi ile işlenerek % 65 WO_3 tenörlü 2.983 ton/yıl standart şelit konsantresi, 12.000 ton/yıl pirit konsantresi, 4.500 ton/yıl garnet ve 1.200 ton/yıl manyetit üretimi gerçekleştirmek üzere 1977'de kurulmuş; ancak çeşitli hammadde ve teknolojik sorunlar ile öngörülen yatırımların yapılamaması ve dünya pazarlarındaki gelişmeler sonucu işletme rekabet edebilirliğini kaybettiği gerekçesiyle 1989 tarihinde kapatılmıştır [8].

Ülkemiz, bor rezervleri açısından da oldukça zengin durumdadır. Dünya rezervinin % 64'üne sahip olan ülkemizde, 2006 yılı sonu itibarıyla 1,85 milyon ton konsantre

bor cevheri üretilmiştir. Türkiye, dünya genelinde % 29,1'lik bir pazar payına sahiptir [9].

Ülkemizde pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle şelit konsantrelerinden tungsten metali, tungsten karbür, ferrotungsten ve oksitli bileşiklerin üretimi ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Ayrıca tungsten metal yüzeyinin mekanik özelliğinin artırılması amacıyla özel toz karışımlarıyla borürlenmesi çalışmaları başarıyla yapılmıştır. Ancak bir tungsten cevherinden hareketle bulk halinde herhangi bir tungsten borür üretimi gerçekleştirilmemiştir [1,10,11].

Bu çalışmada, hızla gelişen teknolojilerden biri olan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi kullanılarak ileri teknoloji seramiklerinden tungsten borür bileşiklerinin üretim koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır. Çalışmanın amacı, teknik kalite Şelit minerali (CaWO_4), tungsten oksit (WO_3), yerli üretim bor içeren hammadde (borik asit) ve Mg tozu kullanılarak, düşük maliyetli bir üretim yöntemi olan SHS prosesi ve devamında derişik hidroklorik asit (HCl) ile çözümlendirme yöntemleri uygulanarak ince toz boyutuna sahip yüksek safiyette tungsten borür tozlarının eldesidir. Reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve kendiliğinden ilerleme özelliğinden dolayı yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaması, uygulanabilirliğinin basit oluşu ve ince taneli yapıda ürünler elde edilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi tercih edilmiştir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Metal Borürler

Borürler, bor elementinin metal ve yarı metallerle oluşturduğu bileşiklerdir. Özellikle geçiş metallerinin diborürleri olmak üzere birçok borür yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Bu nedenle yüksek sıcaklık malzemeleri olarak karbürler, nitrürler ve silikatlar ile birlikte refrakter sert metal bileşikleri olarak sınıflandırılmaktadırlar [12].

2.1.1 Metal borürlerin özellikleri

Metal borürler, formüllerindeki metal:bor oranına göre tanımlanmaktadır. Metal:bor oranı 5:1 ile 1:66 arasında değişen en az 24 farklı metal borür bileşiği bilinmektedir. En yaygın olanları monoborürler (MB), diborürler (MB_2), tetraborürler (MB_4), hegzaborürler (MB_6), dodekaborürler (MB_{12}) ve hektaborürler (MB_{66})'dir. Metal:bor oranının artması ile bor-bor bağlarının oluşma eğiliminin de artış gösterdiği gözlenmiştir [12].

Metal borürlerin dikkate değer en önemli özellikleri yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sertlik değerleri, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, iyi korozyon ve aşınma direnci ve termal şok direncidir. Ergime sıcaklıkları 2800 ile 3250 °C arasında değişmektedir. Yüksek sıcaklık değerlerinde en kararlı diborürler 3000 °C üzerindeki ergime sıcaklıkları ile titanyum, zirkonyum ve hafniyum diborürlerdir. Borca zengin metal borürler (MB_x , $x \geq 2$) en yüksek ergime sıcaklığına sahip olanlardır. Metalce zengin olan metal borürlerin ergime sıcaklığı ise yapısında bulunan metalin ergime sıcaklığından daha düşüktür [12,13].

Diborürler 1100-2600, hegzaborürler 1650-2100, dodeka ve hektaborürler ise 2300-2600 aralığında sertlik değerlerine sahiptirler (Knoop Sertliği - 0,1 kg). Bu nedenle çoğu borür yapıları, kesme ve öğütme aletlerinde malzeme olarak kullanılan WC ve $\alpha-Al_2O_3$ 'den daha serttirler [12].

Elektriksel özelliklerine bakıldığında metal borürler çeşitli iletkenlik özellikleri sergilemektedirler. TiB_2 , ZrB_2 ve geçiş metali içeren borürlerin çoğu metalik iletkenliğe sahiptirler. NbB_2 , YB_6 ve ZrB_{12} süper iletkenlik; Be, Ca, Mg, Eu, Al ve Si'nin, MB_6 , MB_{12} ve MB_{66} yapıları yarı iletkenlik özellikleri sergilemektedirler. Çizelge 2.1'de bazı refrakter borürlerin fiziksel özellikleri verilmiştir [12].

Çizelge 2.1: Bazı refrakter borürlerin fiziksel özellikleri [12].

Borür	Yoğunluk (g/cm ³)	Ergime Sıcaklığı (K)	Elektriksel Direnç (10 ⁻⁸ Ω.m)	Knoop Sertliği (0.1 kg)
TiB_2	4.52	3470	9-15	2600
ZrB_{25}	6.09	3520	7-10	1830
ZrB_{12}	3.61	2520	60-80	2580
HfB_2	11.2	3650	10-12	2160
VB_2	5.10	2670	16-38	2110
NbB_2	7.21	3270	12-65	2130
TaB_2	12.60	3370	14-68	2500
CrB_2	5.20	2170	21-56	1100
Mo_2B_5	7.48	2370	18-45	2180
W_2B_5	13.1	2470	21-56	2500
Fe_2B	7.32	1663	-	1800
FeB	7.15	1820	30	1900
CoB	7.32	1535	26	2350
NiB	7.39	1325	23	-
LaB_6	5.76	2985	7-15	2010
EuB_6	4.91	2890	80-170	1870
UB_4	9.38	2768	30	1850
UB_{12}	5.65	2500	22	2630
CaB_6	2.46	2540	160	1650
SiB_6	2.43	2140	2*10 ⁵	2140
B_4C	2.52	2720	10 ⁵ -10 ⁷	3000
β -B	2.35	2420	10 ¹²	2600

LaB_6 başta olmak üzere diğer lantanit ve YB_6 , ThB_6 , GdB_6 gibi radyoaktif özellikteki borürler yüksek sıcaklıkta, bilinen en iyi elektron yayıcılarıdır. Metal borürlerin çoğunluğu renklidir. Örnek olarak ZrB_{12} pembe, GdB_6 mavi, LaB_6 mor, ThB_6 ise kırmızıdır [12].

Toprak alkali ve alkali metaller dışındaki metal borürler açık atmosferde yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı dirençlidirler. Birçoğu 1000 °C'ye kadar ve ergimiş metal, bazik curuf ve ergimiş tuzlara karşı oksidasyon direnci göstermektedir. Geçiş metallerinin diborürlerinin oksidasyon direnci yüksek olmakla beraber bor oranının artmasıyla direnç azalmaktadır. Oksidasyona karşı direnci sağlayan, bor ve geçiş metalinin yüzeyde oluşturduğu oksit tabakasıdır. Çoğu metal borür, yüksek

sıcaklıklara rağmen hidrojen, nitrojen ve karbon ortamlarında inerttirler. Klor ve flor ise metal borürlerin hepsiyle kolayca reaksiyona girebilmektedir. Atmosferde bulunan nitratlar, karbonatlar ve hidroksitler gibi oksitleyici nitelikteki ergimiş tuzlar borürlerin tüm çeşitleri ile hızlıca reaksiyona girmektedirler. Kimyasal analizde elementlerin ayrıştırılması için bu özellikten faydalanılmaktadır [12].

Çoğu geçiş metali borürlerde yüksek ergime sıcaklıkları, yüksek sertlik değerleri, yüksek mukavemet ve kimyasallara karşı özellikleri var olan kuvvetli kovalent bağlardan ileri gelmektedir [14].

2.1.2 Metal borürlerin kullanım alanları

Üretim maliyetlerinin yüksek olması ve gevrek ürünün işlenmesinin zorluğundan ötürü metal borürler, ancak sahip olduğu üstün özelliklere ihtiyaç duyulan sınırlı alanlarda kullanılabilmektedirler [13].

Metal diborürler özellikle Al, Cu, Mg, Sn, Pb ve Zn gibi demir dışı metaller için pota malzemesi olarak kullanılmaktadır [12].

TiB₂ ve ZrB₂, Hall-Héroult hücreleri ile alüminyumun elektrokimyasal proses ile üretiminde kullanılmaktadır. Ergimiş alüminyuma karşı inert olmaları ve yüksek elektrik iletkenliği özelliği sergilemeleri dolayısıyla TiB₂ ve ZrB₂ alüminyum metalurjisinde katot, elektrot ve termoçift kılıfı olarak kullanılabilmektedir. Bunların yanında TiB₂ ve ZrB₂ balistik zırh, ergitme potası ve kesme takımlarında kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ZrB₂ nozül malzemesi olarak da kullanılmaktadır [12,15,16].

CaB₆, deoksidan olarak yüksek iletkenliğe sahip bakır üretiminde kullanılmaktadır. “Colmonoy” adlı nikel-krom-bor-silisyum esaslı kaynak ve yüzey sertleştirme alaşımlarının üretiminde NiB, CrB ve CrB₂ kullanılmaktadır [12].

EuB₆, nükleer reaktörlerde enerjiyi kontrol altında tutabilmek amacıyla nötron emici olarak kullanılmaktadır. LaB₆ ise elektron mikroskoplarında, elektron yayınımlı olan fırınlarda ve yüksek elektron yayınımlı olan cihazlarda yüksek akım elektrotları olarak kullanılabilmektedir [12].

Ayrıca borürler, yüksek sertlik ve aşınma özellikleri sayesinde, ekonomik bir şekilde metal yüzeylere ince film kaplaması olarak uygulanabilmektedir [12].

2.1.3 Metal borürlerin üretim yöntemleri

Metal borürler aşağıda verilen yüksek sıcaklık reaksiyonları ile üretilebilmektedirler [12]:

1. Ergitme, sinterleme ya da sıcak presleme ile elementlerden sentezleme;
2. Metal oksitlerin borotermik redüksiyonu;
3. Metal oksit ve bor oksit karışımının alüminotermik, silikotermik veya magnezyotermik redüksiyonu;
4. Metal oksit ve bor oksit karışımının karbotermik redüksiyonu;
5. Metal oksitin bor karbür ile redüksiyonu (Bor karbür yöntemi);
6. Metal oksit ve bor oksit içeren ergimiş tuz elektrolizi;
7. Yardımcı metal banyosu yöntemi (Metal ve borun ergimiş Al, Cu, Sn ya da Pb havuzu içerisinde çözündürülmesi);
8. Metal ve bor halojenürleri içeren buhar fazından çöktürme.

1, 2, 6, 7 ve 8 reaksiyonları ile saf ürünler elde etmek mümkündür; ancak bu üretim yöntemleri laboratuvar koşullarıyla sınırlıdır. Geniş ölçekli üretim için, hemen ardından saflaştırma prosesi gerektiren 4 ve 5 no'lu yöntemler kullanılmaktadır. Monolitik yapıya sahip borürler, genellikle ticari borür tozlarından aşağıda belirtilen toz metalurjisi teknikleri ile üretilmektedir [12]:

- Hemen ardından sinterleme ile soğuk şekillendirme,
- Tek yönlü sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme.

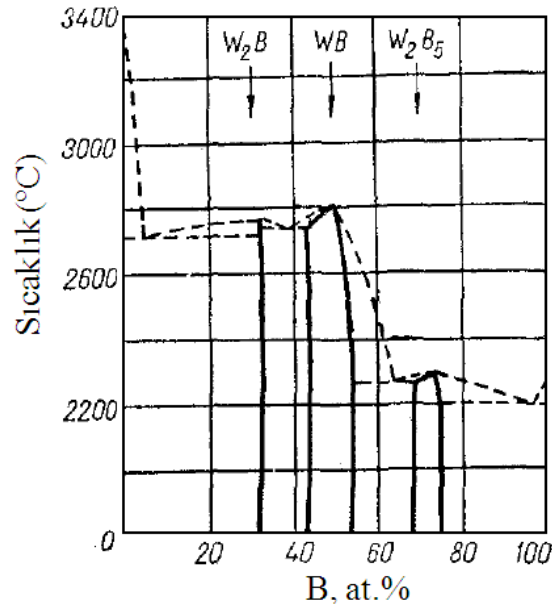
2.2 Tungsten Borür Bileşikleri

Yüksek sertlik, kimyasallara karşı yüksek direnç ve elektrik iletkenliği özellikleri tungsten borürleri abrazif, korozyona dirençli ve elektrot malzemeleri için ilgi çekici adaylar haline getirmiştir [1].

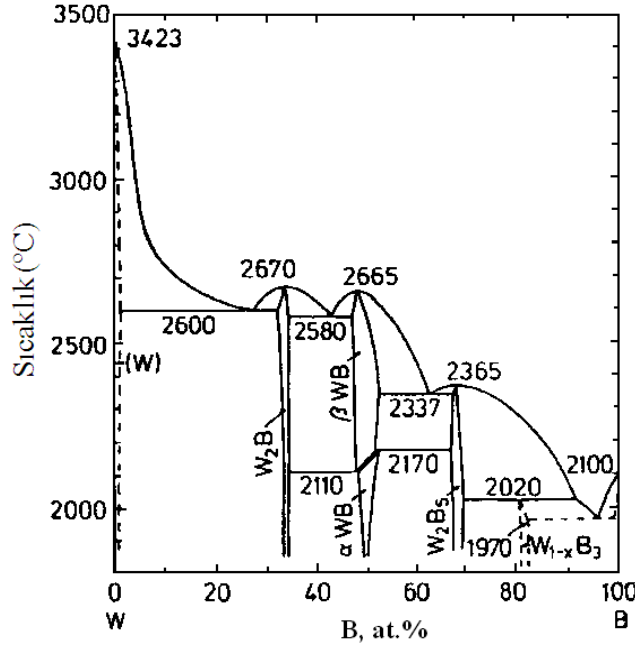
W-B sisteminde W_2B , WB, W_2B_{5-x} ve $W_{1-x}B_3$ olmak üzere dört ana fazın varlığı tespit edilmiştir. WB fazının, yüksek sıcaklık (β -WB) ve düşük sıcaklık (α -WB) olmak üzere iki ayrı formu bulunmaktadır. W_2B , α -WB ve W_2B_5 fazlarının kristal yapıları Kissling tarafından belirlenmiş, Post ve Glaser ise WB fazının yüksek

sıcaklık şekli olan β -WB'nin yapısını tespit etmişlerdir. WB_{12} fazı ise Rudy ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Ayrıca Kuzma tarafından W_2B_5 yapısının düşük sıcaklık modifikasyonu tanımlanmıştır. 1300-1500 °C sıcaklıkları altında oluşan bu W_2B_5 yapısı rhombohedral yapıya sahiptir [5,6,17].

Tungsten borür bileşiklerinin ergime sıcaklıkları ve bazı özellikleri hakkında ciddi sayıda araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ilk çalışmalar sonucu W_2B fazı için homojenlik aralığının sınırlı olduğu, α -WB ve W_2B_5 fazlarının ise sırasıyla 44.4-55 ve 66.7-75 at. % B aralıklarında homojen oldukları tespit edilmiştir. Bu çalışmaların detaylıca incelenmesiyle Keiffer ve Benesovsky tarafından W-B sistemi için teorik denge diyagramı çizilmiştir (Şekil 2.1) [17]. Daha sonra Rudy ve Windisch tarafından gerçekleştirilen çalışmalarla W-B denge diyagramı Şekil 2.2'de verilen bugünkü halini almıştır [5].



Şekil 2.1 : Kieffer ve Benesovsky tarafından çizilen teorik W-B denge diyagramı [17].



Şekil 2.2 : W-B ikili denge diyagramı [5].

2.2.1 Tungsten borür bileşiklerinin özellikleri

Tungsten borür bileşiklerinin tamamı yüksek sertlik ve metal benzeri elektriksel iletkenliği özellikleri sergilemektedirler. Bu bileşiklerin diğer bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir [6].

Çizelge 2.2 : Tungsten borür arabileşiklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri [6].

Özellikler	W ₂ B	WB		W ₂ B ₅₋₆	W _{1-x} B ₃
		α	β		
Yoğunluk (g/cm ³)	16.72	16	16	13.1	8.4
Ergime Sıcaklığı (°C)	2670-2780	--	2665-2920	2200-2980	2020-2200
Mikrosertlik (kg/mm ²)	2350 (100g)	--	2600 (50g)	2700 (100g)	--
Elastik Modül (GPa)	--	--	608	755	--
Elektrik Direnci (μΩ.cm)	--	--	25	19	--
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic	Hexagonal	Tetragonal
Homojenlik Aralığı (%B)	Sınırlı	49-51.5	48-52	68-69.3	--
Oluşum Entalpileri -ΔH°298 (kJ/mol)	65.3	63	54.5	192.5	82.5

2.2.2 Tungsten borür bileşiklerinin kullanım alanları

Sahip oldukları yüksek sertlik değerleri, termal şok dayanımı, kimyasallara karşı yüksek direnç ve elektronik iletkenliği sayesinde tungsten borür bileşikleri aşınmaya dirençli kaplama veya yarı iletken film üretimi için kaplama hedef malzemesi, filaman ve elektrot malzemesi olarak kullanılabilirler. Ayrıca hassas döküm metalurjisinde pota ve ingot kalıp malzemesi olarak kendilerine kullanım alanı bulmaktadırlar [2-4].

Ayrıca tungsten borür bileşiklerinden W_2B_5 , çeliklerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde, karbon esaslı kompozit malzemelerde oksidasyon direncini arttırmak ve aşınma özelliklerini geliştirmek ve B_4C 'ün elektrik iletkenliğini arttırmak amacıyla katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır [18-20].

Tungsten borür (WB), günümüzde HVOF (yüksek hızlı oksit-yakıt) yüzey kaplama tekniğinde kullanılan aglomera ya da sinter halde WC-WB-Co (60:30:10) veya WC-WB-Co-Cr (60:30:5:5) ticari toz karışımlarında, ergimiş metale temas eden metal yüzeylerin aşınma ve korozyon direncini arttırmak amacıyla da kullanılmaktadır [21].

2.2.3 Tungsten borür bileşiklerinin üretim yöntemleri

Tungsten borürlerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntem katı hal reaksiyonudur. Tungsten ve yüksek safiyette amorf bor tozu karışımının, sıkıştırılıp hidrojen atmosferi altında 1 saat süre ile 500 °C sıcaklıkta ön işleme tabi tutulduktan sonra 800-1200 °C arasında argon atmosferi altında 2 saatlik süre ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilmektedir. W/B başlangıç oranına göre, üretimi istenen tungsten borür bileşiğinin formülü değişiklik göstermektedir [6,22].

Katı hal reaksiyonundan başka WO_2 ve B_2O_3 karışımının aluminotermik redüksiyonu, ergimiş tuz elektrolizi, buhar biriktirme ve mekanik alaşımlama (yüksek enerjili bilyeli değirmen) yöntemleri ile de tungsten borür bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilebilmektedir [4,6].

W metali ya da WC-Co esaslı tel çekme kalıpları üzerinde, termokimyasal yüzey sertleştirme yöntemlerinden biri olan yerinde borürleme yöntemiyle, tungsten borür sentezi ise günümüzde gerçekleştirilen çalışmalardandır [1,3].

2.2.3.1 Katı hal reaksiyonu ile tungsten borür bileşiklerinin üretimi

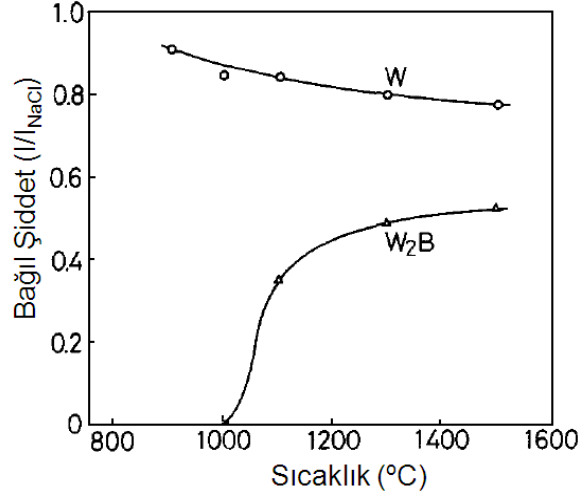
Tungsten ve bor toz karışımından, katı hal reaksiyonu ile tungsten borür bileşiklerinin sentezlenmesi, ürün içeriğinin kontrol edilebilmesi açısından çok uygun bir yöntemdir [22].

Itoh ve arkadaşları, tungsten ve amorf bor toz karışımından katı hal reaksiyonu ile çeşitli tungsten borür bileşiklerinin eldesine çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, her bir tungsten borür bileşiği için sıcaklık, süre ve ilave edilen borun atomsal oranının, oluşum prosesi ve faz kararlılığı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tungsten ve amorf bor tozları ayrı olarak alumina kayıkçıklarda 600 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca vakum altında ve daha sonra yine aynı sıcaklık ve sürede hidrojen ortamında tutularak içerisindeki safsızlıklar ve gazlar uzaklaştırılmıştır. Bu işlemde sonra B/W oranı 0,4-13 arasında değişen çeşitli kompozisyonlardaki karışım tozları bilyeli değirmende karıştırılarak 500 °C’ de 1 saat boyunca hidrojen ortamı altında ön işleme tabi tutulmuştur. Ön işleme tabi tutulan toz karışımları, son olarak argon atmosferi altında 800-1550 °C ve 0-2 saat arasında değişen çeşitli sıcaklık ve sürelerde reaksiyona sokulmuştur. Bu çalışma sonucunda tungsten borür fazlarından W_2B , WB, W_2B_5 ve WB_4 fazları elde edilmiştir [22].

Bahsi geçen çalışmada, tungsten içeriği fazla olan W_2B yapısı yaklaşık 1000 °C sıcaklıkta oluşmaya başlamıştır. Diğer yandan bor içeriği daha fazla olan WB, W_2B_5 ve WB_4 fazlarının oluşumu, sırasıyla yaklaşık olarak 800, 950 ve 1200 °C sıcaklıklarında başlamıştır. Maksimum WB ve W_2B_5 miktarlarına, bor içeriği stokiometrik oranlarından yaklaşık % 10 (at.) daha fazla olduğunda ulaşılmıştır. Üründe yalnızca WB_4 fazının oluşması için çok fazla miktarda bor ilavesi gerekmektedir. Bununla birlikte WB_4 oluşum davranışları incelendiğinde bu fazın 1400 °C üzerinde yarı kararlı olduğu gözlenmiştir. WB_4 fazının kararlılığı bor ilavesiyle arttırılabilmektedir [22].

Sıcaklığın oluşum üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde ise, iki farklı B/W oranına sahip karışım (B/W=0,4 ve 7,0) kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlar 800-1550 °C sıcaklıkları arasında 15 dakika boyunca işleme tutulmuştur. B/W oranı 0,4 olan karışıma uygulanan işlem sonucu, tungsten içeriği fazla olan W_2B fazı oluşmuştur. Elde edilen ürün ayrıca W metali de içermektedir. 1000 °C altında tungsten borür yapısı oluşmamış, sadece tungsten içeriği tespit edilmiştir (amorf bor X-ışını analizinde belirlenememiştir). W_2B oluşumu yaklaşık 1000 °C’de başlamıştır.

1500 °C sıcaklığına çıkıldıkça ürünlerdeki W_2B oranı artarken W içeriği azalmıştır. Diğer yandan, 1500 °C sıcaklığına rağmen diğer tungsten borür fazları oluşmamıştır. Şekil 2.3’de $B/W=0,4$ olan karışım için, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu oluşan W metali ve W_2B oranlarının artan sıcaklıkla değişimi verilmiştir [22].

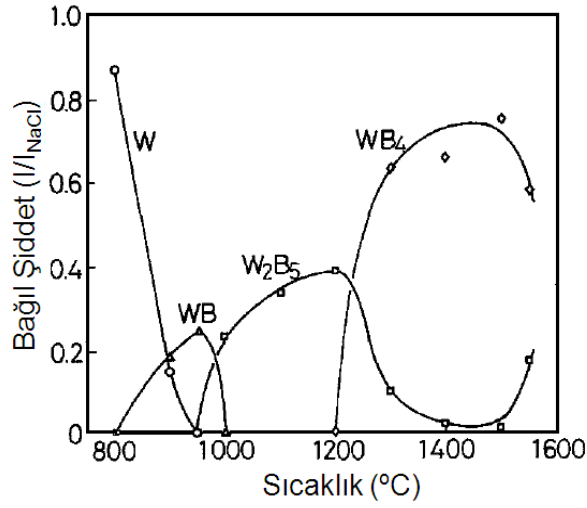


Şekil 2.3 : Sıcaklık ile W metali ve oluşan W_2B oranlarındaki değişim ($B/W=0,4$, İşlem süresi:15 dk) [22].

Yüksek bor içeriğine sahip yapılar (WB , W_2B_5 , WB_4), B/W oranının 7,0 olarak alındığı karışımlarda gözlenmiştir. 800 °C’ de WB fazı, azalan tungsten içeriği ile oluşmaya başlamaktadır. 950 °C’ye çıkıldığında tungsten metali tamamen kaybolmuş, yalnızca WB fazı elde edilmiştir. 1000 °C üzerine çıkıldıkça WB fazının kaybolduğu ve W_2B_5 yapısının oluştuğu gözlenmiştir. 1200 °C’de W_2B_5 içeriği maksimum seviyede bulunmuştur. 1200 °C’den sonra W_2B_5 içeriği azalmakta WB_4 yapısı oluşmaktadır. 1400-1500 °C sıcaklıkları arasında az miktarda W_2B_5 içeriği olmakla birlikte üründe WB_4 oluşumu en üst seviyededir. 1550 °C’den sonra WB_4 içeriği düşerken W_2B_5 oluşumunda artış görülmüştür. Şekil 2.4’de artan sıcaklık ile tungsten borür bileşikler ve W metalindeki değişim gösterilmiştir [22].

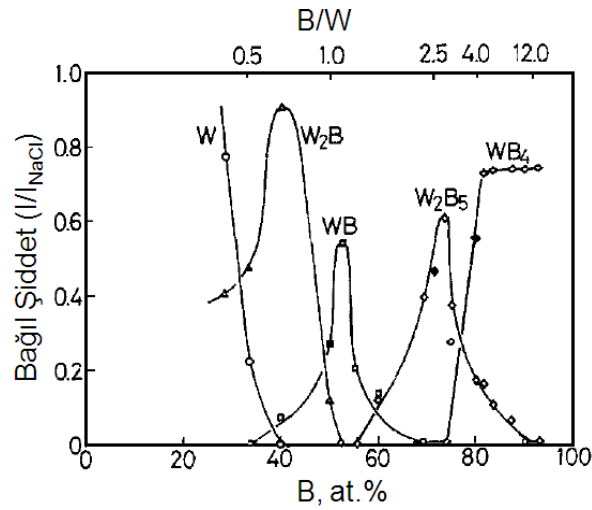
B/W oranı 0,4 iken sadece W_2B fazı oluşurken, bu oranın artması ile yüksek bor içeriğine sahip diğer fazlar oluşmaktadır. Bu durum borür oluşumunun, borun tungsten metaline yayılımı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte bor miktarının fazla olduğu kompozisyonda W_2B oluşumu gözlenmemiştir. Bunun nedeni, 1000 °C altında yüksek bor içeren fazların oluşmasının tercihli ve daha kolay olması olarak gösterilebilir. Bu çalışmalar ile tungsten borür bileşiklerinin

oluşumunda sadece başlangıç kompozisyonunun etkili olmadığı, sıcaklığın da önemli parametrelerden biri olduğu görülmüştür [22].



Şekil 2.4 : Sıcaklık ile W metali ve oluşan tungsten borür bileşikleri oranlarındaki değişim (B/W=7, İşlem süresi:15 dk) [22].

Bor içeriğinin (at. % B) etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan karışımlar 1400 °C' de 1 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Bu sıcaklık değeri, daha önceki sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalar referans alınarak seçilmiştir. B/W oranı 0,4-13,0 (25-92 at. % B) arasında değişmektedir. Bor içeriğinin artmasıyla, tungsten borür bileşikleri ve W metali oranlarında meydana gelen değişim Şekil 2.5'de verilmiştir [22].

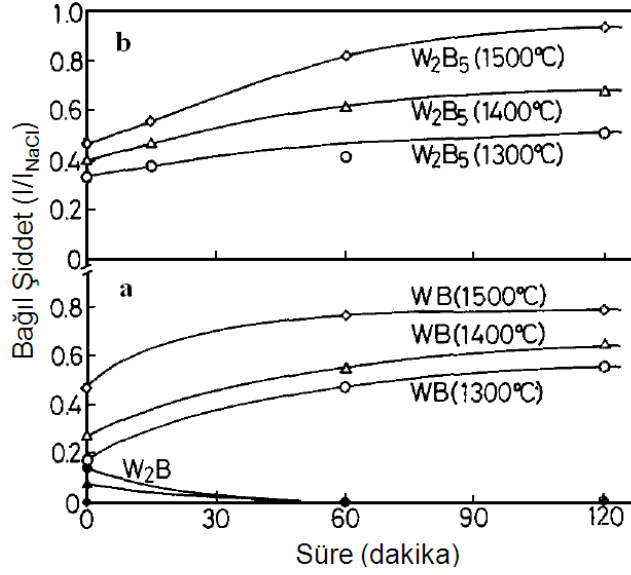


Şekil 2.5 : Artan bor içeriği (at. % B) ya da B/W oranı ile W metali ve oluşan tungsten borür bileşikleri oranlarındaki değişim (1400 °C'de 1 saatlik işlem sonucu) [22].

B/W oranı 0,4 (25 at. % B) olan karışımda W_2B fazı ve reaksiyona girmemiş tungsten metali yer almaktadır. W_2B içeriği maksimum olduğunda, B/W oranı 0.67 (40 at. % B) olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte W metalinin tamamının reaksiyona girdiği durumda az miktarda WB fazı da oluşmuştur. W_2B fazı her zaman W metali ya da WB ile bir arada oluşmaktadır. B/W=1,1-1,2 (53-55 at % B) olduğu durumda yalnızca WB fazı oluşurken, B/W oranı 2,25-3 (69-75 at % B) değerleri arasında iken sadece W_2B_5 fazı oluşmaktadır. WB_4 yapısı ise $B/W \geq 3$ (75 at % B) iken oluşmaya başlamaktadır ve bor oranının artmasıyla artış göstermiştir. B/W oranının 9,0 (90 at % B) olduğu durumda W_2B_5 tamamen ortamdan kaybolurken, B/W=9,0-13,0 olduğunda yalnızca WB_4 fazı oluşmaktadır [22].

Tüm tungsten borür bileşikleri için uygun oluşum formları stokiyometrik oranlarından daha fazla bor içeriğine sahip olduklarında bulunmuştur [22].

WB ve W_2B_5 oluşumu üzerine sürenin etkisinin incelendiği deneyler, 0-120 dakika ve 1300-1500 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. WB ve W_2B_5 oluşumu için B/W oranları sırasıyla 1,1 ve 2,75 olarak belirlenmiştir. 1400 °C altında 0-30 dakika arasında WB'nin yanında W_2B fazı da oluşmaktadır. 60 dakika sonrası B/W=1,1 oranında her sıcaklık için oluşan tek faz WB fazıdır. Diğer yandan 0-120 dakika arasında 1300 °C'de bile W_2B_5 fazının dışında herhangi bir faz gözlenmemiştir. Hem WB hem de W_2B_5 fazının yoğunluğu, artan sıcaklık ve süre ile artış göstermiştir. Artan süre ve sıcaklık ile tungsten borür bileşikleri oranlarında meydana gelen değişim Şekil 2.6'da verilmiştir. Elde edilen her iki ürünün ortalama tane boyutu 0,5-1 µm arasındadır. Bu çalışmada ayrıca WB_4 fazının oluşum davranışları ve faz kararlılığı da incelenmiştir [22].

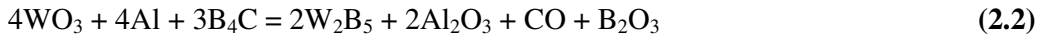
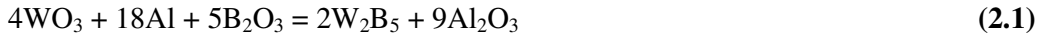


Şekil 2.6 : Artan sıcaklık ve süre ile tungsten borür bileşikleri oranlarında meydana gelen değişim [22].

2.2.3.2 Aluminotermik redüksiyon yöntemiyle W₂B₅-Al₂O₃ kompozitinin üretimi

Nikolenko ve arkadaşları metalotermik redüksiyon yöntemlerinden biri olan aluminotermik prosesle, tungsten kaynağı olarak şelit (CaWO₄) minerali ve bor kaynağı olarak B₂O₃ ve B₄C kullanarak, W₂B₅-Al₂O₃ kompoziti elde etmişlerdir [23].

İlk aşamada konsantre şelitten HCl asit ile çözümlendirme yardımıyla 50 µm elek altı teknik safiyette tungsten oksit (WO₃, ağı. 90-95 %; CaWO₄, ağı. 3-7 %; SiO₂, ağı. 2-3 %) elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen WO₃, metal alüminyum tozu (partikül boyutu: 80 µm) ve B₂O₃ veya B₄C tozlarıyla, Eşitlik (2.1) ve (2.2)'de verilen reaksiyonlara göre belirlenen stokiometrik oranlarda reaksiyona sokulmuştur [23].



Metalotermik proses, vakumlu ortamda ve açık atmosferde olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucu B₂O₃ kullanılan karışımlarda spesifik ısı 827 cal/g, adiyabatik sıcaklık 2500-3000 K aralığında; B₄C kullanılan deneylerde spesifik ısı 284 cal/g, T_{ad}=1900 K olarak bulunmuştur. Her iki

eşitlik için bulunan değer de reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi için bir engel bulunmadığını göstermiştir [23].

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen reaksiyon ürünleri ve W_2B_5 içeriğinin reaksiyon ürünleri içerisindeki % miktarı Çizelge 2.3’de gösterilmiştir [23].

Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılan deneylerde, metalik tungsten ve tungsten borürün düşük bor içeren yapıları oluşmuştur. B_2O_3 miktarının arttırılmasıyla W_2B_5 yapısında olduğu görülmüştür. W_2B_5 eldesi için tatmin edici sonuçlar, bor kaynağı olarak B_4C kullanılan deneylerde elde edilmiştir. Bor kaynağı hammadde oranı arttıkça W_2B_5 yapısının miktarı da artış göstermiştir [23].

Çizelge 2.3 : Elde edilen reaksiyon ürünleri ve ürünler içerisindeki % W_2B_5 oranı [23].

WO ₃ :Al:B ₂ O ₃ (2,5:1:1,5); WO ₃ :Al:B ₄ C (7,7:1:1,5)	Ortam	Reaksiyon Ürünleri	W ₂ B ₅ (%)
WO ₃ , Al, B ₂ O ₃	Açık At.	W, WB, W ₂ B, Al ₂ O ₃	-
WO ₃ , Al, B ₂ O ₃ (20 ağı. % ilave B ₂ O ₃)	Açık At.	WB, W ₂ B, Al ₂ O ₃	-
WO ₃ , Al, B ₂ O ₃ (50 ağı. % ilave B ₂ O ₃)	Açık At.	W ₂ B ₅ , WB, W ₂ B, Al ₂ O ₃	3,5
WO ₃ , Al, B ₂ O ₃	Vakum	W, WB, W ₂ B, Al ₂ O ₃	-
WO ₃ , Al, B ₂ O ₃ (20 ağı. % ilave B ₂ O ₃)	Vakum	W, WB, W ₂ B, Al ₂ O ₃	-
WO ₃ , Al, B ₄ C	Açık At.	W ₂ B ₅ , WB, W ₂ B, Al ₂ O ₃	39,6
WO ₃ , Al, B ₄ C	Vakum	W ₂ B ₅ , W, WB, W ₂ B, Al ₂ O ₃	48,9
WO ₃ , Al, B ₄ C (20 ağı. % ilave Al)	Açık At.	W ₂ B ₅ , W ₂ B, Al ₂ O ₃	65,0
WO ₃ , Al, B ₄ C (20 ağı. % ilave B ₄ C)	Açık At.	W ₂ B ₅ , Al ₂ O ₃	68,6
WO ₃ , Al, B ₄ C (20 ağı. % ilave Al)	Vakum	W ₂ B ₅ , W ₂ B, Al ₂ O ₃	59,4
WO ₃ , Al, B ₄ C (20 ağı. % ilave B ₄ C)	Vakum	W ₂ B ₅ , Al ₂ O ₃	60,3
WO ₃ , Al, B ₄ C (50 ağı. % ilave Al)	Açık At.	W ₂ B ₅ , W ₂ B, Al ₂ O ₃	64,9
WO ₃ , Al, B ₄ C (50 ağı. % ilave B ₄ C)	Açık At.	W ₂ B ₅ , Al ₂ O ₃	79,1

B₂O₃'ün reaksiyon sırasında ergimesi ve ortamdan uzaklaşması reaksiyona giren hammadde oranlarında değişikliğe neden olmuştur. Bu nedenle bor oranı yüksek W₂B₅ eldesi zorlaşmıştır. B₄C'nin ergime sıcaklığı daha yüksek olduğu için bor kaynağı olarak B₄C kullanılan deneylerde yüksek W₂B₅ eldesi mümkün olmuştur. Ayrıca açık atmosferde gerçekleştirilen deneylerde, hammaddelerin ve ürünlerin oksitlenmesinin vakum altındakilere göre farklılık göstermediği görülmüştür. Bu sonuç, aluminotermik redüksiyonun açık atmosferde gerçekleştirilebileceğini göstermiştir [23].

2.2.3.3 Borotermik yöntemle tungsten borür bileşiklerinin üretimi

Peshev, Bliznakov ve Leyarovska, Cr₂O₃, MoO₂ ve WO₂ bileşikleriyle elementel borun, vakum altında reaksiyonu ile çeşitli borürlerin (CrB₂, Mo₂B₅ ve W₂B₅) oluşum sürecini incelemiştir [24].

W₂B₅ bileşiğinin borotermik yöntemle eldesi üzerine çalışmalarda optimum sıcaklık değeri 1600 °C olarak tespit edilmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda W₂B fazı elde edilirken, 1600 °C üzerinde W₂B₅ ile birlikte WB oluşmaktadır [24].

Tungsten borür bileşiklerinin eldesi için gerçekleştirilen çalışmada, toz karışımı (2.3) eşitliğine göre hazırlanıp preslenmiştir. Preslenen karışımlar çeşitli sıcaklıklarda (1000-1800 °C) 1 saat boyunca işleme tabi tutulmuştur. Çizelge 2.4'de çeşitli sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon ürünlerinin kimyasal analizlerinin sonuçları görülmektedir [24].

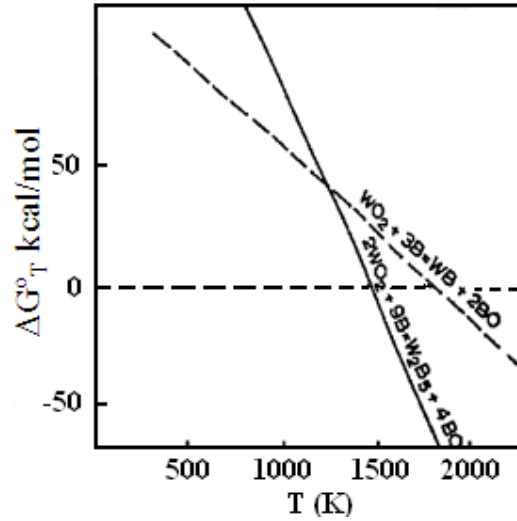


X-ışını analizi sonucu 1000 °C'de yalnızca WO₂ piklerine rastlanmıştır. 1100 °C'de de çok büyük miktarda reaksiyona girmeyen tungsten oksit mevcut olmakla birlikte W₂B oluşmaya başlamıştır. 1200 °C ve 1300 °C sıcaklıklarında da W₂B yapısının yer aldığı görülmüştür. Sıcaklığın daha da artırılmasıyla W₂B fazı kaybolurken W₂B₅ oluşmaya başlamıştır. Çizelge 2.4'de bu durum görülebilmektedir. 1600 °C'de elde edilen ürün, W₂B₅ oluşumu için gerekli W ve B oranlarına sahiptir. 1700 ve 1800 °C'lerde W₂B₅ yanında WB oluşumu görülmüştür. WB oluşumu, Çizelge 2.4'de görüldüğü gibi bor içeriğinin azalmasına neden olmuştur (WB bileşiğinin teorik bileşimi: 94,44 % W ve 5,56 % B) [24].

Çizelge 2.4 : Reaksiyon ürünlerinin kimyasal bileşimleri (*Teorik bileşim) [24].

Sıcaklık (°C)	Kimyasal Bileşim (ağ. %)		
	W	B	W+B
-	87,18*	12,82*	100*
1000	67,12	14,55	81,67
1100	69,7	14,54	84,24
1200	72,95	14	86,95
1300	77,26	13,67	90,93
1400	80,03	12,34	92,37
1500	85,18	11,29	96,47
1600	88,89	11,52	100,41
1700	92,03	8,24	100,27
1800	93,25	7,03	100,28

Şekil 2.7’de W_2B_5 ve WB bileşiklerinin oluşumunun, sıcaklığa bağlı olarak termodinamik potansiyeli görülmektedir. 1420 °C üzerinde $\Delta G^\circ_T \leq 0$ olduğu şartlarda WB oluşmaya başlamaktadır. 920 °C altında WB oluşumu Şekil 2.7’ye göre muhtemel gözüktüğü de kinetik şartlar WB oluşumuna engel olmaktadır [24].



Şekil 2.7 : WB ve W_2B_5 oluşumu için sıcaklık ile termodinamik potansiyeldeki değişimler [24].

2.2.3.4 Elektrokimyasal yöntemle tungsten borür bileşiklerinin üretimi

Kushkov, Malyshev ve arkadaşları iyonik eriyikten elektrolitik çöktürme yöntemiyle tungsten borür partiküllerinin eldesini incelemiştir. Koşulların değişimi ile elde edilen borür fazları değişiklik göstermiştir. Elektrokimyasal sentez ile tungsten borür eldesinde, elektrolitik banyonun içeriği, banyo voltajı, sıcaklık ve elektroliz süresinin birbirleriyle ilintili önemli parametreler olduğu anlaşılmıştır. Anot malzemesinin

grafit olduğu ve voltajın 2.5 V' u geçmediği koşullarda katotta tungsten metali birikmiştir. Voltaj değerinin 2.5 ile 3.5 V arasında değiştiği durumlarda katotta W, W₂B, WB, WB₂ ve W₂B₅ yapılarının karışımı oluşurken, banyo voltajının 3.5-4.5 V arasında değiştiği durumlarda katotta yüksek borürlü yapılar (WB₄) oluşmuştur [25].

Ergimiş tuz sistemlerinde, kimyasal bileşik oluşumunun düşük enerjisi ve bileşenlerin yüksek çözünme potansiyeliyle elektrokimyasal sentez kinetik rejim içerisinde başarıyla gerçekeştirilebilmektedir. Birbirlerine olan kimyasal ilgiyle, bileşenler kendilerinden daha elektropozitif olan bileşenler üzerinde çöktürülebilmektedirler. Tungsten metalinin bora oranla 0.5-0.7 V daha fazla elektropozitif olduğu bilinmektedir. Borun tungsten üzerine çökmesinde depolarizasyon 200 mV' u geçmemektedir. Bu nedenle tungsten borürlerin elektrokimyasal sentezi yalnızca kinetik rejimle mümkün olabilmektedir [25].

950-1000 °C sıcaklıkları arasında alkali ve toprak alkali metal florürlerin ilavesiyle MO₃-B₂O₃'ün borat-florür elektrolitiyle tungsten borürün eldesi sağlanmıştır. Toprak alkali metal florürün ilavesiyle karışımdaki florür iyonu kararlı AlF₆³⁻ bileşiği ile bağ yapmaktadır. Böylece bor oksit (B₂O₃), NaCl-Na₃AlF₆ eriyik karışımı içerisinde çözölmektedir. NaCl-Na₃AlF₆ eriyiğinde yeterli miktarda bor oksit çözölebilmektedir. NaCl-Na₃AlF₆-B₂O₃ eriyiğinden yüksek oranda disperse amorf bor ürünü elde edilmiştir [25].

Halojenürlü sistemlerde uçuculuğu yüksek, floroboratların ise genellikle termal olarak kararsız olmalarından dolayı bu eriyik sistemlerin kullanılması verimli olmamaktadır. Bundan dolayı bu çalışma için bor oksit (B₂O₃) sečilmiřtir. NaCl-Na₃AlF₆-Na₂WO₄(WO₃)-B₂O₃ eriyik karışımından elektrokimyasal sentezlemeyle tungsten borür eldesi başarı ile gerçekeştirilmiştir. Eriyik iğerisine ve elektroliz parametrelerine bağlı olarak yüksek borürlü yapılar (WB₄) ve daha düşük miktarda bor iğereren faz karışımları (W₂B, WB, WB₂, W₂B₅) elde edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları, fizikokimyasal özellikler bakımından daha üstün olan WB₄ bileşiğinin eldesine yönelik gerçekeştirilmiştir [25].

2.2.3.5 Mekanik alaşımlama (yüksek enerjili bilyeli değirmen) yöntemiyle tungsten borür bileşiklerinin üretimi

Stubicar ve arkadaşları, mekanik alaşımlama yöntemiyle (yüksek enerjili bilyeli değirmen) tungsten ve bor tozlarından tungsten borür bileşiklerinin eldesi üzerine çalışmışlardır [4].

Tungsten borür bileşiklerinin elde edilebilmesi için çok yüksek sıcaklıklara gerek duyulmaktadır. Bununla beraber bu çalışmada elde edilen sonuçlar, yüksek enerjili bilyeli değirmen yöntemiyle açık atmosfer ve oda koşullarında tungsten borür (W_2B , WB ya da WB_4) bileşiklerinin eldesinin olası olduğunu göstermiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmalar, tungsten borür bileşiklerinin sentezi ve W-B denge diyagramının doğruluğu üzerine yeni bir bakış açısı getirmiştir [4].

Tungsten borür tozlarının hazırlanmasında, 1 μm partikül boyutuna sahip tungsten metal tozu (Korea Tungsten Mining Co. Ltd.) ve partikül boyutu 234 μm 'den daha küçük olan kristalin bor tozu (Alfa Products, Danvers, USA) kullanılmıştır. Elementel bor ve tungsten içeren karışımlar önceden belirlenmiş atomik oranlarda karıştırılmıştır. Mekanik alaşımlama işlemi bilyeli değirmen ile oda sıcaklığında ve açık atmosferde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sıvı etanol ortamında da bazı denemeler yapılmıştır. Öğütme işleminde kullanılan değirmen ve bilyelerin malzemesi WC-Co olup kullanılan bilyelerden 10 tanesi 10 mm çapında 4 tanesi ise 12 mm çapındadır. Bilyelerin numunelere oranı yaklaşık 20/1 olarak belirlenmiş ve sabit tutulmuştur. Öğütme esnasında belirli sürelerde değirmenden ufak miktarlarda toz karışımı alınarak, sürenin yapısal değişimler üzerindeki etkisi incelenmiştir [4].

İki seri halinde yapılan deneylerin ilk kısmı açık atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Yapılan X-ışını analizlerinde, öğütmenin 10 dakikadan önceki ilk aşamalarında herhangi bir yapısal değişimin söz konusu olmadığı görülmüştür. 10 dakikadan sonra ise tüm numunelerde tungsten karbür (WC) yapısı, bor içeriğinin fazla olduğu karışımlarda ise bor oksit B_2O_3 yapısı oluşmaktadır. Bor oksidin oluşma nedeni deneylerin açık atmosferde gerçekleştirilmesi olarak gösterilebilir. WC yapısının oluşması ise öğütme işlemi esnasında aşındırıcı etkinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. 30 dakikalık öğütme süresi sonunda kübik bor oksit ve β -WB yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Öğütme süresi 30 dakikayı geçen deneylerde ise üründe WB_4 içeriği saptanmıştır. Ayrıca uzun öğütme sürelerine rağmen W içeriğinin sadece bazı durumlarda tamamen yok olduğu görülmüştür. W_2B fazının

oluşumu da çok uzun öğütme sürelerinde mümkün olmuş, W_2B_5 yapısının sentezi ise uzun öğütme süreleri ve yüksek bor içeriğine rağmen mümkün olmamıştır. W_2B_5 fazının yarı kararlı olduğundan dolayı elde edilemediği düşünülmüştür [4].

Gerçekleştirilen çalışmalarda, iki temel problem ile karşılaşmıştır. Bunlardan ilki değirmen ve bilyelerin aşınması ile toz karışımının safsızlığının düşerek kirlenmesi, ikincisi ise açık atmosfer nedeniyle borun oksitlenmesidir. Bu çalışmada, borun oksitlenmesi, çalışmaların koruyucu gaz atmosferi veya sıvı ortamda gerçekleştirilebilmesiyle engellenebileceği, kirliliği önlemek için ise değirmen ve bilyeler için uygun malzeme seçimi yapılması gerektiği anlaşılmıştır [4].

Çalışmanın sonucunda, açık atmosferde ve oda koşullarında mekanik alaşımlama (yüksek enerjili bilyeli değirmen) yöntemiyle tungsten borür bileşiklerinin (W_2B , WB , WB_4) doğrudan sentezlenebildiği görülmüştür. Tungsten borür bileşiklerinin katı hal reaksiyonu gibi yüksek proses sıcaklıkları gerektiren yöntemler ile elde edildiği düşünülürse gerçekleştirilen çalışmalar tungsten borürlerin sentezine yeni bir bakış açısı getirmiştir [4].

2.2.3.6 Borürleme yöntemiyle tungsten borür bileşiklerinin sentezi

Refrakter borürler çok sert olmalarının yanında kırılgandırlar. Daha az kırılgan olan malzemelerin ya da refrakter metallerin üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılmaları ile bu engel ortadan kaldırılabilmektedir [3].

Borürleme yöntemi, çeşitli termokimyasal yüzey sertleştirme yöntemlerinden günümüzde bilinen güvenilir ve fonksiyonel tekniklerden biridir. Difüzyon reaksiyonu prosesi ile bor atomları metalik altlık malzeme yüzeyine difüze olmakta ve reaksiyona girerek sert borür tabakası oluşturmaktadır. Borürleme prosesi endüstride genellikle çok sert, kimyasal olarak inert, aşınmaya dirençli kaplama yüzeyi üretmek için kullanılır. İleri seramik malzemelere uygulanmasının yanında demir ve demirdışı malzemelere uygulanabilmektedir. Sertliğin geliştirilmesi ve korozyon aşınmaya dirençli olmasıyla diğer ticari yüzey sertleştirme yöntemlerine karşı özel avantajları bulunmaktadır [3].

Borürleme işlemi katı, sıvı ve gaz ortamlarında gerçekleştirilmektedir. Çeşitli borürleme prosesleri arasından ticari olarak genellikle katı hal paket borürleme yöntemi kullanılmaktadır. Paket borürleme prosesinin dezavantajı yüksek proses sıcaklıklarına (çelik için 800-1000 °C) ve uzun proses sürelerine (3-16 saat) ihtiyaç

duyulmasıdır. Proses özelliklerini geliştirmek açısından yeni yöntemler üzerinde çalışılmaktadır. Toz metalurjisinde yeni bir sinterleme teknolojisi olan SPS yöntemi de bu tekniklerden biridir. Gösterdiği üstün özellikleriyle metal ve seramik tozların düşük sıcaklıklarda hızlıca sinterlenmesini sağlamaktadır. Sinterlenmiş grafit pota ve toz malzemelerinin akımla doğrudan ısıtılmasından ötürü yüksek ısı verimliliğe sahiptir. Üniform ısıtma, yüzey safsızlıklarının uzaklaştırılması ve yüzey aktifleşmesiyle homojen ve yüksek kalitede ürün elde edilebilmektedir [3].

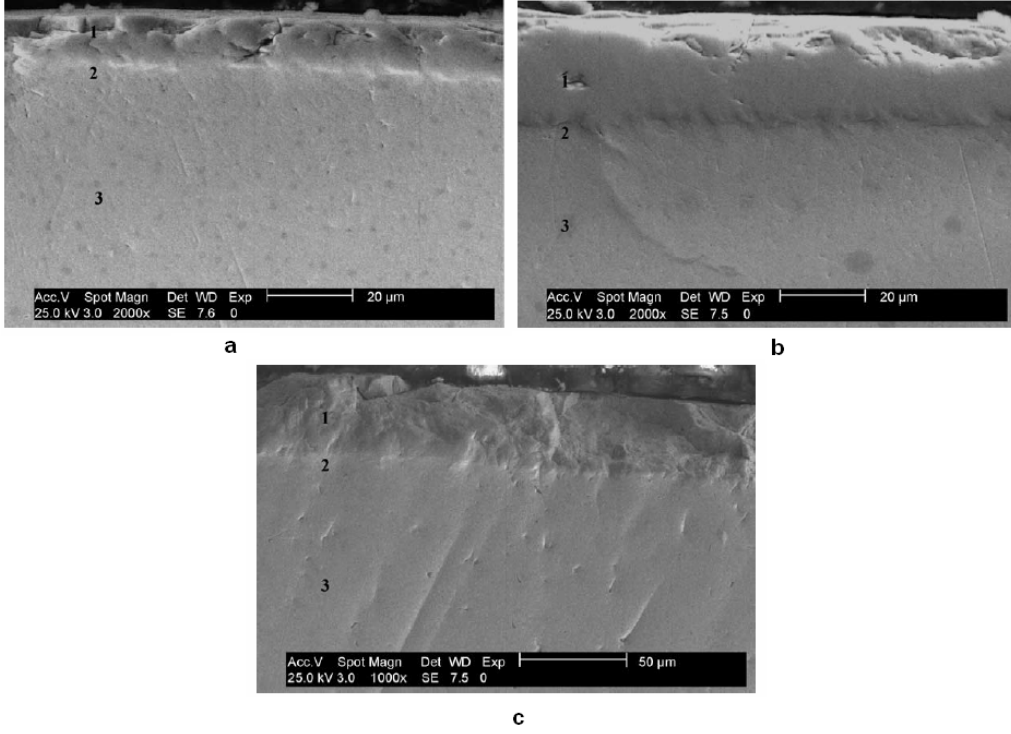
WC-Co tel çekme kalıpları ya da karbür-kobalt sert alaşımları gibi tungsten esaslı malzemelerin borürlenmesi üzerine çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tungsten esaslı alaşımların borürlenmesiyle ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmesine rağmen saf tungstenin borürlenmesi üzerine yeteri kadar çalışılmamıştır [1]. Aşağıda klasik borürleme tekniği ve yeni bir teknoloji olan SPS borürleme yöntemiyle gerçekleştirilen çalışmalar verilmiştir.

Klasik borürleme yöntemiyle W metali üzerinde WB tabakası oluşturulması

Usta ve arkadaşları, klasik borürleme yöntemiyle saf tungsten metali üzerinde borür tabakası oluşumunu ve oluşan tabakanın mekanik özelliklerini incelemişlerdir [1].

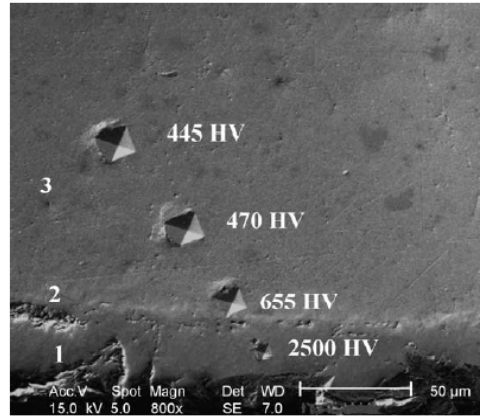
Altlık malzemesi olarak 6,3 mm çapında, 5 mm yüksekliğinde 99,95 % saflığa sahip silindir şeklinde tungsten (W) parçası, bor kaynağı olarak ise 850 μm 'den daha düşük tane boyutuna sahip Ekabor tozları (90% SiC, 5% B₄C, 5% KBF₄) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar elektrik direnç fırınında paslanmaz çelik potalar içerisinde gerçekleştirilmiş olup, deney numuneleri atmosferik koşullar altında 940 °C' ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2, 4 ile 8 saat olmak üzere üç farklı sürede tutulmuştur [1].

Optik mikroskop ve SEM incelemelerinin her ikisi de tungsten metali üzerinde yoğun, pürüzsüz ve altlık malzeme ile bitişik bir tabakanın oluştuğunu göstermiştir. Ancak borür tabakasında, muhtemelen W ve WB yapıları arasındaki termal genleşme katsayısı farklılığından kaynaklanan çatlak oluşumu da gözlenmiştir. Şekil 2.8'de 940 °C'de 2, 4 ve 8 saat süren üç çalışmanın sırasıyla SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde; WB tabakası (1), borca zengin difüzyon bölgesi (2) ve borun difüze olamadığı altlık malzeme (3) olmak üzere üç farklı bölge tespit edilmiştir. 2. ve 3. bölgeleri SEM görüntülerinde birbirinden ayırmak zordur. Mikrosertlik ölçümü ile bu bölgeleri birbirinden ayırmak mümkün olmuştur [1].

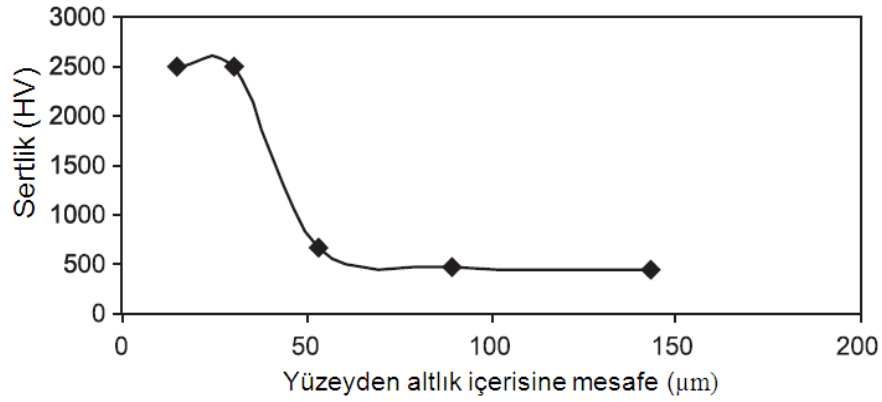


Şekil 2.8 : 940 °C’de borürlenen numunenin SEM görüntüleri (a.2 s, b.4 s, c.8 s) [1].

Yapılan sertlik ölçümlerinde altlık malzemesinin sertliği 445 HV iken oluşan borür tabakasının sertliği 2500 HV değerinde bulunmuştur. Şekil 2.9 ve Şekil 2.10’da yüzeyden altlık malzemesinin içerisine doğru sertlik değişimi verilmiştir [1].

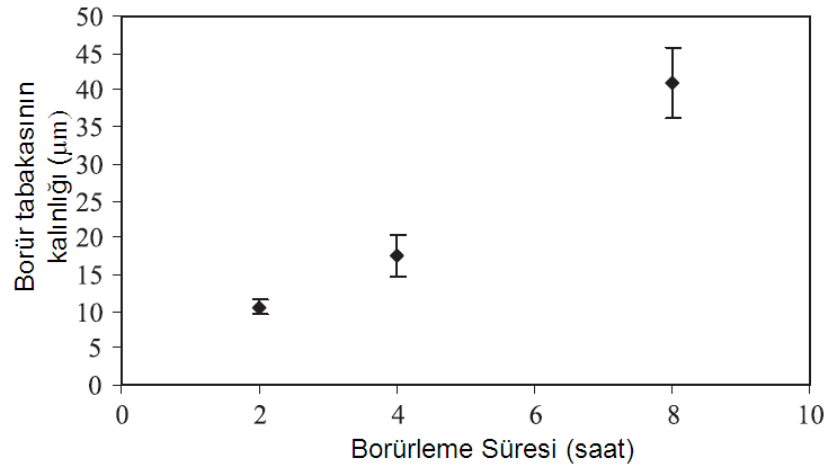


Şekil 2.9 : Borür tabakasından altlık malzeme içerisine doğru sertlik değişimi [1].



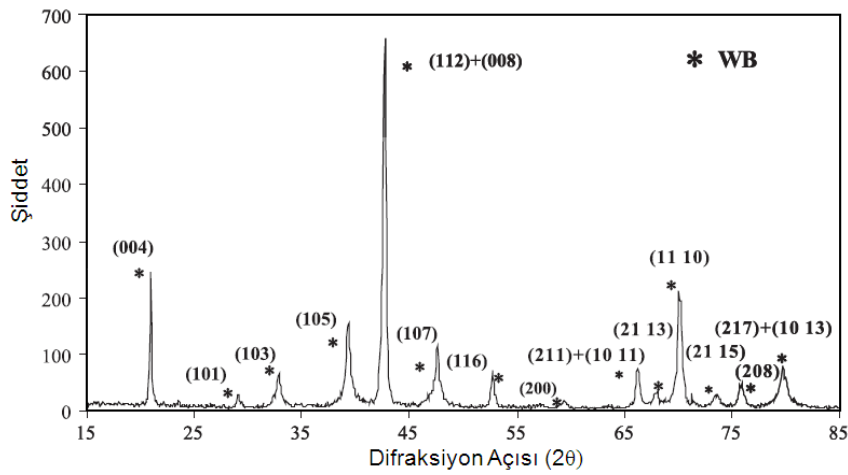
Şekil 2.10 : Borür tabakasından altlık malzeme içerisine doğru sertlik değişiminin grafiksel gösterimi [1].

Borürleme süresinin artırılmasıyla tabaka kalınlığı da artış göstermiştir. Borür tabakasının kalınlığı; işlem sıcaklığı ve süresi, altlık malzemenin bileşimi ile kullanılan tekniğe bağlıdır. Gerçekleştirilen bu çalışmada kullanılan malzemenin kimyasal bileşimi, işlem sıcaklığı ve yöntem sabit tutulmuştur. Bu nedenle borür tabakasının kalınlığındaki değişim süre ile ilgilidir. Borürleme süresinin arttırılması ile tabaka kalınlığı doğrusal bir artış göstererek 10 μm'den 42 μm'ye çıkmıştır. Borürleme süresi ile borür tabakasından meydana gelen kalınlık değişimi Şekil 2.11'de gösterilmektedir. Bu doğrusal artış, borür tabakasının oluşumunun reaksiyon kontrollü ya da doğrusal büyüme süreci ile gerçekleştiğini göstermektedir. Doğrusal büyüme süreci, WB tabakasının büyüme hızının WB-W arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun hızı ile sınırlandırıldığını ve borun difüzyon hızıyla ilgili olmadığını göstermiştir [1].

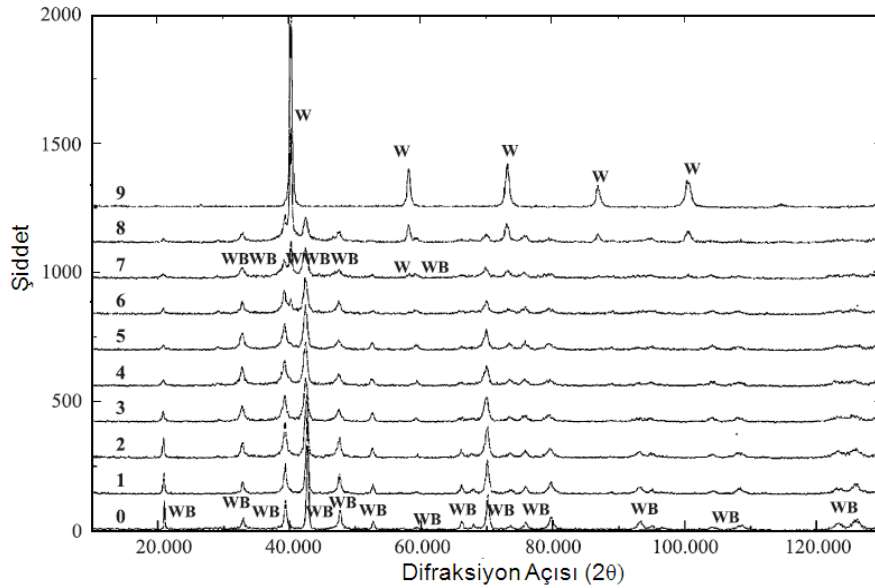


Şekil 2.11 : Borürleme süresinin arttırılmasıyla borür tabakasının kalınlığında meydana gelen değişim [1].

X-ışını analizi sonucu, borür tabakasının sadece WB fazını içerdiği tespit edilmiş, diğer tungsten borür fazlarına rastlanmamıştır (Şekil 2.12). Termodinamiksel açıdan denge şartında saf W ya da zengin bor içeriği olduğunda, WB fazının oluşumunun zor olmasından dolayı borür tabakası dokuz defa zımparalanarak diğer fazların varlığı araştırılmıştır. Şekil 2.13’de de görüldüğü gibi yedinci zımparalamadan sonra borür tabakası tamamen giderilmiş ve W pikleri oluşmaya başlamıştır. Sekizinci zımparalamadan sonra W piklerinin şiddeti artarken başka bir yapıya rastlanmamıştır. Bu durum, 940 °C’de 2, 4 ve 8 saatlik sürelerde saf tungstenin borürleşmesi ile sadece WB fazının oluştuğunu göstermiştir [1].



Şekil 2.12 : Borür tabakasının X-ışını analizi [1].



Şekil 2.13: 940 C’de 8 saat borürleşen tabakanın 9 defa zımparalandıktan sonraki X-ışını analizleri [1].

SPS borürleme yöntemiyle W metali üzerinde WB sentezi

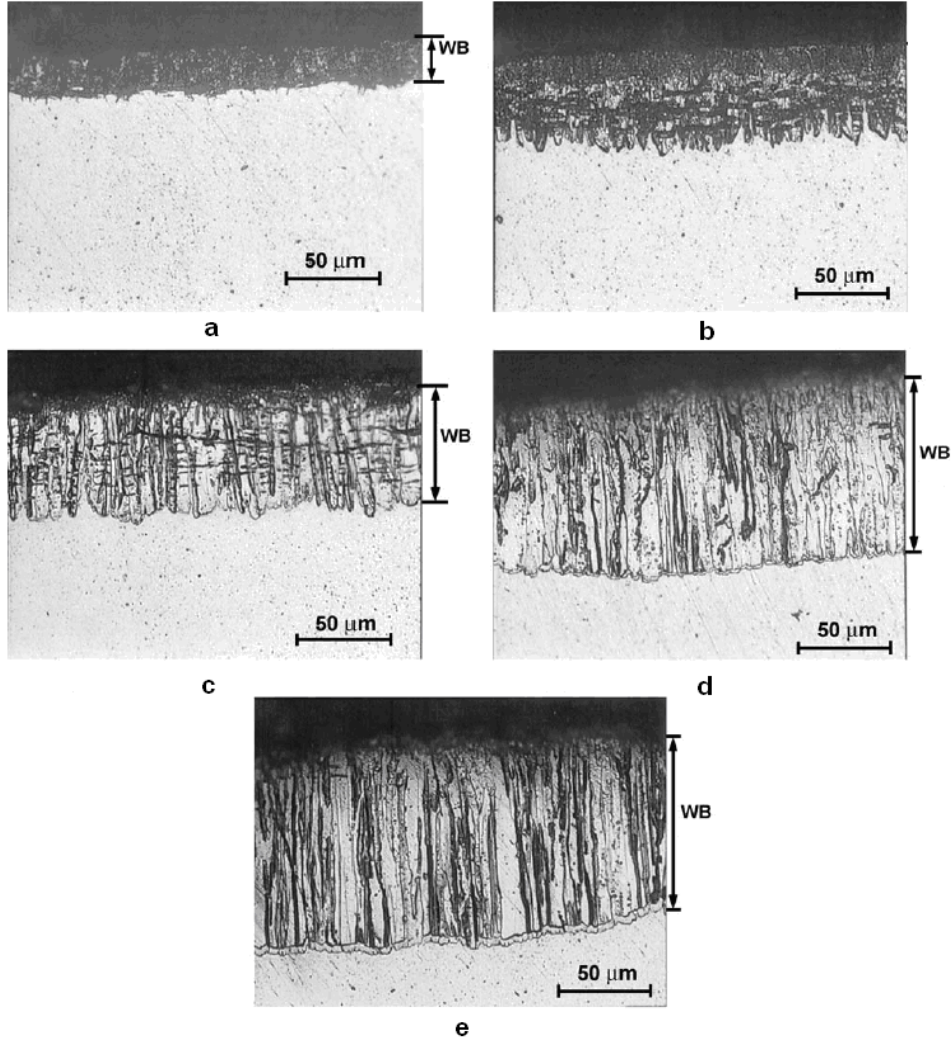
Khor ve arkadaşları, SPS yöntemi yardımıyla vakum altında ve farklı sıcaklıklarda W metalinin borürlenmesi üzerine çalışmışlardır [3].

Deney numunesi olarak 99,9 % saflığa sahip 10 mm çapında ticari W silindir parçalar kullanılmıştır. Parçalar 5 mm kalınlığında diskler halinde kesilip zımparalanmış ve parlatılmıştır. Borürleme işleminde kullanılan toz karışımı ise SiC ve bor kaynağı olarak B₄C'den oluşmaktadır. W silindir diskler bor kaynağı karışımın içerisine yerleştirilerek Dr Sinter 1050 SPS cihazına konulmuştur. Borürleme işlemi çeşitli sıcaklıklarda (1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C) 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Borürleme süresi, SPS yönteminin diğer klasik yöntemlere göre daha verimli olmasından dolayı özellikle kısa tutulmuştur. Klasik yöntemler ile gerçekleştirilen borürleme işleminde, verimli sonuçlar için en az 2 saatlik süreye ihtiyaç duyulmaktadır. Sıcaklık ile borür tabakasında meydana gelen yapısal değişimleri incelemek üzere beş farklı sıcaklık değeri seçilmiştir [3].

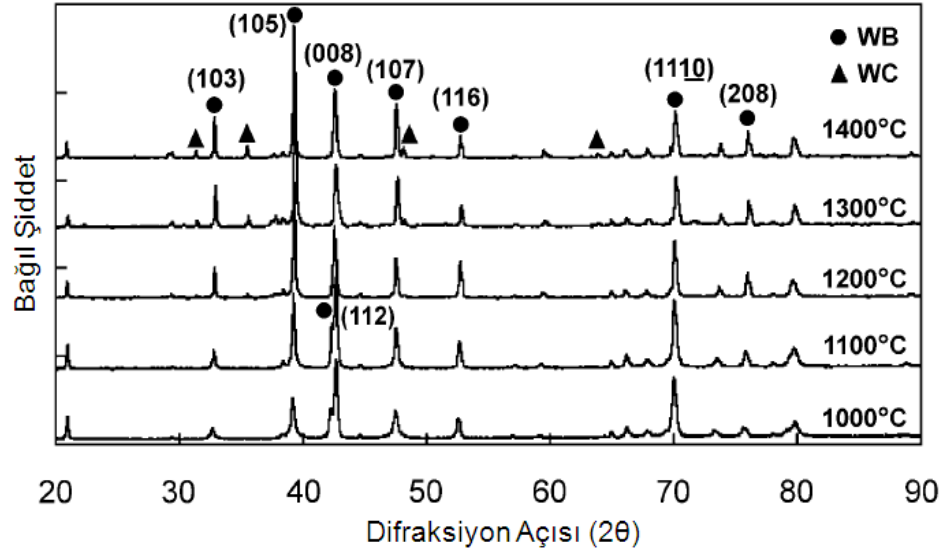
Şekil 2.14'de optik mikroskop ile görüntülenen WB tabakasının mikroyapı görüntüleri yer almaktadır. 1000 °C'de düzlemsel yapıda olan borür tabakası 1100 °C'de kolonsal yapıda çekirdeklenmeye ve büyümeye başlamıştır. Kolonsal yapı sıcaklığın artması ile artış göstermiştir. Kolonsal taneler, bor atomunun yayılım yönünde altlık malzemeye doğru dikey olarak büyümektedirler. Sıcaklığın daha da artmasıyla kolonsal büyümenin yönlenme sivriliği de artış göstermiştir. 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda kolonsal tanelerin ön kısımları yatay hale gelmiş ve altlık malzemesi ile borür tabakası arasında bilinmeyen bir tabaka oluşmuştur. 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarında, borür tabakasında gevrek yapının göstergesi çatlaklar meydana gelmiştir. Sıcaklığın 1000 °C'den 1400 °C'ye yükseltilmesiyle borür tabakasının kalınlığı 34 µm'den 116 µm'ye çıkmıştır [3].

Artan sıcaklık ile WB piklerinde meydana gelen değişim Şekil 2.15'de görülmektedir. WB fazı her sıcaklık için açıkça seçilebilmektedir. 1200-1400 °C arasında bor kaynağında bulunan karbonun altlık malzemesine difüzyonu ile yapıda WC oluşumu gözlenmiştir. 1300 ve 1400 °C'de tutulan iki numune, faz değişimi olup olmayacağını incelemek ve gerilimdeki değişimi gözlemlemek üzere 1000 °C'de 30 dakika boyunca vakum altında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonucu yapıda herhangi bir faz dönüşümü gözlenmemiş ve gerilimin göstergesi olan

sertliğinde de bir değişim olmamıştır. Isıl işlem sonucu, sentezlenen WB yapısının sertliğinin yüksek sıcaklıklarda da muhafaza edildiği anlaşılmıştır [3].



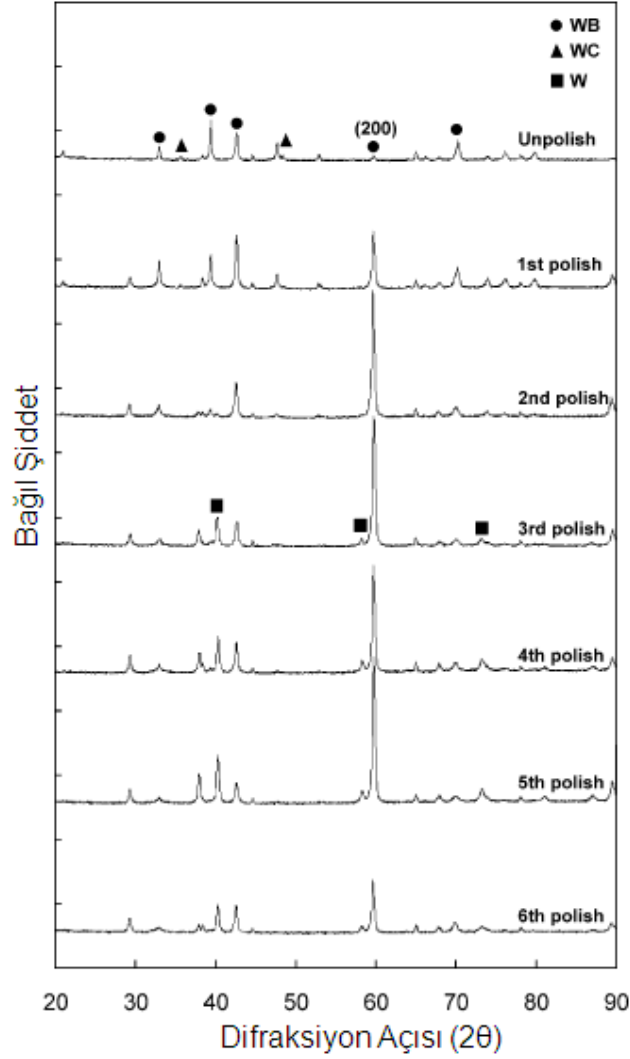
Şekil 2.14 :Çeşitli sıcaklıklarda oluşan WB tabakasının optik mikroskop görüntüleri (a.1000 °C, b.1100 °C, c.1200 °C, d.1300 °C, e.1400 °C) [3].



Şekil 2.15 : Çeşitli sıcaklıklardaki borür tabakasının X-ışını analizleri [3].

SPS metoduyla borürleme esnasında plazma etkisiyle bor atomları harekete geçirilerek W numune yüzeyine doğru difüzyonu sağlanmaktadır. Bor atomu numune içerisine doğru yayılım göstererek W metali ile reaksiyona girmekte, böylece borca zengin WB yapısı oluşmaya başlamaktadır. Bor difüzyonunun devamı ile WB tabakasının kalınlığı artış göstermiştir. Oluşan WB fazıyla, kristal yapı hacim merkezli kübik yapıdan (W) hacim merkezli tetragonal yapıya dönüşmüştür. Bu dönüşüm sonucu hacimsel bir şekil değişimi meydana gelmiş; bu nedenle yüzeydeki pürüzlülükde artış gözlenmiştir [3].

Borür tabasında oluşan değişik fazları tespit etmek amacıyla tabakadan her aşamada 10 μm 'lik kısım uzaklaştırılarak X-ışını analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.16). İlk aşamada WC fazının yapıdan uzaklaştığı gözlenmiş, dördüncü ve daha sonra gerçekleştirilen parlatmalarda ise yüzeyden 40 μm derinlikte W yapısına rastlanmıştır. Ayrıca X-ışını analizleri sonucu borürleme işlemi esnasında WB yapısının [100] yönünde büyüdüğü gözlenmiştir [3].



Şekil 2.16: Borür tabakasından her defada 10 μm 'lik kısmın uzaklaştırılmasıyla tabakada meydana gelen değişimi gösteren x-ışını analizleri [3].

Tüm sıcaklıklar için elde edilen borür tabakasının yüzeyinin sertliği yaklaşık 2500 HV'dir. Kesitsel incelemede, artan sıcaklık ile sertlik değerlerinin de arttığı görülmüştür. 1100 °C'den 1200 °C'ye çıkılmasıyla sertlik değerinde 140 HV gibi önemli bir artış yaşanmıştır. Bununla birlikte sıcaklığın yükselmesiyle sertliğin yanında tabaka kalınlığı da artmıştır. En yüksek sertlik değerine (1938±119 HV) en yüksek sıcaklıkta (1400 °C) ulaşılmıştır. 1000 °C'de 1586 HV olan sertlik değeri 1400 °C'ye çıkıldığında 1938 HV'e ulaşmıştır [3].

Borür tabakasının kırılma tokluğu da incelenmiştir. Kırılma tokluğunu hesaplamak için indentasyon ucundaki çatlak uzunluğu kullanılmıştır. Nispeten düşük sıcaklıklarda (1000 ve 1100 °C) çatlak boyunun daha uzun olduğu görülmüştür.

İşlem sıcaklığının ve buna bağlı olarak borür tabakasının kalınlığının artmasıyla kırılma tokluğu gelişim göstermiştir [3].

2.3 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS) Yöntemi

Yanma sentezi yöntemlerinden biri olan Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis: SHS) tekniği; borürler, karbürler, nitürler, hidrürler, silisitler, karbonitürler ve intermetalik bileşikler gibi ileri teknoloji malzemelerin sentezinde kullanılan ve hızla gelişen teknolojilerden birisidir. İlk ısıнын verilmesiyle başlangıç karışımının, reaksiyonun ekzotermik ısıyla, ürüne dönüşmesi prensibine dayanmaktadır. Başlıca avantajları, reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve kendiliğinden ilerleme özelliğinden dolayı yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmamasıdır. Uygulanabilirliğinin basit olması ve ince taneli yapıda ürünler elde edilebilmesi diğer önemli avantajlarıdır. Ancak reaksiyonun tamamlanamaması, kontrolünün zor olması ve patlayıcı niteliği gibi kısıtlayıcı dezavantajları da mevcuttur. Temel problemlerden birisi de elde edilen ürünün yüksek porozite içermesidir [15,26,27].

SHS prosesi ile metal borürler, doğrudan metal ve bor elementlerinin reaksiyonu ya da metal oksidin bor ile reaksiyonu ile üretilebilmektedirler [28].

İlk olarak Rusyadaki (S.S.C.B) ve daha sonraları dünya üzerindeki birçok üniversite ve laboratuvar, 1967 yılından beri SHS tekniğinin araştırılması ve geliştirilmesiyle ilgilenmişlerdir. Şimdiye kadar 600 üzerinde bileşik SHS yöntemiyle sentezlenebilmiştir [29,30].

Yanma sentezi reaksiyonları, reaksiyona giren maddelerin fiziksel durumuna göre katı-katı, katı-sıvı ve katı-gaz reaksiyonları şeklinde sınıflandırılabilir. SHS prosesi, çeşitli uygulamalar için malzeme üretmek amacıyla geliştirilen reaksiyona giren maddelerin kimyasal enerjilerinin en üst seviyede kullanımı prensibine dayanan bir yöntemdir. Reaksiyon karışımları; metal-metal, metal-metal dışı, metal dışı-metal dışı veya bunların bileşikleri şeklinde olabilmektedir. SHS sentezinde kullanılan bu karışımların en önemli özelliği, etkileşim ile birlikte yüksek ısı açığa çıkarabilmeleridir [30].

Genellikle SHS ürünleri [30];

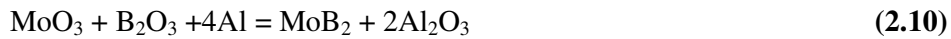
- Sert alaşımlar ve aşındırıcılar,
- İleri teknoloji yapısal ve ısıya dirençli seramikler,
- Elektronik endüstrisi için malzemeler,
- Modern süper iletken malzemeler,
- Korozyona dayanıklı koruyucu ve aşınmaya dirençli kaplamalar,
- Kimya endüstrisi için katalizörler,
- Tıp alanında kullanılan şekil hafızalı alaşımlar olarak kullanılmaktadır.

SHS sentezinde en önemli reaksiyon örnekleri aşağıda verilmiştir [30].

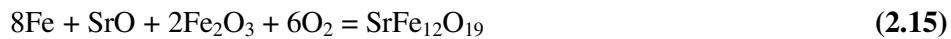
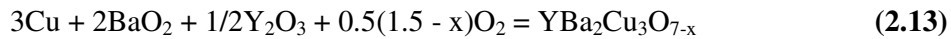
- Elementlerden sentezleme:



- Redoks reaksiyonları:



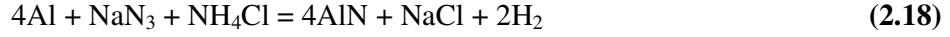
- Karışık oksitlerle metal oksidasyonu:



- Bileşiklerden sentez:



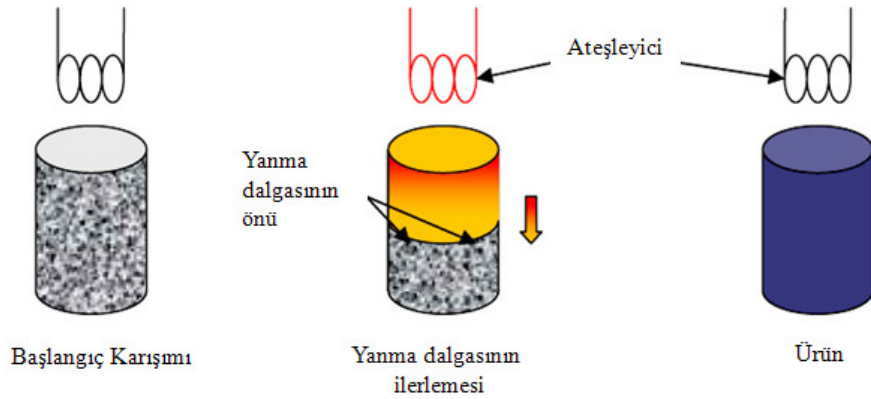
- Bozulma ürünleriyle elementlerin reaksiyonu:



- Termal bozulma:



Şematik gösterimi Şekil 2.17’de görülen SHS prosesinde, düşük ancak yeterli miktarda uygulanan enerji girdisiyle karışımın tutuşma sıcaklığına ulaşması ile reaksiyon ilave bir enerji girdisine ihtiyaç duymadan kendiliğinden ilerlemektedir. Üretilen ısı, reaksiyona girmemiş bir sonraki karışım tabakasına geçmekte ve bölgenin tutuşması sağlanana dek sıcaklığı arttırmaktadır. SHS reaksiyonun ön cephesi yanma ürünlerini arkasında bırakırken reaksiyona girmemiş karışıma doğru ilerlemekte ve ısıdan etkilenmiş bölge ile reaksiyon bölgesini birbirinden ayırmaktadır. Proses içerisinde ortaya çıkan yüksek miktardaki ısı enerjisi, reaksiyon hızını arttırmakta; böylece farklı ölçeklere uygulanabilir, oldukça verimli ve ekonomik bir üretim olanağı sağlamaktadır [31,32].



Şekil 2.17 : Kendiliğinden ilerleyen biçimin şematik gösterimi [32].

Yanma Sentezi metotlarından biri olan, şematik gösterimi Şekil 2.18’de verilen, Eşzamanlı Yanma (Simultaneous combustion synthesis) adlı benzer bir yöntemde ise, numune herhangi bir yüksek sıcaklık fırınına yerleştirilerek üniform olarak, enerji girdisinin durdurulduğu sıcaklık olan karışımın tutuşma sıcaklığına ısıtılır. Bu yöntemde temel nokta, numunenin tüm hacminin eş zamanlı olarak reaksiyona girmesidir. Eş zamanlı yanma yönteminde kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık

sentezinde olduğu gibi reaksiyonun kademe kademe ilerlemesi söz konusu değildir [32].



Şekil 2.18 : Eşzamanlı yanma biçiminin şematik gösterimi [32].

SHS prosesindeki yanma sıcaklığı, reaksiyona girenler ile ürünler arasındaki entalpi değişimi ile ilgilidir. Yanma sentezi reaksiyonu esnasındaki dört önemli sıcaklık şu şekilde tanımlanabilmektedir [32]:

1. Başlangıç sıcaklığı (T_0): Tutuşma gerçekleşmeden önceki, reaksiyona giren tüm tozların ortalama sıcaklığıdır.
2. Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}): Reaksiyonun başladığı sıcaklıktır. Reaksiyonun kinetik karakteristiklerine bağlıdır (reaksiyon türü gibi; ör: katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı, sıvı-gaz reaksiyonları v.s.).
3. Adiyabatik sıcaklık (T_{ad}): Adiyabatik şartlar altında çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır. Bu değer, termodinamik (ekzotermik durum) ve başlangıç sıcaklığı ile alakalıdır.
4. Gerçek yanma sıcaklığı (T_c): Adiyabatik olmayan koşullar altındaki çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır ve reaksiyon cephesinde meydana gelen ısı kaybı ile alakalı olduğundan kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

T_0 , T_{ig} ve T_c sıcaklıkları genellikle SHS deneysel çalışmalarla ölçülürken, T_{ad} sıcaklığı başlangıç sıcaklığından yararlanılarak termodinamik hesaplamalar yardımıyla belirlenmektedir. Bir SHS prosesinin gerçekleşmesi için T_{ad} değeri $\geq 1527^\circ\text{C}$ olmalıdır [31,32].

Proses sırasındaki reaksiyona girenler ile ürünlerin sıcaklıkları ve entalpileri arasındaki ilişki Şekil 2.19’da gösterilmiştir [32].

noktada, reaksiyon ısısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpisi arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilmektedir [32]:

$$\Delta H (T_{ig}) = H (P) + H (R) \quad (2.22)$$

T_o sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına doğru olan artış $H(R)$ sıfıra doğru yaklaşırken azalmaktadır. Şekil 2.19’da görüldüğü gibi adiyabatik koşulların bir sonucu olarak bütün $\Delta H(T_{ig})$ değerleri ürünler tarafından kullanılabilir. Bu koşulların altında, reaksiyon eşzamanlı yanma modunda tutuşmaktadır. Şekil 2.19’da de gözlenebildiği gibi yanma sentezi reaksiyonu ile teorik olarak, ön ısıtmadaki artışla adiyabatik sıcaklığı da arttırmak mümkün olabilmektedir. Bu durum, kendiliğinden ilerleyen reaksiyonun başarılması için adiyabatik sıcaklığın gerekli şartı sağlaması gerektiğini deneysel olarak kanıtlamaktadır. Genellikle, reaksiyon adiyabatik olmayan koşullar altında gerçekleşmektedir (özellikle ilerleyen biçimdeki reaksiyonda). Bu nedenle reaksiyon esnasında üretilen ısı yalnızca reaksiyona girmeyen bölgeye [(T_{ig}) sıcaklığı altında olan] doğru dağılmakta, aynı zamanda ısı kaybı olarak çevreye yayılmaktadır [32].

SHS reaksiyonunda elde edilen ısı dalgasının ilerleme hızı ve kararlılığı ile en yüksek yanma sıcaklığı, sistemin termokimyasal özelliklerine olduğu kadar, ısı üretimi ve reaksiyon cephesinden kaynaklanan ısı kaybına da bağlıdır. Isı üretiminin (ekzotermik olarak üretilen) azalması ve/veya ısı kaybının artması kararsızlığa yol açabilmekte ve sonucunda ilerleyen ısı dalgasının yavaşlamasına veya geçici olarak durmasına neden olabilmektedir. Hatta reaksiyonun tamamıyla durmasına, reaksiyonun ilerlemesi için gerekli olan ısıya sahip olmamasına sebebiyet verebilmektedir [31,32].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemiyle tungsten borür tozlarının üretimi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında; bor kaynağı olarak B_2O_3 , redükleyici olarak magnezyum veya alüminyum tozları kullanılarak şelit ($CaWO_4$) minerali ve tungsten oksitten (WO_3), metalotermik redüksiyon ile tungsten borür bileşikler (W_2B , WB , W_2B_5) içeren kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise ilk aşamada oluşan SHS ürününün içeriğindeki MgO , CaO , $Mg_3B_2O_6$ ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapılarının çözündürme yoluyla uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Üçüncü aşamadaki çalışmalar ise aşamalı SHS ve ardından çözündürme işlemiyle ürün özelliklerinin geliştirilmesi üzerine kurulmuştur. Deneysel çalışmalarda amaç, yüksek safiyette ince toz boyutuna sahip tungsten borür tozlarının üretilmesidir. Ayrıca, FactSage 5.5 programı ile yukarıda bahsi geçen SHS deneylerinin termokimyasal simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Redükleyici hammadde olarak alüminyum tozunun kullanıldığı SHS deneylerinde, elde edilen ürün içerisindeki Al_2O_3 yapısının çözündürme ile uzaklaştırılmasının zor olması nedeniyle, ilk iki deneyden sonra redükleyici hammadde olarak alüminyum yerine magnezyum kullanılmasına karar verilmiştir.

Reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi, kendiliğinden ilerleyen özelliğinden dolayı yüksek enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaması, uygulanabilirliğinin basit olması ve ince taneli yapıda ürünlerin elde edilebilmesi gibi avantajları nedeniyle üretim yöntemi olarak SHS tekniği seçilmiştir.

3.1 SHS Deneyleri

3.1.1 Hammadde ve teçhizatlar

Deneysel çalışmaların ilk aşamasını oluşturan SHS deneylerinde, tungsten kaynağı olarak şelit ($CaWO_4$) minerali ya da tungsten oksit (WO_3), bor kaynağı olarak B_2O_3 ve redükleyici hammadde olarak da Mg veya Al kullanılmıştır. Deneylerde

kullanılan B_2O_3 , Etibank A.Ş.'den temin edilen % 99,5 safiyetteki borik asidin (H_3BO_3) 1000 cm³ kapasiteli nikel pota içerisinde 800 °C'de iki saat süren kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Yaklaşık 2000 g üretilen camsı yapıdaki B_2O_3 , soğumasını takiben nikel tavadan çıkartılarak öğütülmüş ve 53 µm'lik (270 mesh) elekten geçirilmiştir. Üretilen bor oksit, higroskopik yapıda olduğundan dolayı öğütülmesinin ardından silika jel içeren bir desikatörde muhafaza edilmiştir. Elde edilen B_2O_3 'ün içerdiği safsızlıklar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1: SHS deneylerinde kullanılan B_2O_3 'ün içerdiği safsızlıklar (ppm: particle per million- milyonda bir kısım).

Element	Ağırlık
Al	Eser
Cu	10 ppm
Mg	520 ppm
Ni	52 ppm
Fe	89 ppm
Na	Eser

Şelit ($CaWO_4$) ve WO_3 , Alfa- Aesar GmbH & Co firmasından temin edilmiş olup, sırasıyla ağırlıkça % 98.0 ve % 99.8 safiyete sahiptir. Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'de $CaWO_4$ ve WO_3 'ün ayrıntılı elek analizleri verilmiştir. Ayrıca, partikül boyutu analizi sonucu $CaWO_4$ ve WO_3 hammaddelerinin ortalama partikül boyutlarının sırasıyla 2,543 µm [d(0.5)] ve 67,682 µm [d(0.5)] olduğu görülmüştür. WO_3 için elek ve partikül boyutu analiz sonuçları paralellik göstermektedir. Ancak Şelit mineralinin partikül boyutunun, elek analizi sonucu elde edilen değerlerden daha küçük olduğu tespit edilmiştir. $CaWO_4$ tozunun çok ince tanelere sahip olması sebebiyle, elek analizi esnasında tanelerin topaklaşması bu durumun nedeni olarak gösterilebilir. Redükleyici hammadde olarak kullanılan alüminyum tozu 44-420 µm elek aralığına sahip olup % 99.8 safiyettedir. Bir diğer redükleyici hammadde olan ve ayrıntılı elek analizi Çizelge 3.4'de verilen magnezyum ise % 99.7 safiyete sahiptir.

Çizelge 3.2: SHS deneylerinde kullanılan Şelit (CaWO_4) mineralinin elek analizi.

Boyut Aralığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi%
+500	0,2024
-500 +250	5,0607
-250 +150	1,0122
-150 +125	4,4534
-125 +106	3,6437
-106 +75	72,6721
-75 +53	11,3361
-53 +45	1,2146
-45	0,4048
Toplam	100

Çizelge 3.3: SHS deneylerinde kullanılan tungsten oksitin (WO_3) elek analizi.

Boyut Aralığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi%
+150	0,4867
-150 +125	0,9249
-125 +106	3,7058
-106 +75	16,2328
-75 +53	31,0459
-53 +45	12,2705
-45	35,3334
Toplam	100

Çizelge 3.4 : SHS deneylerinde kullanılan magnezyum tozunun elek analizi.

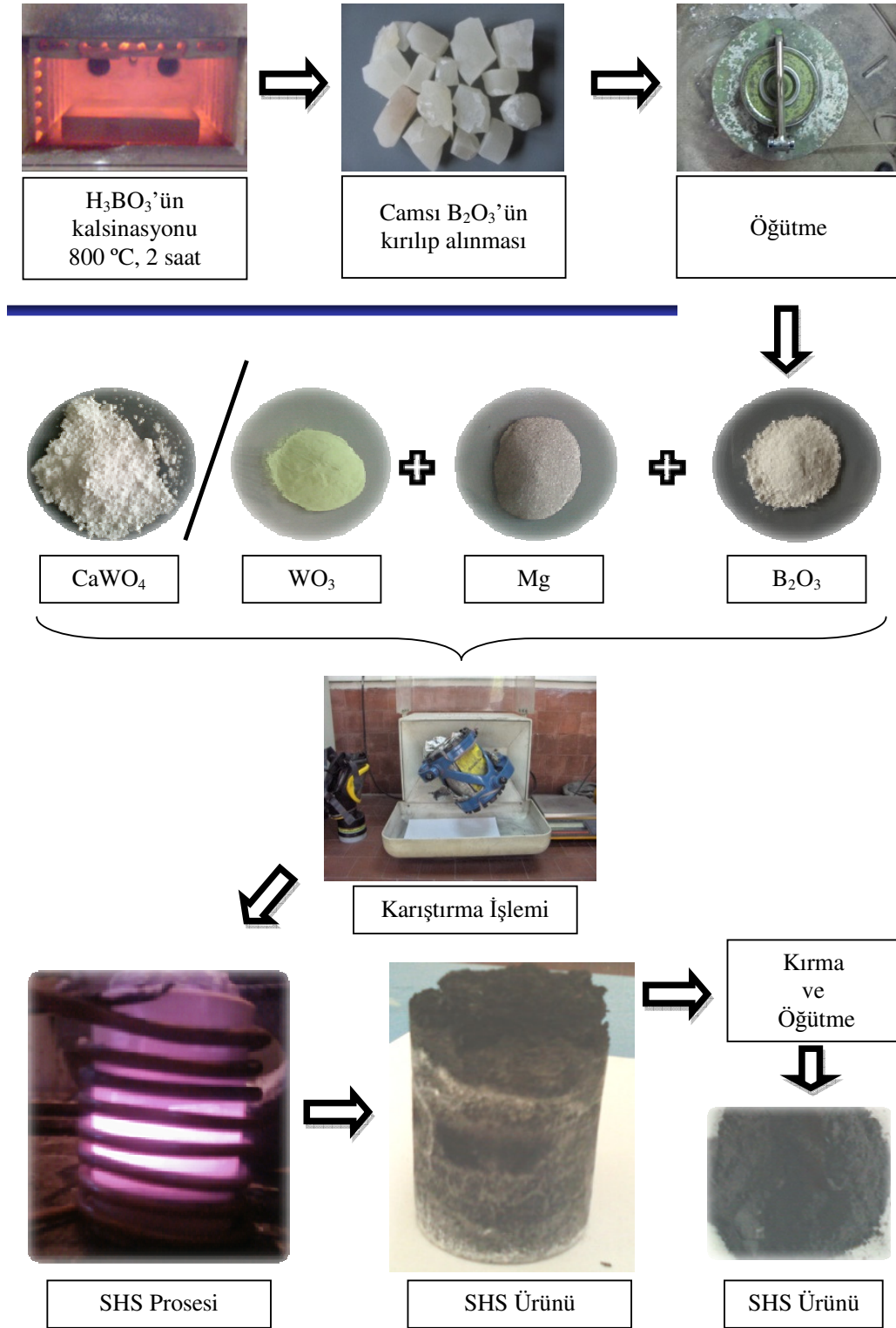
Boyut aralığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
+ 150	2,52
150 - 125	4,92
125 - 106	13,28
106 - 75	30,02
75 - 53	29,43
- 53	19,83
Toplam	100

SHS ürünlerinin içerdiği fazların tespiti için PANalytical PW3040/60 marka X-ışını difraksiyonu analiz cihazı kullanılmıştır. X-ışını analizi her numune için 1,54 °/dakika tarama hızı ile 5°-90° tarama açısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Ürünler içerisindeki toplam tungsten yüzdesinin belirlenmesi için ise Thermo Niton marka XL3t model XRF cihazından yararlanılmıştır. Perkin Elmer 3030 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile SHS ürününde yer alan Mg ve Ca (CaWO_4 kullanılan deneyler için) konsantrasyonları belirlenmiştir. Ayrıca bazı hammaddelerin ve ürünlerin partikül boyutlarının tespiti için Malvern™ Mastersizer

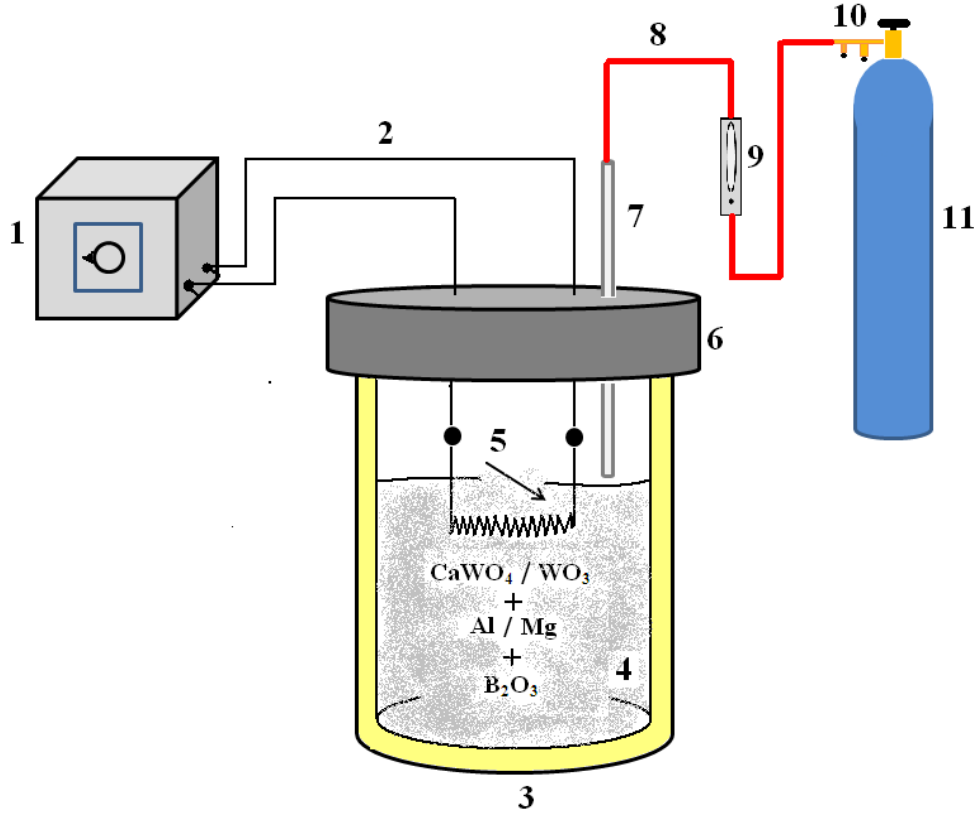
Laser partikül boyutu analiz cihazı kullanılmıştır. Ürünlerin mikroyapısal incelemelerinde Jeol JSM-840 model SEM cihazından yararlanılmıştır.

3.1.2 Deneylerin yapılışı

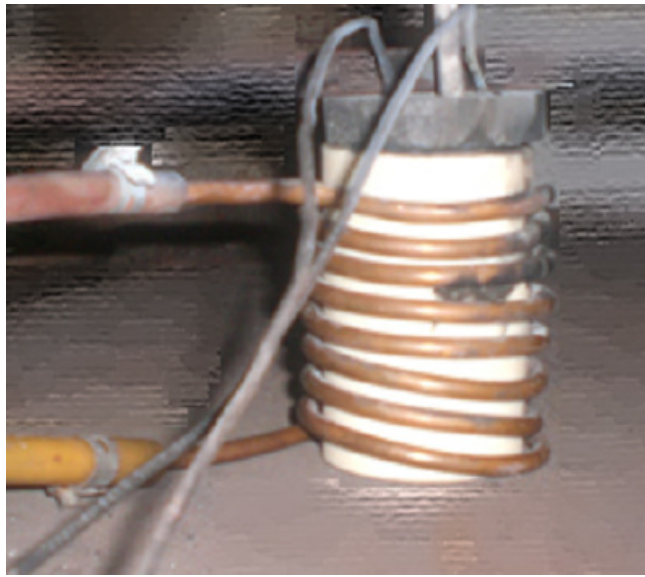
Hammaddeler (CaWO_4 veya WO_3 , Al veya Mg), deney öncesi $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca kurutulmuştur. Tartım işleminde 0,001 g hassasiyetli Sartorius marka tartı, hammadde karıştırma işleminde ise WAB marka turbula mikser kullanılmıştır. Yaklaşık 30 dakika süreli karıştırma işleminden sonra hammadde karışımı, redükleyicinin magnezyum seçildiği deneylerde MgO pota ($d_{iç}:55\text{mm}$, $d_{dış}:66\text{mm}$, yük:100mm) içerisine, alüminyum seçildiği deneylerde ise şamot pota içerisine yerleştirilerek bir tokmak yardımıyla sıkıştırılmıştır. Tozun üst kısmında açılan oyuğa tungsten (W) direnç telinden yapılan sarım yerleştirilerek üstü aynı harmanla kapatılmıştır. Proses enerjisinin artırılması amacıyla tungsten kaynağı olarak WO_3 kullanılan deneylerde direnç telinin olduğu bölgeye KClO_3+Mg veya Al karışımı ilave edilmiştir. W direnç teli ile güç kaynağı arasındaki elektrik bağlantısı bakır bir kablo ile sağlanmıştır. Direnç teli yerleştirildikten sonra ağzı grafit bir kapak ile kapatılan pota, proses sonrası hızlı soğutma amacıyla içerisinden su geçen bakır bir spiralin içine yerleştirilmiştir. Güç kaynağını çalıştırıp deneye başlamadan önce kapağın üzerindeki deliğe monte edilen seramik boru yardımıyla pota ortamına 2 lt/dk debide 2-5 dakika boyunca argon gazı üflenmiştir. Reaksiyon gerçekleştikten sonra da pota içerisine 20-30 dakika boyunca argon gazı üflenmesine devam edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesinin hemen ardından güç kaynağı kapatılıp soğutma suyu açılarak pota soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan potadan çıkartılan siyah renkteki süngerimsi yapıya sahip SHS ürünü halkalı değirmende üç dakika boyunca öğütülmüştür. SHS prosesinin akış şeması, şematik ve gerçek görünümü sırasıyla Şekil 3.1-3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Proses akış şeması.



Şekil 3.2 : SHS deney setinin şematik görünümü (1.Güç kaynağı, 2.Bakır elektrik kablosu, 3.MgO reaksiyon potası, 4.Şarj karışımı, 5.W direnç teli, 6.Grafit kapak, 7.Seramik boru, 8.Plastik gaz hortumu, 9.Flometre, 10. Regülatör, 11.Argon gaz tüpü).



Şekil 3.3 : Deney düzeneğinin gerçek görünümü.

Deneyisel çalışmalarda ayrıca SHS yerine “eş zamanlı yanma” sentezinin kullanıldığı ve redükleyici hammadde olarak alüminyumun seçildiği iki deney gerçekleştirilmiştir. Yanma Sentezinde, hammadde harmanı yaklaşık 3 cm genişliğinde ve 5 cm yüksekliğinde alümina pota içerisine konduktan sonra düşey bir fırın içerisinde bulunan tek ucu kapalı seramik bir borunun içine yerleştirilmiştir. Fırın kapağı kapatıldıktan sonra sıcaklık yaklaşık 60 dakika içerisinde 1150 °C sıcaklığa getirilmiş, ardından fırın kapatılıp oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Tüm deney boyunca kapağın üzerindeki deliğe monte edilen seramik boru yardımıyla pota ortamına 2 lt/dk debide argon gazı üflenmiştir.

Redükleyici hammadde olarak magnezyumun kullanıldığı SHS deneylerinde, deney parametreleri olarak hammaddenin cinsi ve oranları alınmıştır. SHS deneylerinde kullanılan hammadde miktarları FactSage 5.5 Termodinamik veritabanı ile hesaplanan reaksiyonlara göre tartılıp hazırlanmıştır. Redükleyici olarak Mg’un seçildiği SHS deneylerinin tümünde, FactSage 5.5 programıyla gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalar dikkate alınarak CaWO_4 veya WO_3 ve Mg mol oranları sabit tutulmuş ve değişen B_2O_3 oranının ürüne etkisi incelenmiştir. Mg miktarının sabit tutulmasının nedeni, belirli bir mol oranından sonra SHS ürününde oluşması muhtemel fazlar üzerinde bir etkisinin olmamasıdır. Redükleyici olarak Al’un kullanıldığı deneylerdeki mol oranları ve hammadde ağırlıkları Çizelge 3.5’te, Mg kullanılarak gerçekleştirilen SHS deneylerindeki mol oranları ve hammadde ağırlıkları ise CaWO_4 ve WO_3 için sırasıyla Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Aluminotermik redüksiyon deneylerinde kullanılan prosesin türü, hammadde mol oranları ve ağırlıkları.

Deney No	Proses	Pota	$\text{CaWO}_4\text{:Al:B}_2\text{O}_3$ (mol:mol:mol)	Ağırlık, g				
				CaWO_4	Al	B_2O_3	KClO_3	Toplam
1.1	Eşzamanlı Yanma	Al_2O_3	1:3:1	9,92	2,79	2,4	-	15,1
1.2	SHS	Şamot	1:3:1	19,83	7,57	4,79	2	34,2

Çizelge 3.6 : CaWO₄ kullanılan SHS deneylerindeki hammadde ağırlıkları ve mol oranları.

Deney No	CaWO ₄ :Mg:B ₂ O ₃ (mol:mol:mol)	Ağırlık, g				
		CaWO ₄	Mg	B ₂ O ₃	KClO ₃	Giren
1.4	1:8:0.6	16,48	11,13	2,39	-	30,5
1.9	1:8:1	26,08	17,61	6,31	-	50
1.6	1:8:2	23,16	15,64	11,2	-	50
1.10	1:8:2.5	21,93	14,81	13,26	-	50
1.15	1:8:3	20,83	14,06	15,11	-	50

Çizelge 3.7 : WO₃ kullanılan SHS deneylerindeki hammadde ağırlıkları ve mol oranları.

Deney No	WO ₃ :Mg:B ₂ O ₃ (mol:mol:mol)	Ağırlık, g				
		WO ₃	Mg	B ₂ O ₃	KClO ₃	Giren
1.5	1:8:0.6	14,86	12,46	2,68	-	30
1.7	1:8:2	20,5	17,19	12,31	-	50
1.8	1:8:2	20,5	17,19	12,31	-	50
1.12	1:8:2	12,3	10,31	7,39	-	30
1.18	1:8:1	23,38	20,6	7,02	1	52
1.14	1:8:2	12,3	10,81	7,39	0,5	31
1.19	1:8:2.5	19,31	17,19	14,5	1	52
1.20	1:8:3	18,25	16,31	16,44	1	52

3.2 Çözümleme Deneyleri

3.2.1 Hammadde ve teçhizatlar

Asit ile çözümleme deneylerinde Merck kalite % 37'lik HCl asit kullanılmış olup deney çözeltisinde gerekli seyreltmeler saf su ile yapılmıştır. Çözümleme deneyleri, 250 mm'lik cam beher içinde manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında meydana gelen sıcaklık değişimleri kontak termometreyle gözlemlenmiştir. Çözümleme koşullarının araştırıldığı tüm deneylerde 5'er g lık SHS ürünleri kullanılmıştır. Deneylerin sonunda, katı-sıvı ayrımı vakum pompalı nuçe-erlen yardımıyla mavi bant filtre kağıdından süzülerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltilerin asitlik değerleri pH metre ile ölçülmüş ve çözeltiler 500 ml'lik balon jojelere stoklanmıştır. Filtre keklerinin kurutulması için etüv kullanılmıştır.

Çözelti analizleri gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Perkin Elmer 3030 model atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) yapılmıştır. Filtre keklerine ise PANalytical PW3040/60 marka X-ışını difraksiyonu analiz cihazı ile 5°-90° tarama

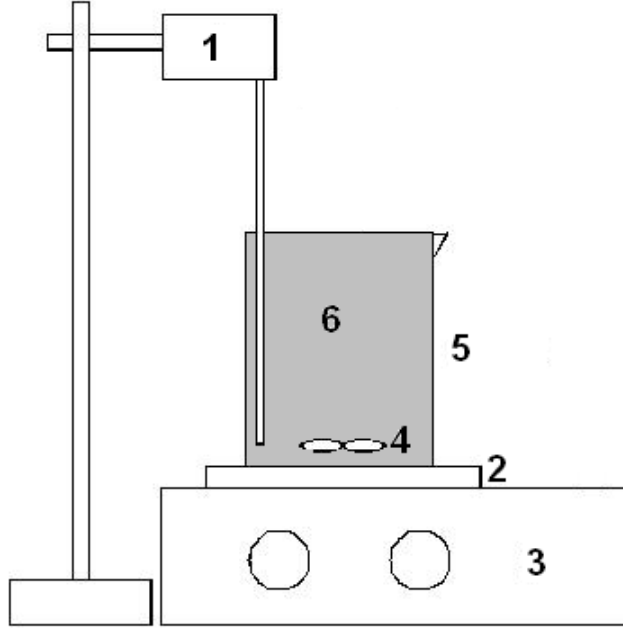
açı aralığında, 1,54 °/dakika tarama hızı ile X-ışını analizi uygulanmıştır. Thermo Niton marka XL3t model XRF cihazı ile filtre kekleri içerisindeki toplam tungsten yüzdesi belirlenmiştir. Ayrıca, Jeol JSM-840 model SEM cihazı ile mikroyapısal incelemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Deneylerin yapılışı

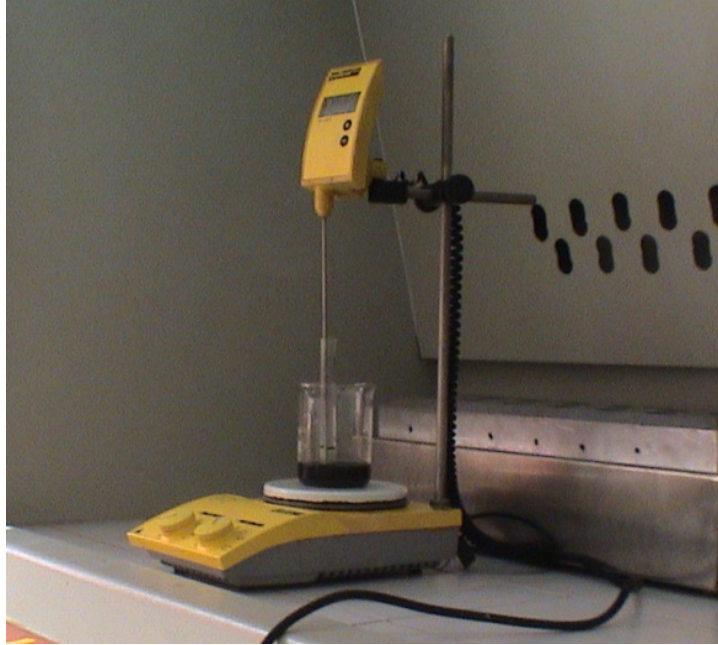
Çözümendirme deneyleri, kullanılan redükleyici hammadde kaynağına göre, Mg ve Al kullanılan deneyler olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Redükleyici hammadde olarak Mg kullanılan deneyler ise kullanılan tungsten kaynağına (CaWO_4 veya WO_3) bağlı olarak iki kısımda incelenmiştir.

Gerçekleştirilen ilk denemeler sonucu, Al_2O_3 içeren SHS ürününün çözümendirilmesinin zorluğundan ötürü redükleyici olarak Al kullanılmasından vazgeçilmiştir. Mg bileşiklerini içeren SHS ürününün saflaştırılmasında, asit konsantrasyonu (CaWO_4 : 3,43 M, 6,86 M, 10,3 M; WO_3 : 2,89 M, 5,78 M, 8,67 M, 11,56 M), sıcaklık (Ortam, 60 °C, 40 °C, 80 °C) ve sürenin (1, 3, 6, 8 saat) etkisi, farklı tungsten kaynağından elde edilen SHS ürünleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Ayrıca tungsten kaynağı olarak CaWO_4 kullanılan deneylerden elde edilen SHS ürününün saflaştırılmasında katı/sıvı oranı (1/5, 1/10, 1/20) ve tane boyutunun etkisi de incelenmiştir.

Çözümendirme deneyleri, 250 ml'lik cam behere konan çözeltiye, numunenin yavaşça eklenerek manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yardımıyla karıştırılması ve ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Deney süresi toz numunenin tamamının deney çözeltisine dökülmesiyle başlatılmıştır. Bütün deneylerde karıştırma hızı 400 devir/dakika, numune miktarı 5 g olmak üzere sabit tutulmuştur. Çözümendirme deneylerinin gerçekleştirildiği deney setinin şematik ve gerçek görünümü sırasıyla Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.4: Çözündürme deneylerinde kullanılan deney setinin şematik gösterimi (1.Kontak termometre, 2.Manyetik karıştırıcı, 3.Isıtıcı, 4.Magnet, 5.Cam beher, 6.Deney çözeltisi).



Şekil 3.5 : Çözündürme deneylerinde kullanılan deney setinin görünümü.

Asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneyler dışındaki çalışmalarda, asit konsantrasyonu teorik olarak safsızlıkların tamamını giderecek özelliكتedir. Yalnızca WO₃ hammaddesinden elde edilen SHS ürününün çözömlendirmesi işleminde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde asit konsantrasyonu teorik stokiyometrinin iki katı olarak alınmıştır. Teorik olarak safsızlıkların tamamını çözecek nitelikteki asit konsantrasyonu, hammadde karışımındaki alüminyum veya magnezyum ve kalsiyumun (CaWO₄ kullanılan deneyler için) tamamının SHS ürününe geçerek Al₂O₃ veya MgO ve CaO bileşiklerine dönüştüğü varsayıp, bu oksitli bileşiklerin (3.1), (3.2) ve (3.3) eşitliklerine göre çözöndüğü dikkate alınarak belirlenmiştir. Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler dışındaki tüm çalışmalarda ortam sıcaklığında çalışılmıştır. Ayrıca sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde, reaksiyonun ekzotermik olması nedeniyle, sabit sıcaklık kontrolü çözelti sıcaklığı en yüksek değere ulaştıktan sonra ısıtıcı ve kontak termometre yardımıyla sağlanmıştır. Sürenin etkisinin incelendiği deneyler dışındaki deneylerde süre 1 saat olarak sabit tutulurken, K/S oranının incelendiği deneyler dışındaki deneylerde 1/10 K/S oranı tercih edilmiştir. Deneyler sırasında meydana gelen sıcaklık değişimi kontak termometreden okunarak kaydedilmiştir.



Deneylerin tamamlanmasından sonra, katı-sıvı ayrımı vakum pompalı nuçe-erlen yardımıyla mavi bant filtre kağıdından süzölerek gerçekleştirilmiştir. Çözömlendirme sonrası katı-sıvı ayrımının yapıldığı düzeneğin ve çözeltilerin pH değerlerinin ölçöldüğü pH metrenin görünümü Şekil 3.6'da görölmektedir. Çözeltilerin tamamının filtre edilmesinden sonra filtre kekinde asit kalmaması için filtre keki saf su ile yıkanmıştır. Katı-sıvı ayrımı sonucu elde edilen çözeltilerin asidik değerleri pH metre ile ölçölüp, çözeltiler balon jojelere stoklanmıştır. Bazı çözeltilerde çökelmeler gözlenmiş, analizlerin doğru bir şekilde yapılabilmesi için bu çözeltiler tekrardan asitlendirilmiştir. Gerekli seyreltmelerin yapılmasından sonra ise AAS ile çözeltilerin Mg, Ca, W ve B analizleri yapılmıştır. Filtre kekleri ise etüvde 105 °C'de 5-6 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra filtre

kekleri tartılıp çözeltiye geçmeyen numune miktarı tespit edilmiş ve çözömlendirme sonucu yapıda kalan fazların tayini için XRD analizi, ürün içerisindeki toplam tungsten yüzdesinin tespiti için ise XRF analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, filtre kekinde kalan Mg ve Ca (CaWO_4 kullanılan deneyler için) konsantrasyonları AAS ile belirlenmiştir.



Şekil 3.6: Çözömlendirme sonrası katı-sıvı ayırımının yapıldığı düzeneğin ve çözeltilerin pH değerlerinin ölçüldüğü pH metrenin görünümü.

3.3 Ürün Özelliklerinin Geliştirilmesi

Deneysel çalışmaların üçüncü aşamasında, ürün özelliklerinin geliştirilmesi için aşamalı SHS (Double SHS) ve ardından çözömlendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

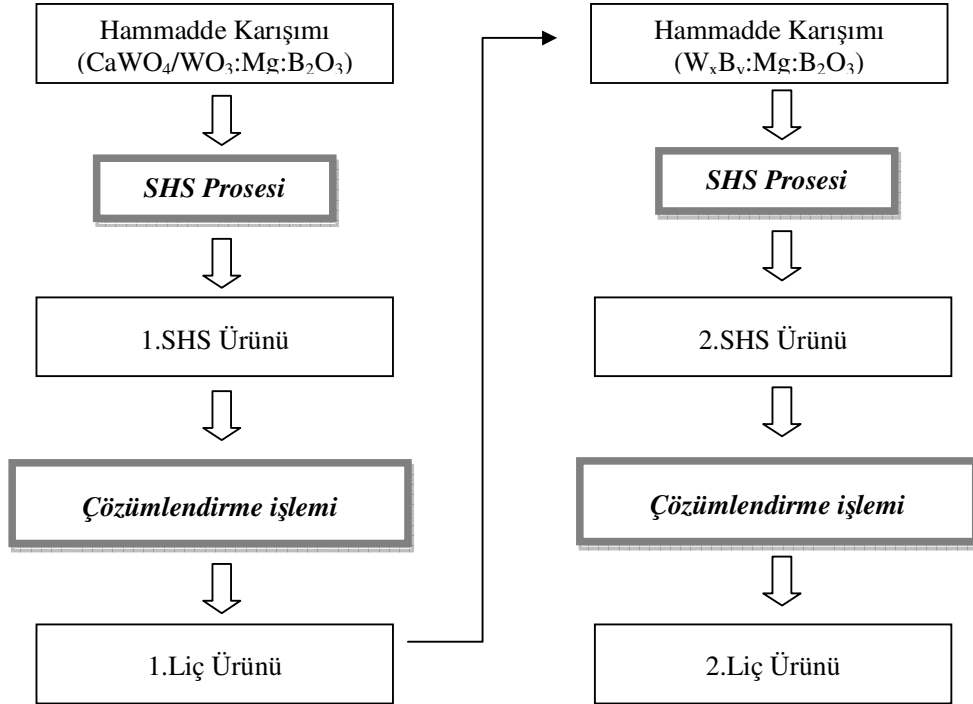
3.3.1 Aşamalı SHS deneyleri ve çözömlendirme

Aşamalı SHS deneyleri, ilk SHS deneyi ve hemen ardından çözömlendirmeye elde edilen liç ürününün belirli oranda B_2O_3 ve redükleyici Mg tozu ile tekrardan reaksiyona sokulması prensibine dayanmaktadır. İki aşamadan oluşan SHS deneyi ve hemen ardından çözömlendirmeye, ürün safiyetinin artırılması, reaksiyona girmeyen tungstenin reaksiyonunun sağlanması ve W_2B_5 içeriğinin artırılması amaçlanmıştır.

İkincil SHS deneylerinde, B_2O_3 'ün etkisinin incelendiği, yukarı da detaylıca anlatılmış olan SHS deneyleri sonucu elde edilen ürünler kullanılmıştır. Aşamalı SHS deneyleri, $CaWO_4$ ve WO_3 hammaddelerinin kullanıldığı deneylerden elde edilen ürünler için ayrı ayrı incelenmiştir. Optimum koşullara göre gerçekleştirilen çözümlendirme deneyleri sonucu, ana fazları W metali ve WB ya da sadece W_2B_5 olan liç ürünleri seçilip belirli oranlarda B_2O_3 ve Mg tozu ile tekrardan reaksiyona sokulmuş, B_2O_3 'ün düşük tutulduğu deneylerde reaksiyon gerçekleşmemiştir. Reaksiyonların gerçekleştiği deneylerden elde edilen ikincil SHS ürünlerinin çözümlendirilme işlemi de aynı şekilde optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Aşamalı SHS deneylerinin akış şeması Şekil 3.7'de, deneylerde kullanılan hammaddeler ve mol oranları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8 : Aşamalı SHS deneylerinde kullanılan hammaddelerin mol oranları.

I. Aşama	II. Aşama
$CaWO_4:8Mg:B_2O_3$	$WB:8Mg:B_2O_3$
$CaWO_4:8Mg:2.5B_2O_3$	$W_2B_5:8Mg:2.5B_2O_3$
$WO_3:8Mg:B_2O_3$	$WB:8Mg:B_2O_3$
$WO_3:8Mg:3B_2O_3$	$W_2B_5:8Mg:3B_2O_3$



Şekil 3.7 : Aşamalı SHS deneylerinin akış şeması.

SHS ve çözümlendirme ürünlerinin içerdği fazlar PANalytical PW3040/60 marka XRD cihazı, ürün içerisindeki toplam tungsten yüzdeleri ise Thermo Niton marka XL3t model XRF cihazı ile tespit edilmiştir. Filtre kekinde kalan Mg ve Ca konsantrasyonları AAS ile belirlenmiştir.

4. DENEY SONUÇLARI ve İRDELEMELER

4.1 SHS Deneylerinin Sonuçları ve İrdelemeler

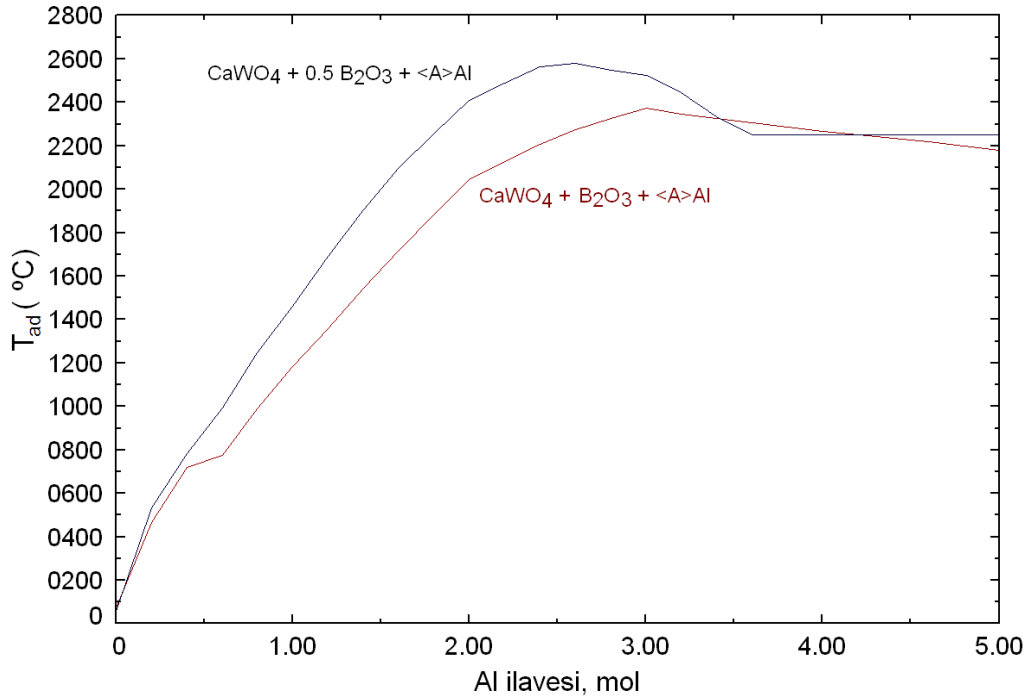
SHS deneyleri kullanılan redükleyici cinsine göre iki kısımda incelenmiştir. Ayrıca redükleyici hammadde olarak Mg kullanılan deneyler de kendi içerisinde iki kısma ayrılmıştır.

4.1.1 Redükleyici olarak Al kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler

Redükleyici olarak alüminyumun kullanıldığı iki deney yapılmıştır. Deneylerden ilki kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemiyle gerçekleştirilirken, ikinci deney SHS gibi yanma sentezi yöntemlerinden biri olan eş zamanlı yanma metodu ile düşey fırında yapılmıştır. Deneylerin her ikisinde de tungsten kaynağı olarak şelit (CaWO_4) minerali kullanılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen ürünler çok sert, bütün halinde gözenekli bir yapıya sahiptirler.

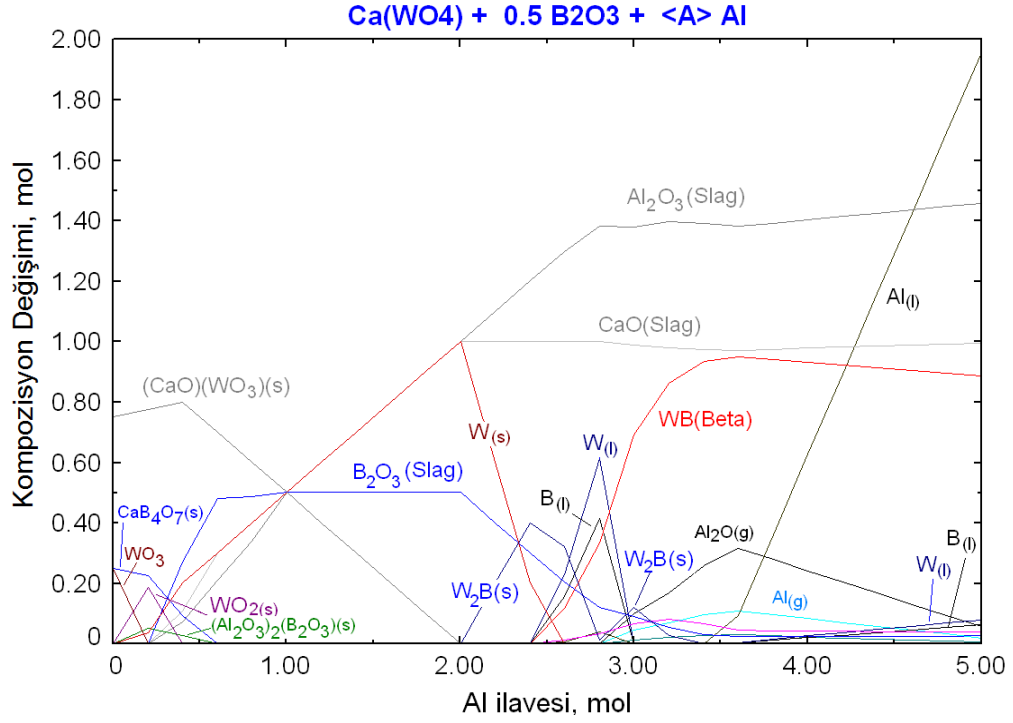
Deneyler öncesi, kullanılacak hammaddelerin mol oranlarını ve reaksiyonun adiyabatik sıcaklığını belirlemek amacıyla FactSage 5.5 programı ile gerçekleştirilen termokimyasal simülasyon çalışma sonuçları aşağıda verilmiştir.

1 mol CaWO_4 + 0.5 mol B_2O_3 veya 1 mol CaWO_4 + 1 mol B_2O_3 içeren iki farklı karışımın değişen Al toz ilavesinde, normal şartlar altındaki (25 °C ve 1 atm) kapalı bir sistem içerisinde oluşturacağı adiyabatik sıcaklık değişimleri (T_{ad}) Şekil 4.1’de verilmiştir. Görüldüğü üzere her iki karışımda da Al artışıyla T_{ad} artmakta, optimum bir SHS prosesi için aşılması gereken 1527 °C T_{ad} değerine [31], 0.5 mol B_2O_3 kullandığında 1 mol Al ilavesinde, 1 mol B_2O_3 kullanıldığında ise 1.4 mol Al ilavesinde ulaşabilmektedir. En yüksek T_{ad} değeri, 0.5 mol B_2O_3 kullanıldığında ve 2.6 mol Al ilavesinde (2576 °C) elde edilmektedir. Bununla birlikte, 1 mol B_2O_3 kullanıldığında elde edilen en yüksek T_{ad} değeri ise 3 mol Al ilavesinde 2370 °C olmaktadır.



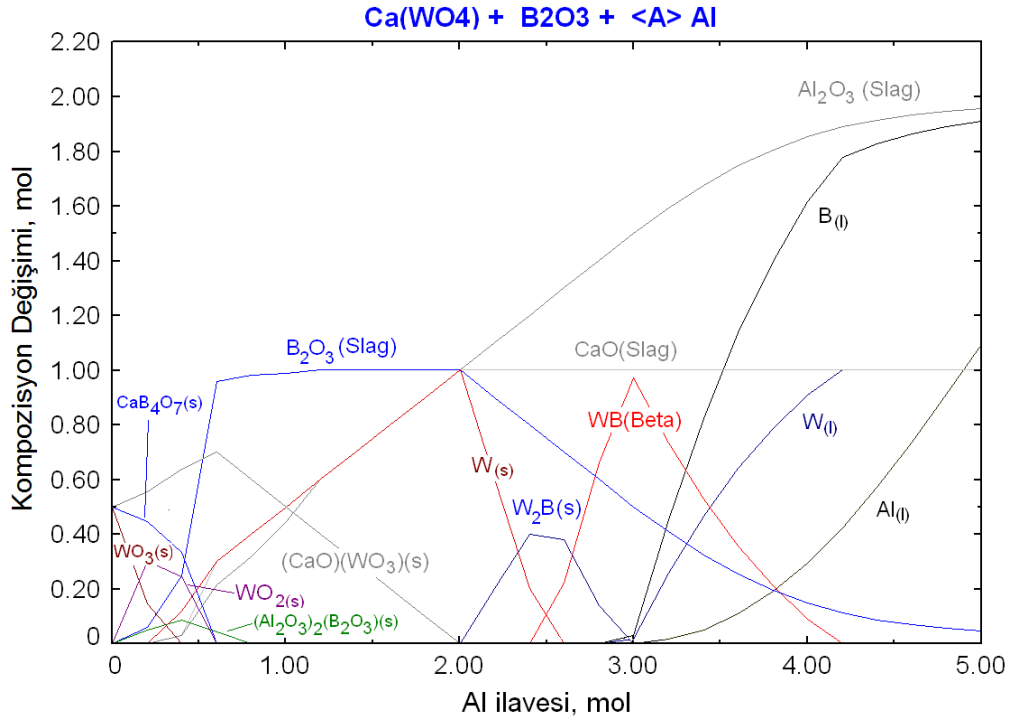
Şekil 4.1 : 1 mol CaWO₄ + 0.5 mol B₂O₃ ve 1 mol CaWO₄ + 1 mol B₂O₃ karışımlarının farklı Al ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.

1 mol CaWO₄ + 0.5 mol B₂O₃ toz karışımının farklı Al toz ilavesiyle oluşan reaksiyon ürünlerinin simülasyon sonucu Şekil 4.2’de verilmektedir. Görüldüğü gibi artan Al ilavesiyle öncelikle kısmi redüksiyonla Şelit mineraliden tungsten oksitler (WO₃ ve WO₂) ve kalsiyum ve alüminyum borat formları, ardından katı halde tungsten metali oluşmaktadır. 2 mol Al ilavesinde B₂O₃ ’ün tamamı, CaO ve Al₂O₃ ile birlikte curuf fazındadır. Al ilavesinin 2 mol sonrasında, curuf fazındaki B₂O₃ redüklenerek W₂B fazı oluşturmaktadır. Ancak 2.4 mol Al ilavesi sonrası sıcaklığın Şekil 4.1’de de görüldüğü üzere 2555 °C’ye kadar çıkması, bir miktar W ve B’ un ayrışarak sıvı faza geçmesine sebep olmaktadır. WB oluşumu da bu esnada başlamaktadır. Sıcaklığın 2.6 mol Al ilavesinden sonra azalmasıyla birlikte, sıvı haldeki W ve B miktarı azalarak beta formunda WB oluşturmakta ve 3.6 mol Al ilavesinde en yüksek miktara (0.95 mol WB) çıkmaktadır. Bu durumda curuf fazında eser miktarda B₂O₃ olup, 1.38 mol Al₂O₃ ve 0.97 mol CaO mevcuttur. Ayrıca, gaz fazında bir miktar Al₂O (0.31 mol) ve Al (0.1 mol) oluşmaktadır. 3.4 mol Al ilavesinden itibaren sıvı Al oluşmakta, bu da ilerleyen safhalarda sıvı W ve B’ un tekrar oluşmaya başlamasına sebebiyet vermektedir.



Şekil 4.2 : 1 mol CaWO₄ + 0.5 mol B₂O₃ karışımlarının farklı Al ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.

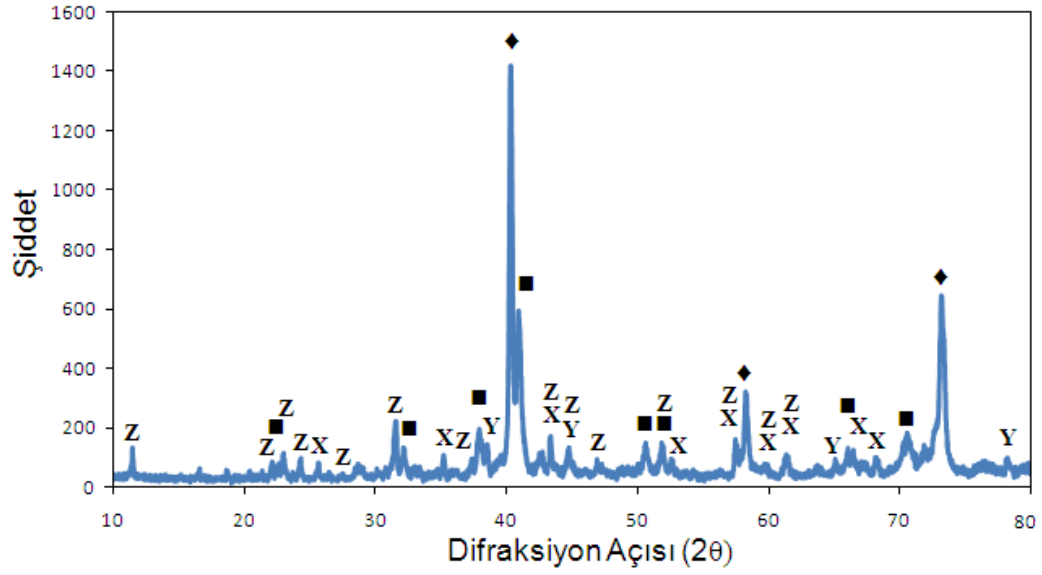
1 mol CaWO₄ + 1 mol B₂O₃ toz karışımının farklı Al toz ilavesiyle oluşan reaksiyon ürünlerinin simülasyon sonucu ise Şekil 4.3’de verilmiştir. Görüldüğü gibi artan Al ilavesiyle öncelikle kısmi redüksiyonla Şelit mineraliden tungsten oksitler (WO₃ ve WO₂) ve kalsiyum ve alüminyum borat formları ardından katı halde tungsten metali oluşmaktadır. 2 mol Al ilavesinden sonra sistemde curuf içerisindeki B₂O₃ redüklenmeye başlayarak W₂B oluşturmaktadır. Ancak 2.4 mol Al ilavesi sonrası beta formunda WB oluşturmakta ve 3 mol Al ilavesinde en yüksek miktara (0.96 mol WB) çıkmaktadır. Bu durumda curuf fazında eser miktarda B₂O₃ olup, 1.5 mol Al₂O₃ ve 1 mol CaO mevcuttur. Ancak 3 mol Al sonrası WB miktarında ani düşüş gözlenmekte ve 4.2 mol Al ilavesinde yerini tamamıyla sıvı W ve B almaktadır. Adiyabatik sıcaklığı düşüren sıvı Al oluşumu 3 mol Al ilavesinden itibaren gerçekleşmektedir.



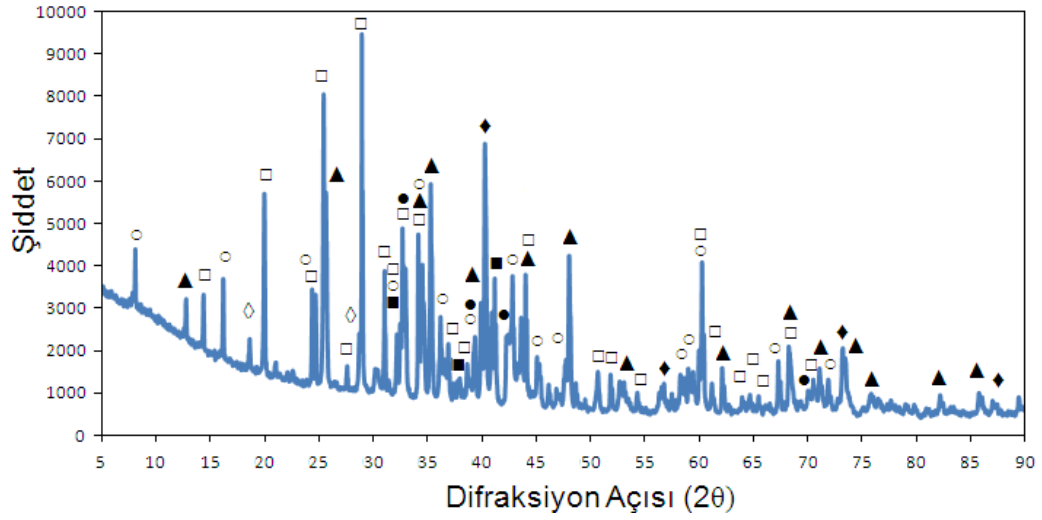
Şekil 4.3 : 1 mol CaWO_4 + 1 mol B_2O_3 karışımlarının farklı Al ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.

Gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalar sonucu hammadde ($\text{CaWO}_4\text{:Al:B}_2\text{O}_3$) mol oranları 1:3:1 olarak belirlenmiştir.

Eş zamanlı yanma sentezi ve SHS deneyleri sonucu elde edilen ürünlerin X-ışını analiz sonuçları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de, XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış ürün bileşenlerinin tahmini % ağırlıklar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Eş zamanlı yanma sentezi ürünü, yüksek miktarda reaksiyona girmeyen W metali ve nispeten daha az miktarda W_2B içermektedir. Üründeki diğer yapılar ise Al, Al_2O_3 ve $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ fazlarıdır. Elde edilen SHS ürününde yer alan ana yapılar ise W_2B_5 , WB ve W metalidir. Ayrıca üründe az miktarda CaWO_4 ve W_2B yapılarına da rastlanmıştır. Oluşan W_2B_5 ve WB fazları, eş zamanlı yanma senteziyle karşılaştırıldığında, redüklenen borun tungsten ile daha iyi reaksiyona girdiğinin göstergesidir. Üründe yer alan CaWO_4 ve W metali ise, bor kaynağı olarak kullanılan B_2O_3 ’ün tungsten borür eldesi için yeterli olmadığını göstermektedir. SHS ürünündeki diğer yapılar ise CaAl_4O_7 , $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ ve CaB_6 fazlarıdır.



Şekil 4.4 : Redükleyici olarak Al kullanılan Eş-zamanlı yanma sentezi deneyi ile elde edilen ürünün X-ışını analizi sonucu [$\blacklozenge$ W, $\blacksquare$ W_2B , X- Al_2O_3 , Y- Al, Z- $CaAl_2B_2O_7$].



Şekil 4.5 : Redükleyici olarak Al kullanılan SHS deneyi ile elde edilen ürünün X-ışını analizi sonucu [$\blacklozenge$ W, $\blacksquare$ W_2B , $\bullet$ WB, $\blacktriangle$ W_2B_5 , $\circ$ $CaO.(Al_2O_3)_6$, $\square$ $CaO.(Al_2O_3)_2$, $\diamond$ $CaWO_4$, Δ CaB_6]

Çizelge 4.1 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış SHS ve Eş zamanlı yanma sentezi ürünü bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları.

Bileşim, Ağ. %	Ürün	
	SHS	Eş zamanlı Yanma Sentezi
CaWO ₄	0,9	-
W	3,1	17,4
W ₂ B	0,9	16,3
WB	4,2	-
W ₂ B ₅	6,3	-
Al	-	10,5
Al ₂ O ₃	-	32,4
CaAl ₂ B ₂ O ₇	-	23,5
CaO.(Al ₂ O ₃) ₂	47,6	-
CaO.(Al ₂ O ₃) ₆	34,7	-
CaB ₆	2,3	-

4.1.2 Redükleyici olarak Mg kullanılan deneylerin sonuçları ve irdelemeler

Redükleyici hammadde olarak Mg tozunun kullanıldığı SHS deneylerinde tungsten kaynağı olarak şelit minerali (CaWO₄) ve tungsten oksit (WO₃) kullanılmıştır. Deneylerin tümü MgO pota içerisinde, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin tamamı siyah renkte, gözenekli ve sert bir yapıya sahiptir. Deneylerin gerçekleştirildiği MgO pota, içerisinde oluşan ekzotermik reaksiyon sonucu hızlı bir şekilde ısınmakta ve sıcaklığın artmasıyla magnezyumun ve bor oksidin bir kısmı buharlaşmaktadır. Gaz çıkışı ve patlama nedeniyle ürünün bir kısmı kapak üzerinde birikmiştir. Şekil 4.6-4.8'de sırasıyla pota içerisinde oluşan bütün haldeki, pota içerisinden kırılarak alınan ve grafit kapak üzerinde biriken SHS ürünlerinin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.6 : Pota içerisinde oluşan bütün haldeki SHS ürünü.



Şekil 4.7 : Pota içerisinde kırılarak alınan SHS ürünü.

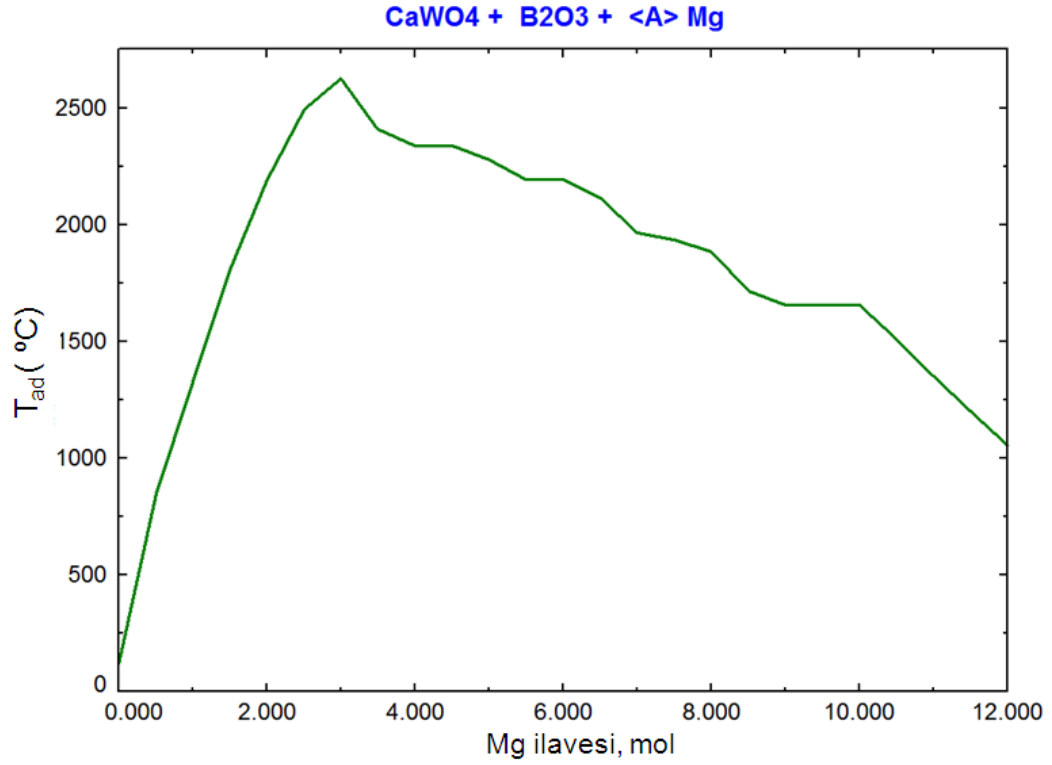


Şekil 4.8 : Kapak üzerinde biriken SHS ürünü.

4.1.2.1 Tungsten kaynağı olarak CaWO_4 kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler

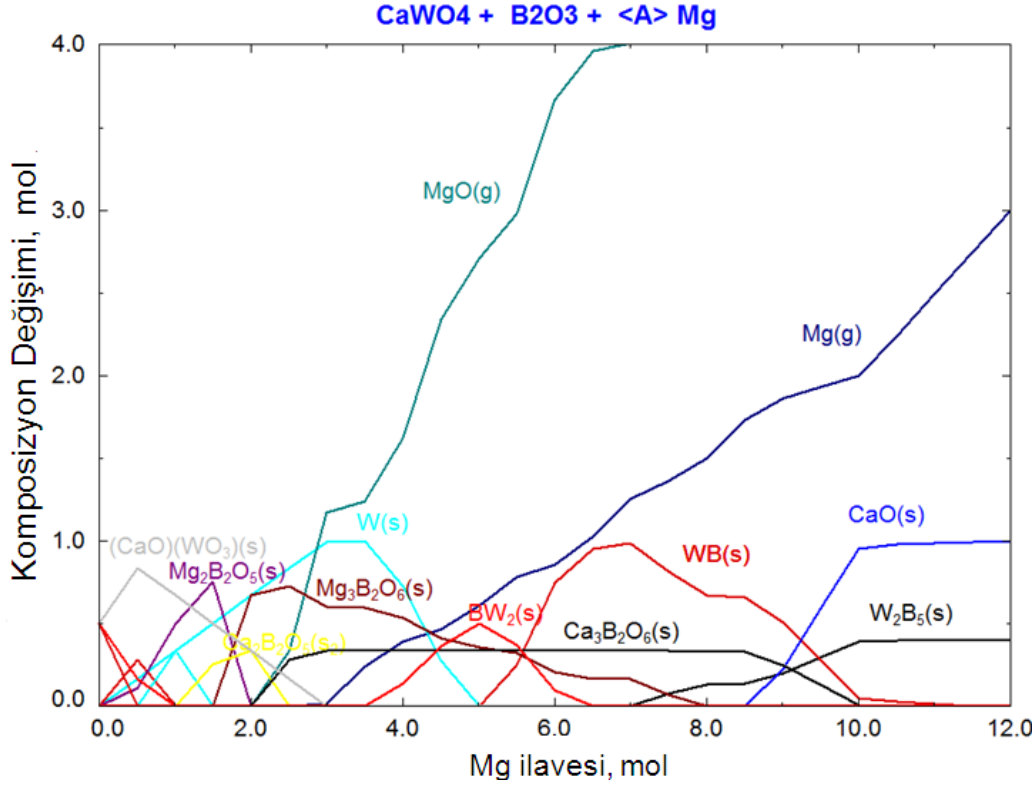
Tungsten kaynağı olarak CaWO_4 kullanılan SHS deneyleri öncesi, FactSage 5.5 termodinamik veritabanı ile hammaddelerin mol oranlarını ve reaksiyonun adiyabatik sıcaklığını belirlemek amacıyla termokimyasal simülasyon çalışmaları yapılmıştır.

1 mol CaWO_4 + 1 mol B_2O_3 içeren karışımın, değişen Mg ilavesinde normal şartlar altındaki (25 °C ve 1 atm) kapalı bir sistem içerisinde oluşturacağı adiyabatik sıcaklık değişimleri (T_{ad}) Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere yaklaşık 3.25 mol Mg ilavesine kadar T_{ad} değeri artmakta daha sonra düşüş göstermektedir. Optimum bir SHS prosesi için aşılması gereken 1527 °C T_{ad} değerine [31], 1.5 mol Mg kullandığında ulaşıldığı görülmektedir. En yüksek T_{ad} değeri (1927 °C), yaklaşık 3.25 mol Mg kullandığında elde edilmektedir.



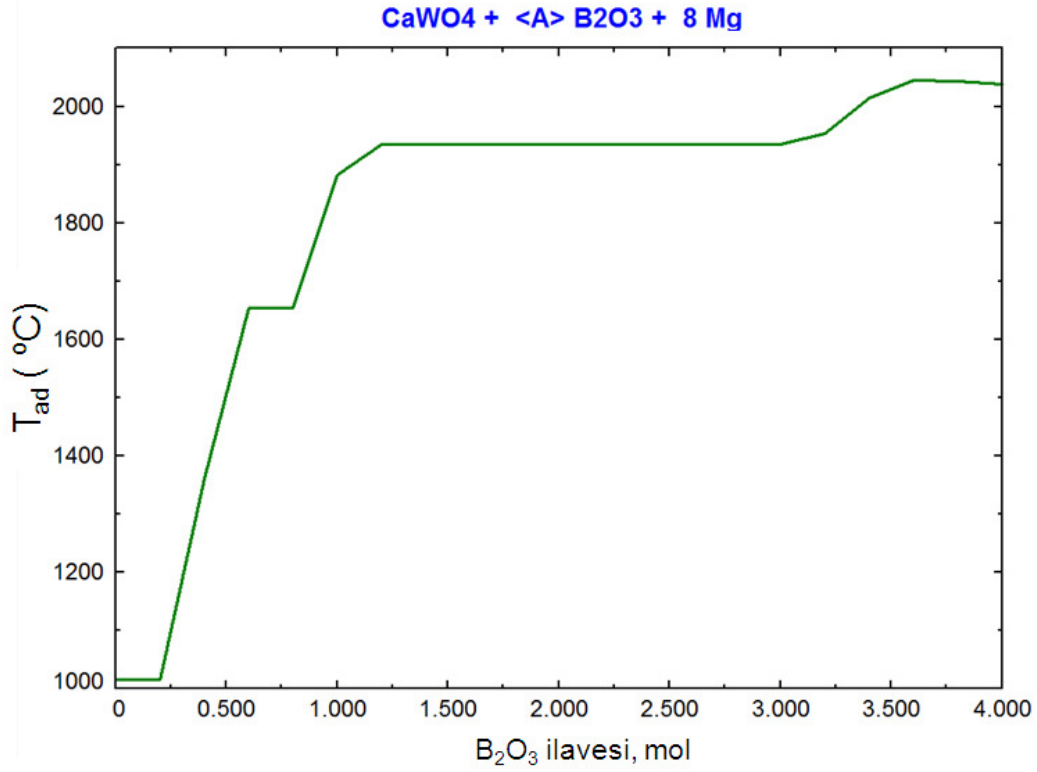
Şekil 4.9 : 1 mol CaWO₄ + 1 mol B₂O₃ karışımına farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.

Şekil 4.10'da ise 1 mol CaWO₄ + 1 mol B₂O₃ toz karışımının farklı Mg toz ilavesiyle oluşan reaksiyon ürünlerinin simülasyon sonucu verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 3.5 mol Mg ilavesiyle ürünlerdeki W metali içeriğinde azalma görülürken, W₂B oluşumu başlamaktadır. 5 mol Mg ilavesinde, W metali tamamen reaksiyona girerken, W₂B en yüksek seviyesine ulaşmakta ve bununla birlikte WB oluşumu başlamaktadır. WB içeriği, Mg ilavesinin 7 mol'e çıkarılması ile en yüksek orana ulaşmış ve 7 mol Mg ilavesinden sonra W₂B₅ fazı oluşumunun başlamasıyla giderek azalarak 11 mol Mg ilavesinde tamamen yok olmuştur. W₂B₅ içeriğinin ise Mg ilavesinin 10 mol alınmasıyla en yüksek değerine ulaştığı ve bu değerden sonra konsantrasyonunda bir değişim olmadığı görülmektedir. CaO yapısı 8 mol Mg ilavesinden sonra oluşmaya başlarken, 2 mol Mg ilavesiyle oluşmaya başlayan MgO yapısı Mg ilavesinin artırılması ile doğrusal bir artış göstermektedir. Ayrıca sistemde Mg gazı çıkışı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10 : 1 mol CaWO_4 + 1 mol B_2O_3 karışımının farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.

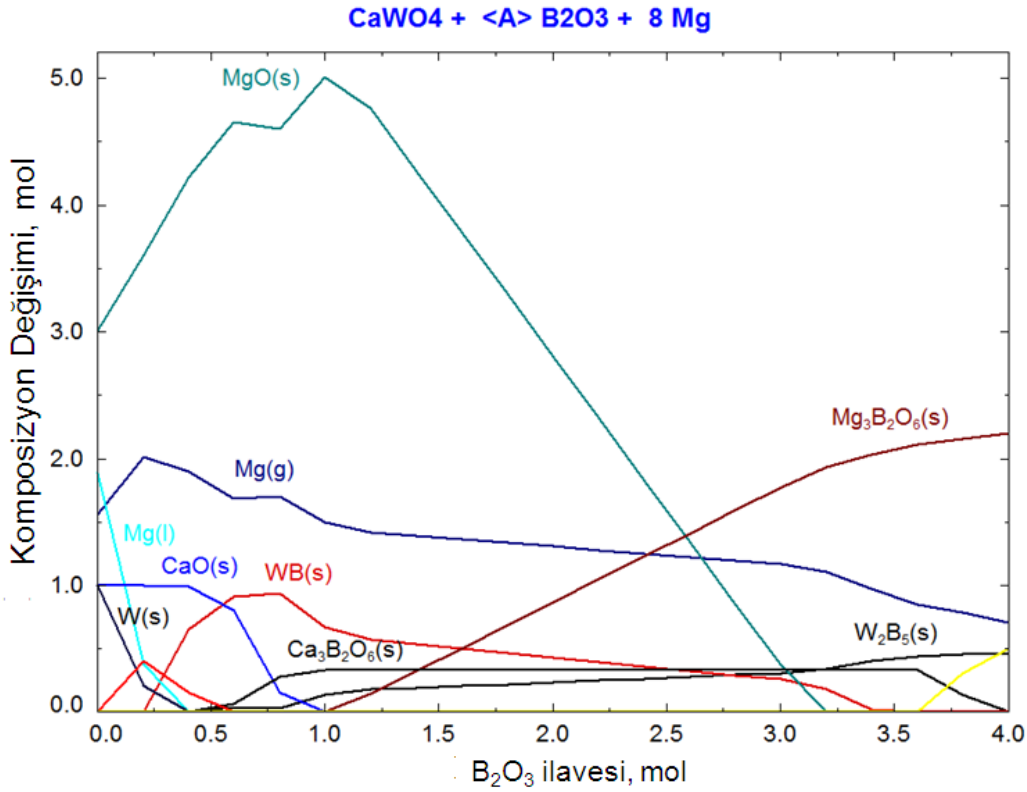
1 mol CaWO_4 + 8 mol Mg içeren karışımın değişen B_2O_3 ilavesinde, normal şartlar altındaki (25°C ve 1 atm) kapalı bir sistem içerisinde oluşturacağı adiyabatik sıcaklık değişimleri (T_{ad}) ise Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere yaklaşık 1.25 mol B_2O_3 ilavesine kadar T_{ad} değeri artmaktadır. Bundan sonra 3.25 mol B_2O_3 ilavesine kadar adiyabatik sıcaklık değerinde bir değişim olmamıştır. Optimum bir SHS prosesi için aşılması gereken 1527°C T_{ad} değerine [31], 0.5-0.6 mol arasında B_2O_3 kullanıldığında ulaşılabilir. En yüksek T_{ad} değeri ise 3.75 mol B_2O_3 kullanıldığında elde edilmektedir.



Şekil 4.11 : 1 mol CaWO_4 + 8 mol Mg karışımına farklı B_2O_3 ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.

1 mol CaWO_4 + 8 mol Mg toz karışımının farklı B_2O_3 toz ilavesiyle oluşan reaksiyon ürünlerinin simülasyon sonucu ise Şekil 4.12’de verilmiştir. 0.4 mol B_2O_3 ilavesinde, W metalinin redüklenen bor ile tamamen reaksiyona girerek kaybolduğu görülmektedir. W_2B oluşumunun 0.3 mol B_2O_3 ilavesine kadar artış gösterdiği, daha sonra azaldığı görülmüştür. 0.6 mol B_2O_3 ilavesinden sonra W_2B oluşumu söz konusu değildir. WB oluşumu ise 0.25 mol B_2O_3 ilavesiyle başlamakta ve 0.75 mol B_2O_3 ilavesinde maksimum değere ulaşmaktadır. 0.5 mol ilavesinde üründe 1 mol WB fazı yanında, yaklaşık 4.5 mol MgO ve 0.3 mol CaO bulunmaktadır. Yaklaşık 0.5 mol B_2O_3 ilavesiyle oluşmaya başlayan W_2B_5 ’in oranı, artan B_2O_3 ilavesiyle yükselmektedir. Maksimum W_2B_5 (0.4 mol) oluşumu 3.5 mol B_2O_3 ilavesiye sağlanırken diğer tungsten borür yapıları sistemde yer almamaktadır. W_2B_5 ’in yanında üründe yaklaşık 2 mol $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ yapısı yer almaktadır, MgO oluşumu ise bu ilavede bulunmamaktadır. Ayrıca artan B_2O_3 ilavesiyle, magnezyumun ve kalsiyumun redüklenen bor ile reaksiyona girmesiyle, MgO ve CaO fazları azalmış, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fazları artış göstermiştir. Bununla birlikte 0.3 mol’den daha düşük B_2O_3 ilavelerinde üründe Mg kaldığı görülmüştür. 0.3 mol B_2O_3 ilavesinden

sonra Mg'un tamamı reaksiyona girmektedir. Ayrıca sistemde Mg gazı çıkışı olduğu görülmektedir.

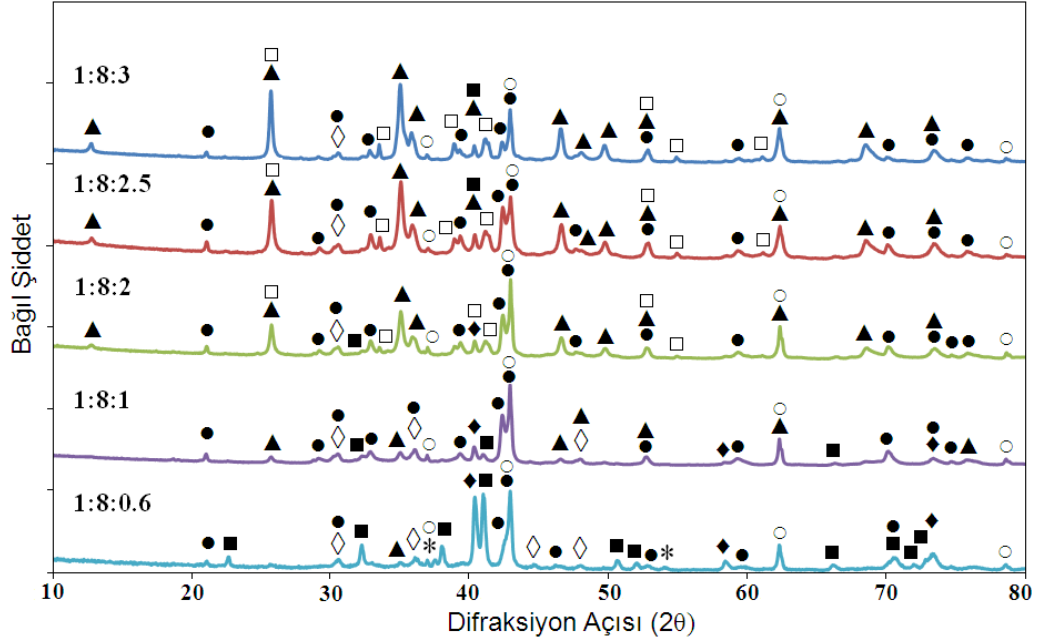


Şekil 4.12 : 1 mol CaWO₄ + 8 mol Mg karışımının farklı B₂O₃ ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.

Gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalar dikkate alınarak, SHS deneylerinde Mg ilavesi sabit tutulurken B₂O₃ miktarı değiştirilmiş ve SHS ürününe olan etkisi incelenmiştir. B₂O₃ ilavesinin artırılmasıyla, SHS ürünlerinden metalik tungstenin (W) bor ile reaksiyona girerek borür oluşturması amaçlanmıştır. Bu nedenle SHS deneylerinde CaWO₄:Mg:B₂O₃ mol oranları sırasıyla 1:8:0.6-3 olarak belirlenmiştir. Ayrıca yapılacak en yüksek B₂O₃ ilavesinin (3 mol) belirlenmesinde çözünmesi MgO yapısına göre daha zor olan Mg₃B₂O₆ yapısının oluşumu göz önünde bulundurulmuştur. Çizelge 4.2’de CaWO₄ kullanılan SHS deneylerindeki hammadde toplam ağırlıkları ve elde edilen ürün ağırlıkları verilmiştir. Ürün ağırlıkları arasındaki farkın nedeni, magnezyum ve bor oksidin bir kısmının buharlaşması ve reaksiyonun şiddeti ile meydana gelen saçılmalar olarak gösterilebilir. Şekil 4.13’de artan B₂O₃ ilavesiyle SHS ürün içeriğinde meydana gelen değişimi gösteren X-ışını analizi görülmektedir.

Çizelge 4.2 : CaWO_4 ve Mg kullanılan SHS deneylerindeki hammadde toplam ağırlıkları, mol oranları ve ürün ağırlıkları (N/A: Ölçülmedi).

Deney No	$\text{CaWO}_4\text{:Mg:B}_2\text{O}_3$ (mol:mol:mol)	Ağırlık, g	
		Giren	Ürün
1.4	1:8:0.6	30,5	N/A
1.9	1:8:1	50	36,89
1.6	1:8:2	50	42,01
1.10	1:8:2.5	50	43,87
1.15	1:8:3	50	42,28



Şekil 4.13 : CaWO_4 ve Mg kullanılan deneylerde farklı B_2O_3 ilavesiyle SHS ürün içeriğinde meydana gelen değişimi gösteren X-ışını analizleri [$\diamond$ W, $\blacksquare$ W_2B , $\bullet$ WB, $\blacktriangle$ W_2B_5 , $\circ$ MgO, $\square$ $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, * CaO, $\diamond$ $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$].

Tungsten kaynağı olarak CaWO_4 kullanılan deneyler sonucu SHS ürününde genel olarak W, W_2B , WB, W_2B_5 , MgO, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, CaO ve $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ fazları oluşmaktadır. Oluşan WB ve W_2B_5 fazları bu yapıların düşük sıcaklık formlarıdır. Gerçekleştirilen analizler (XRD, XRF, AAS) sonucu SHS ürününde molibdene rastlanmıştır. XRF analizi sonucu, Şelit (CaWO_4) minerali içerisinde % 1 civarında molibden bulunduğu, elde edilen SHS ürünlerinde ise bu oranın 0.5-1 % aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Kimyasal analizler sonucu ise SHS ürünleri içerisindeki molibden yüzdesinin % 2'ye yakın olduğu görülmüştür. Molibden borür piklerinin tungsten borür pikleriyle çakışması dolayısıyla X-ışını analizinde Mo içeriği dikkate alınmamıştır. Çizelge 4.3'de XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış SHS ürünü bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları verilmiştir.

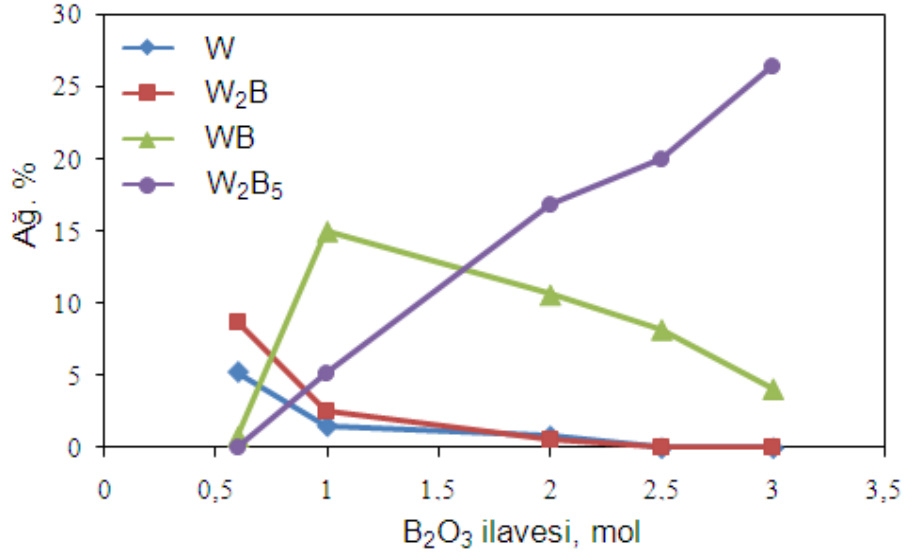
Çizelge 4.3: XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış CaWO_4 ve Mg kullanılan SHS deney ürünü bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları.

Deney No	$\text{CaWO}_4\text{:Mg:B}_2\text{O}_3$ (mol:mol:mol)	Bileşim, Ağ. (%)							
		W	W_2B	WB	W_2B_5	MgO	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$	CaO	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$
1.4	1:8:0,6	5,2	8,7	0,8	-	68,1	-	3,8	13,4
1.9	1:8:1	1,5	2,5	15	5,1	62,6	-	-	13,3
1.6	1:8:2	0,8	0,5	10,6	16,8	43,1	16,6	-	11,6
1.10	1:8:2,5	-	-	8,2	20	34,5	28,6	-	8,8
1.32	1:8:3	-	-	4,1	26,4	34,6	27,8	-	7,1

B_2O_3 mol oranının 0.6 olduğu deneyde toz karışımının bir kısmının reaksiyona girmediği gözlenmiştir. B_2O_3 miktarının artırılmasıyla bu sorun giderilmiş ve toz karışımının tümünün reaksiyona girdiği görülmüştür. $\text{CaWO}_4\text{:8Mg:0.6B}_2\text{O}_3$ mol oranına sahip karışımdan elde edilen ürün; W, W_2B , MgO ana fazlarından oluşmaktadır. Ürün içerisinde ayrıca WB, CaO ve $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ yapıları da yer almaktadır. Ürün içerisinde W ve W_2B oranının yüksek oluşu, B_2O_3 ilavesinin borür eldesi için yeterli olmadığını göstermiştir. 1 mol B_2O_3 ilavesinde, W ve W_2B oranları azalmış ve 0.6 mol B_2O_3 ilavesi sonucu elde edilen ürün içerisinde çok az miktarda yer alan WB artış göstermiştir. Ayrıca 1 mol B_2O_3 ilavesiyle birlikte W_2B_5 yapısının da oluşmaya başladığı görülmüştür. 2 mol B_2O_3 ilavesinde, W_2B_5 oluşumu artış gösterirken, ürün içerisindeki WB oranının azaldığı görülmüştür. SHS ürünü içerisinde, az da olsa hala W_2B ve W metalinin yer aldığı gözlenmiştir. Ayrıca, hammadde karışımı içerisindeki bor oranının artırılmasıyla $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ yapısının oluşmaya başladığı, buna bağlı olarak MgO'nin azaldığı görülmüştür. Ayrıca, üründe bu yapıların yanında $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ fazı da bulunmaktadır. $\text{CaWO}_4\text{:8Mg:2.5B}_2\text{O}_3$ mol oranına sahip karışımdan elde edilen SHS ürünüde W ve W_2B yapılarının tamamıyla kaybolduğu tungsten borür bileşiklerinden yalnızca WB ve W_2B_5 yapılarının yer aldığı tespit edilmiştir. B_2O_3 ilavesinin 3 mole çıkarılması ile WB oranı azalırken W_2B_5 içeriği artış göstermiştir. Üründe ayrıca MgO, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ yapılarına rastlanmıştır.

Sonuç olarak, X-ışını analizleri ve XRD/Rietvelt analizlerinde de görüldüğü gibi artan B_2O_3 ilavesiyle SHS ürünü içeriğindeki W ve W_2B oranı azalırken WB oranı önce artış gösterip daha sonra azalmış, W_2B_5 oranı ise doğrusal bir artış göstermiştir. Metalik tungsten ve tungsten borür bileşiklerinin artan B_2O_3 ilavesiyle ağırlıkça değişimi Şekil 4.14'de verilmiştir. Ayrıca B_2O_3 ilavesinin artırılmasıyla CaO ve MgO yapılarının B_2O_3 ile reaksiyona girerek, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ fazlarını

oluşturdukları gözlenmiştir. Deney sonuçlarının, gerçekleştirilen termodinamik simülasyon çalışmaları ile paralellik gösterdiği görülmüştür. SHS deneyleri sonucu, $\text{CaWO}_4:8\text{Mg}:3\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranına sahip karışımdan elde edilen ürünün, en uygun bileşime sahip olduğu görülmüştür.

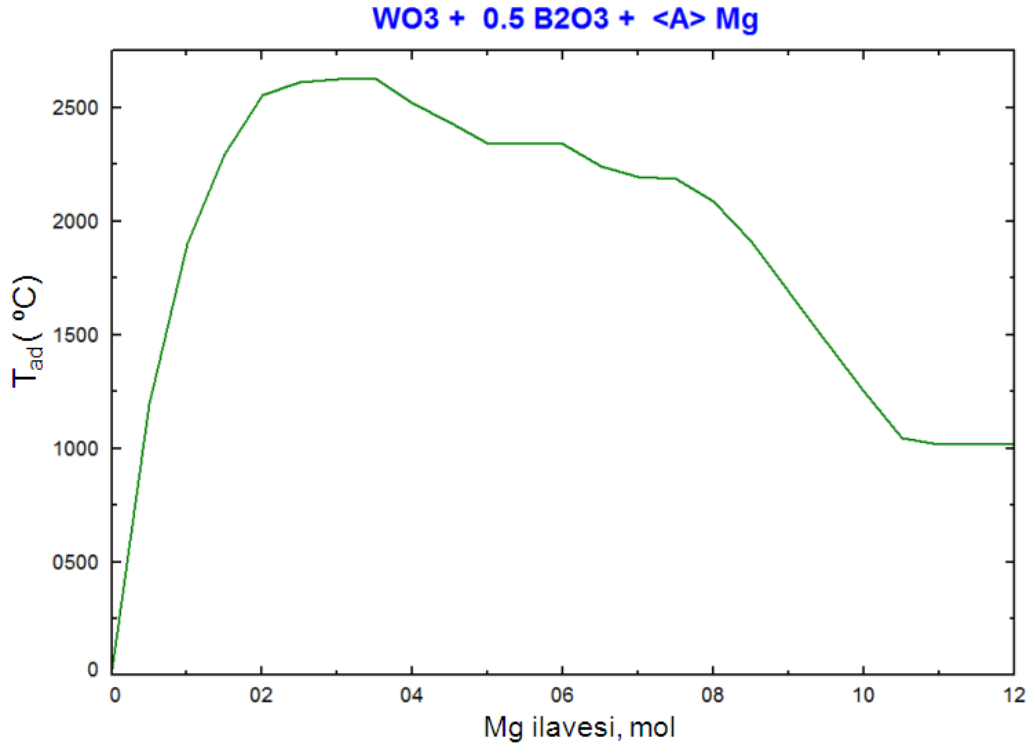


Şekil 4.14 : CaWO_4 ve Mg kullanılan SHS deneylerinde, farklı B_2O_3 ilavesiyle tungsten ve tungsten borür bileşiklerinin tahmini ağırlıklarındaki değişim.

4.1.2.2 Tungsten kaynağı olarak WO_3 kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler

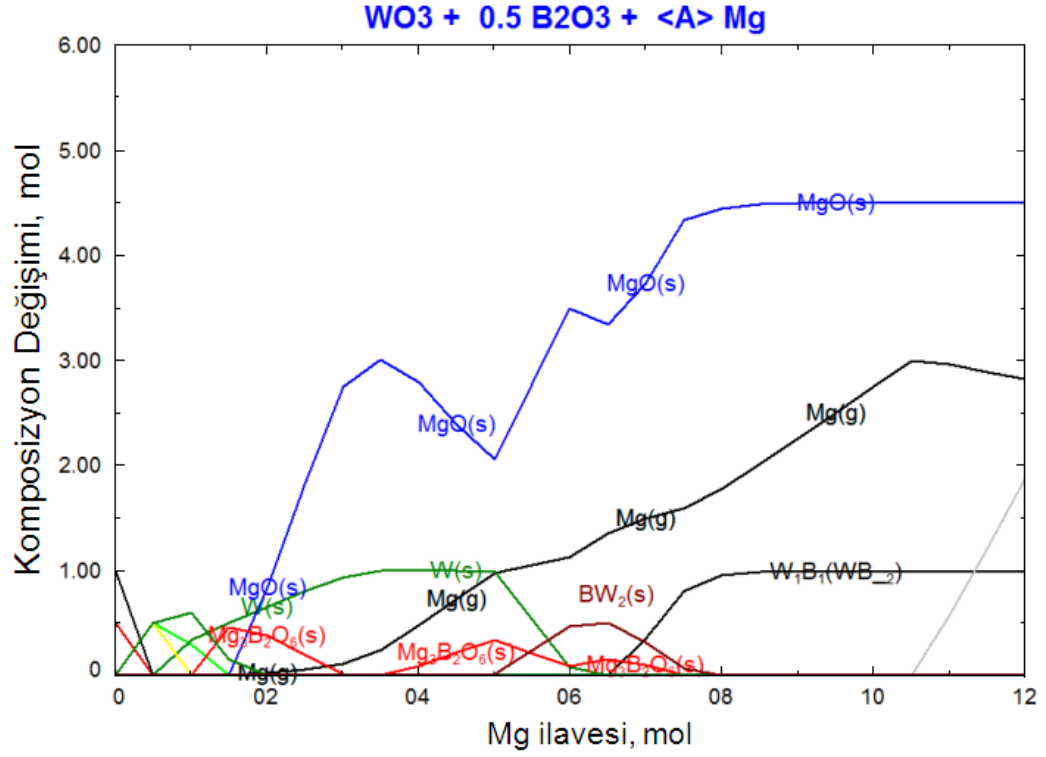
Tungsten kaynağı olarak WO_3 kullanılan SHS deneyleri öncesinde de, FactSage 5.5 termodinamik programıyla, hammaddelerin mol oranları ve reaksiyonun adiyabatik sıcaklığını belirlemek amacıyla termokimyasal simülasyon çalışmaları yapılmıştır.

1 mol WO_3 + 0.5 mol B_2O_3 içeren karışımın değişen Mg ilavesinde, normal şartlar altındaki (25 °C ve 1 atm) kapalı bir sistem içerisinde oluşturacağı adiyabatik sıcaklık değişimleri (T_{ad}) Şekil 4.15’de verilmiştir. Yaklaşık 3.5 mol Mg ilavesine kadar T_{ad} değeri artmakta, daha sonra azalmaktadır. Optimum bir SHS prosesi için aşılması gereken 1527 °C T_{ad} değerine [31], 0.8 mol Mg kullanıldığında ulaşılabilmektedir. En yüksek T_{ad} değeri, 3.5 mol Mg kullanıldığında elde edilmektedir.



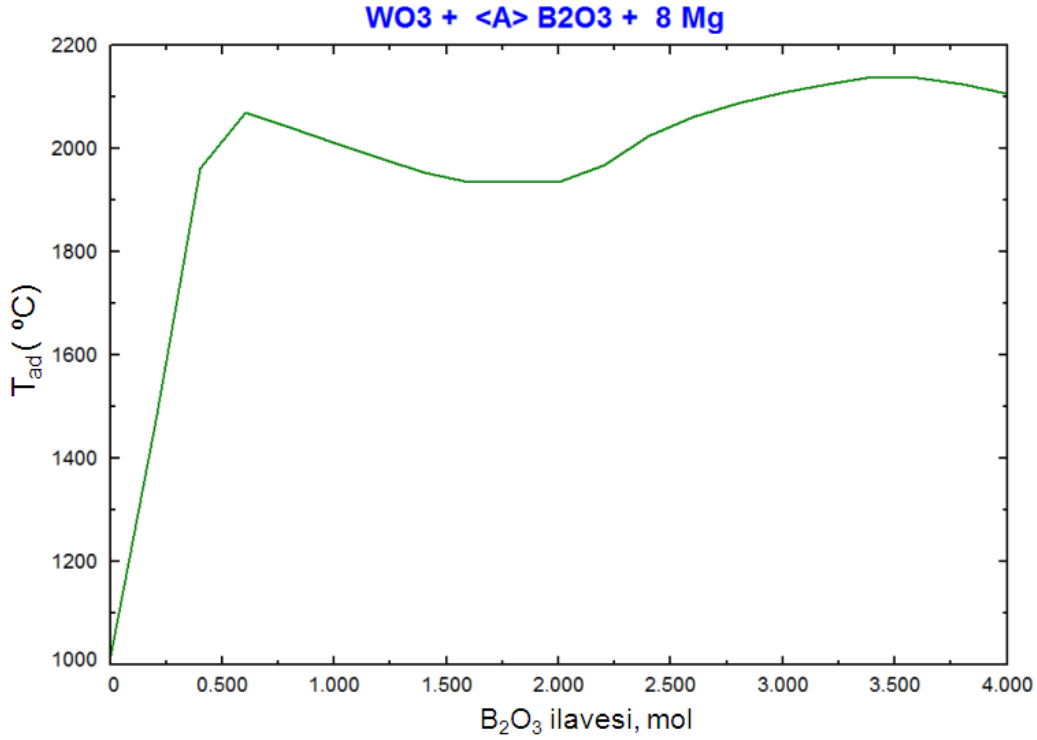
Şekil 4.15 : 1 mol WO₃ + 0.5 mol B₂O₃ karışımında farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.

1 mol WO₃ + 0.5 mol B₂O₃ toz karışımının farklı Mg toz ilavesiyle oluşan reaksiyon ürünlerinin simülasyon sonucu ise Şekil 4.16'da verilmiştir. W içeriği 5 mol Mg ilavesine kadar artış göstermekte ve daha sonra W₂B oluşumu ile azalmaktadır. W₂B oluşumu 6.5 mol Mg ilavesinde metalik tungstenin tamamen tükenmesiyle maksimuma ulaşmaktadır. Ayrıca 6.5 mol Mg ilavesinde WB fazı oluşmaya başlamış ve 8 mol ilavesine kadar artış göstermiştir. 8 mol'den daha fazla olan ilavelerde ise WB içeriği oranında bir değişim yaşanmamıştır. Artan Mg ilavesiyle reaksiyon ile açığa çıkan gaz fazındaki Mg oranında ve ürün içerisinde oluşan MgO fazında da artış yaşandığı görülmektedir.



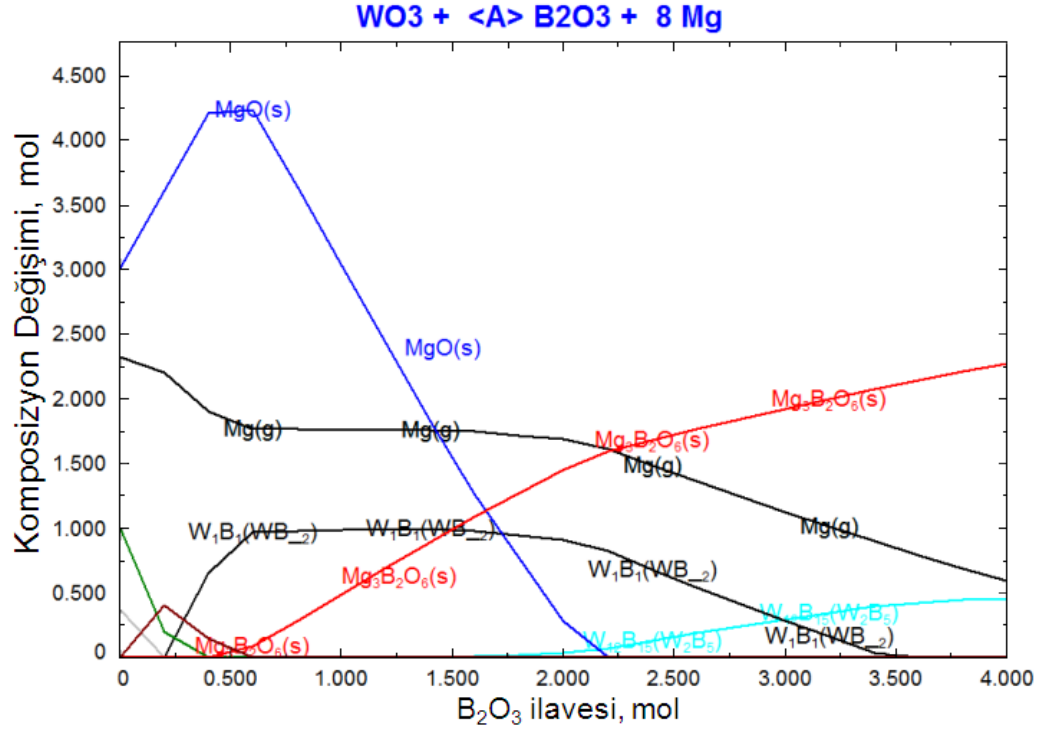
Şekil 4.16 :1 mol WO₃ + 0.5 mol B₂O₃ karışımının farklı Mg ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.

Şekil 4.17’de ise 1 mol WO₃ + 8 mol Mg içeren karışımın değişen B₂O₃ ilavesinde, normal şartlar altındaki (25 °C ve 1 atm) kapalı bir sistem içerisinde oluşturacağı adiyabatik sıcaklık değişimleri (T_{ad}) verilmiştir. B₂O₃ ilavesinin artırılmasıyla adiyabatik sıcaklığın arttığı görülmektedir. Reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi için gerekli olan 1527 °C T_{ad} değerine [31], 0.3 mol B₂O₃ ilavesinde ulaşıldığı görülmüştür. 3.5 mol B₂O₃ ilavesinde ise en yüksek T_{ad} değerine (2150 °C) ulaşılmıştır.



Şekil 4.17 : 1 mol WO₃ + 8 mol Mg karışımında farklı B₂O₃ ilavesi sonucu sistemdeki T_{ad} değişimi.

1 mol WO₃ + 8 mol Mg toz karışımının farklı B₂O₃ toz ilavesiyle oluşan reaksiyon ürünlerinin simülasyon sonucu ise Şekil 4.18’de verilmiştir. 0.4 mol B₂O₃ ilavesiyle, W ve Mg tamamen kaybolmaktadır. 0.2 mol B₂O₃ ilavesinde W₂B fazı maksimum değere ulaşmakta ve WB oluşumu başlamaktadır. 0.6 mol B₂O₃ ilavesinde WB oluşumu en yüksek değere (1 mol) ulaşırken, W₂B fazı sistemde yer almamaktadır. B₂O₃ ilavesinin 1.5 mol olduğu değere kadar oluşan WB fazında bir değişiklik görülmemektedir. Bu mol oranındaki B₂O₃ ilavesinden sonra W₂B₅ oluşumuyla WB içeriği düşüş göstermektedir. Ayrıca 0.5 mol B₂O₃ ilavesiyle birlikte Mg₃B₂O₆ fazı oluşmaya başlamakta, buna bağlı olarak MgO oranı azalmaktadır. Ayrıca sistemde gaz fazında Mg yer aldığı görülmektedir. Bu durum, reaksiyon ısısıyla magnezyumun bir miktarının buharlaştığını göstermektedir. Artan B₂O₃ ilavesiyle gaz fazına geçen Mg oranı da düşüş göstermektedir.

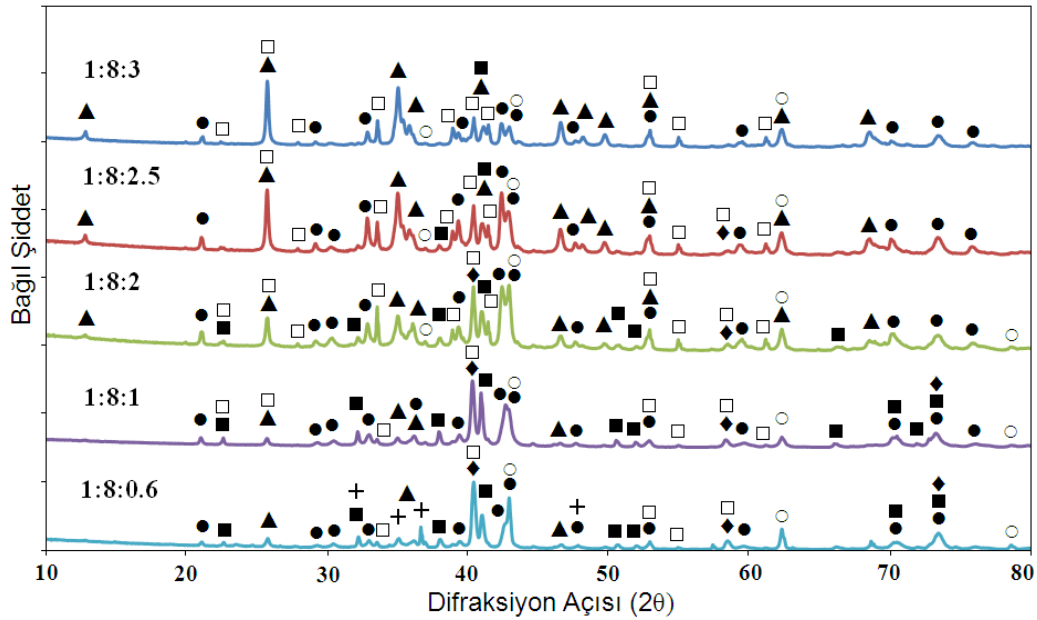


Şekil 4.18 : 1 mol WO₃ + 8 mol Mg karışımının farklı B₂O₃ ilavesi sonucu sistemdeki kompozisyon değişimi.

Hammadde kaynağı olarak WO₃ kullanılan deneylerde gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalara dayanılarak Mg ilavesi sabit tutulmuş, B₂O₃ miktarı arttırılmıştır. B₂O₃ oranının arttırılmasıyla SHS ürünüde yer alan metalik tungsten içeriğinin düşürülmesine ve yüksek bor içeriğine sahip borürlü yapıların eldesine çalışılmıştır. Artan B₂O₃ ilavesiyle Mg₃B₂O₆ oluşumunun da artması ve bu yapının çözümlendirilmesinin MgO yapısına göre daha zor olması yapılacak en yüksek B₂O₃ ilavesinin belirlenmesinde dikkate alınmıştır. Bu sebeplerden dolayı SHS deneylerinde WO₃:Mg:B₂O₃ mol oranları 1:8:0.6-3 olarak seçilmiştir. B₂O₃'ün 0.6 mol'den fazla kullanıldığı deneylerde SHS reaksiyonu ancak toplam şarjın ağırlıkça %2'si kadar ısı verici KClO₃ ilavesiyle mümkün olabilmektedir. Bunun nedeni B₂O₃ ilavesinin daha yüksek olduğu karışımların reaksiyonu için daha yüksek tutuşma sıcaklığı ve adiyabatik sıcaklık gerekmesidir (Şekil 4.17). Çizelge 4.4'de SHS deneylerinde kullanılan hammadde toplam ağırlıkları ve ürün ağırlıkları verilmiştir. Bor kaynağı olan B₂O₃'ün arttırılmasıyla SHS ürünlerinin içeriğinde meydana gelen değişimi gösteren X-ışını analizleri ise Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 : WO₃ ve Mg kullanılan SHS deneylerindeki toplam hammadde ve ürün ağırlıkları.

Deney No	WO ₃ :Mg:B ₂ O ₃ (mol:mol:mol)	Ağırlık, g	
		Giren	Ürün
1.5	1:8:0.6	30	26,096
1.7	1:8:2	50	gerçekleşmedi
1.8	1:8:2	50	gerçekleşmedi
1.12	1:8:2	30	gerçekleşmedi
1.18	1:8:1	52	48,604
1.14	1:8:2	31	29,166
1.19	1:8:2.5	52	49,682
1.20	1:8:3	52	45,582



Şekil 4.19 : WO₃ ve Mg kullanılan deneylerde, farklı B₂O₃ ilavesiyle SHS ürün içeriğinde meydana gelen değişimi gösteren X-ışını analizleri (♦ W, ■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □ Mg₃B₂O₆, + Mg).

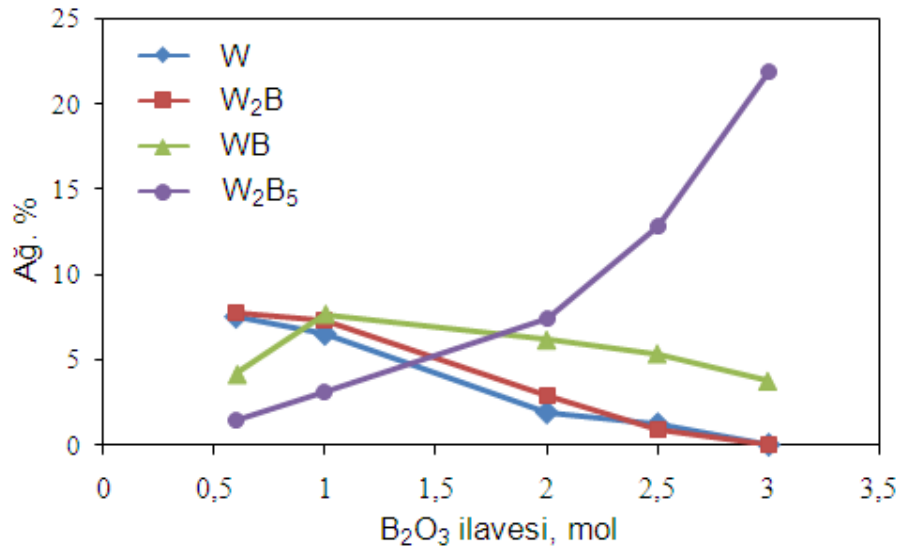
SHS deneyleri sonucu, üründe genel olarak W, WB, W₂B, W₂B₅, Mg, MgO ve Mg₃B₂O₆ fazları oluşmaktadır. Oluşan WB ve W₂B₅ fazları düşük sıcaklık formundadır. Tungsten kaynağı olarak CaWO₄ kullanılan deneylerden elde edilen ürünlerin içerisinde yer alan molibdenin, WO₃ kullanılan SHS deneyi ürünlerinde yer almadığı görülmüştür. Bu durum dikkate alınarak, molibden varlığının şelit mineralinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.5’de XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış SHS ürünü bileşenlerin tahmini % ağırlıkları verilmiştir. X-ışını ve XRD/Ritvelt analizleri sonucu WO₃:8:0.6B₂O₃ mol oranına sahip karışımın reaksiyonu ile elde edilen üründe

reaksiyonu girmeyen W metali oranının yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum B_2O_3 ilavesinin yeterli olmadığını göstermektedir. Üründe yer alan diğer yapılar W_2B , WB , W_2B_5 , Mg , MgO ve $Mg_3B_2O_6$ fazlarıdır. B_2O_3 ilavesinin artırılması ile W metali ve W_2B içeriğinin giderek azaldığı görülmüştür. 2.5 mol B_2O_3 ilavesinden sonra ürün içerisindeki W metalinin tamamı, redüklenen bor ile reaksiyona girmiş ve üründe serbest metalik tungsten kalmamıştır. W_2B oluşumu, artan B_2O_3 ilavesi ile düşüş gösterse de, 2.5 mol B_2O_3 ilavesine rağmen elde edilen üründe az miktarda W_2B içeriğine rastlanmıştır. WB oluşumu ise B_2O_3 mol oranı 2.5 olduğu şarta kadar artış göstermiş daha sonra azalmış, W_2B_5 oranı ise giderek artmıştır. W_2B_5 oranı 3 mol ilavesinde en yüksek seviyesindedir. Ayrıca B_2O_3 oranının arttırılmasıyla ürünlerdeki $Mg_3B_2O_6$ içeriğinin de artış gösterdiği görülmüştür. Bununla ilgili olarak MgO miktarı azalmıştır. Farklı B_2O_3 ilavesiyle metalik tungsten ve tungsten borür bileşiklerinin ağırlıkça değişimi Şekil 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış WO_3 ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünü bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları.

Deney No	$WO_3:Mg:B_2O_3$ (mol:mol:mol)	Bileşim(%)						
		W	W_2B	WB	W_2B_5	MgO	$Mg_3B_2O_6$	Mg
1.5	1:8:0,6	7,5	7,7	4,1	1,4	61,0	9,8	8,5
1.18	1:8:1	6,5	7,3	7,6	3,1	58,5	18,9	-
1.14	1:8:2	1,9	2,9	6,1	7,4	45,6	36,1	-
1.19	1:8:2,5	1,2	0,9	5,3	12,8	30,2	49,7	-
1.20	1:8:3	-	-	3,7	21,9	19,9	54,5	-



Şekil 4.20 : WO_3 ve Mg kullanılan SHS deneylerinde, farklı B_2O_3 ilavesiyle tungsten ve tungsten borür bileşiklerinin tahmini ağırlıklarındaki değişim.

4.2 Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve İrdemeler

Çözümleme deneyleri, eş zamanlı yanma sentezi ve SHS deneyleri sonucu elde edilen ürünlerden istenmeyen yapıların uzaklaştırılması amacıyla % 37'lik HCl asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Literatür araştırmasında, tungsten borür bileşiklerinin HCl asit içerisinde çözünürlük göstermediği ve çözünmesi için HF, HNO₃ gibi kuvvetli asitlerin gerektiği görülmüştür. Ayrıca alkali çözeltilerden NaOH ve KOH da tungsten borür bileşiklerinin çözünmesine neden olmaktadır. Al kullanılan deneyler sonucu elde edilen üründe yer alan Al₂O₃ içeren yapıları çözebilmek için ise H₃PO₄ ve HNO₃ gibi kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğu görülmüştür. Bu tür kuvvetli asitlerin, üründeki tungsten borür bileşiklerinin kaybına sebebiyet verebileceği düşünülerek redükleyici hammadde olarak alüminyum kullanılmasından vazgeçilmiştir [33].

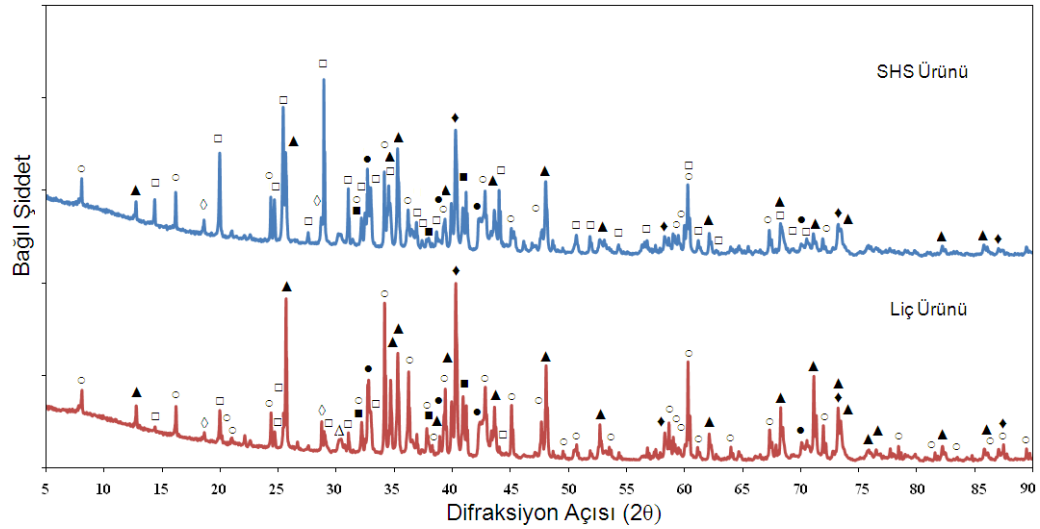
Redükleyici olarak Mg kullanılan deneylerden elde edilen SHS ürünlerinin çözümleme deneyleri, kullanılan tungsten kaynağına bağlı olarak iki kısımda incelenmiştir. CaWO₄ kullanılan deneylerden elde edilen ürünlerin çözümleme işleminde asit konsantrasyonu, K/S oranı, sıcaklık, süre ve tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Tungsten kaynağı olarak WO₃ kullanılan deneylerden elde edilen ürünlerin çözümleme işleminde ise asit konsantrasyonu, sıcaklık ve sürenin etkisi incelenmiştir.

4.2.1 Hammadde olarak CaWO₄:Al:B₂O₃ kullanılan SHS deneyi ürünleri çözümleme sonuçları

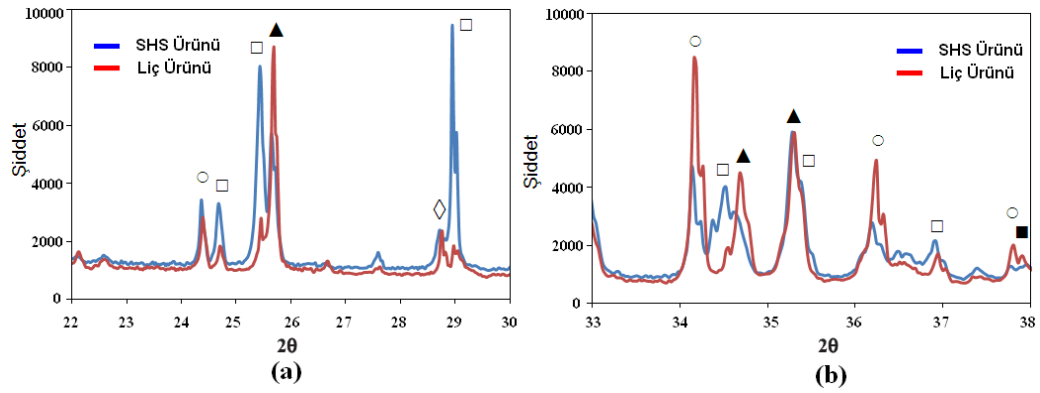
Çözümleme deneyinde, redükleyici hammadde olarak Al kullanıldığı SHS deneyinden elde edilen ürünün içerisindeki Al₂O₃'ün giderilmesine çalışılmıştır. SHS ürünü, teorik olarak Al₂O₃'ü ve kalsiyum içeren yapıları tamamen çözebilecek miktarda HCl asit (3,25 M) içeren 1/10 K/S oranına sahip çözelti içerisinde, 80 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca çözümleme işlemine tabi tutulmuştur.

Şekil 4.21 ve 4.22'de, sırasıyla SHS ürünü ve bu üründen çözümleme işlemi sonrası elde edilen liç ürününün X-ışını genel analiz sonuçları ve CaO.(Al₂O₃)₂ ve CaO.(Al₂O₃)₆ fazlarındaki (yüz pikleri) ayrıntılı değişim verilmiştir. Çizelge 4.6 ve 4.7'de ise sırasıyla XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış ürün bileşenlerinin

tahmini % ağırlıkları ve XRF analizi ile belirlenen ürün içerisindeki toplam Al yüzdeleri verilmiştir.



Şekil 4.21 : Redükleyici hammadde olarak alüminyumun kullanıldığı SHS ve ardından çözündürme deneylerinden elde edilen ürünlerin X-ışını analiz sonuçları (3.25 M HCl, 80 °C, 1 saat) [♦ W, ■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ CaO.(Al₂O₃)₆, □ CaO.(Al₂O₃)₂, ◇ CaWO₄, △ CaB₆].



Şekil 4.22 : Çözündürme sonrası a) CaO.(Al₂O₃)₂ ve b) CaO.(Al₂O₃)₆ fazlarında meydana gelen değişim [■ W₂B, ▲ W₂B₅, ○ CaO.(Al₂O₃)₆, □ CaO.(Al₂O₃)₂].

Çizelge 4.6 : XRD/ Ritvelt yöntemiyle hesaplanmış Al kullanılan SHS deneyi ve çözündürme ürünü bileşenlerinin % ağırlıkları.

Deney No	Ürün	Bileşim (%)							
		W	W ₂ B	WB	W ₂ B ₅	CaWO ₄	CaO.(Al ₂ O ₃) ₂	CaO.(Al ₂ O ₃) ₆	CaB ₆
1.2	SHS	3,1	0,9	4,2	6,3	0,9	47,6	34,8	2,3
1.2.LC1	Liç	3,7	1,9	5,5	8,8	0,6	12,1	66,1	1,3

Çizelge 4.7 : XRF analizi ile belirlenen ürün içerisindeki toplam Al içeriği.

Deney No	Ürün	Ürün miktarı (g)	Al (Ağ.%)
1.2	SHS	5	40,912
1.2.LC1	Liç	3,067	32,503

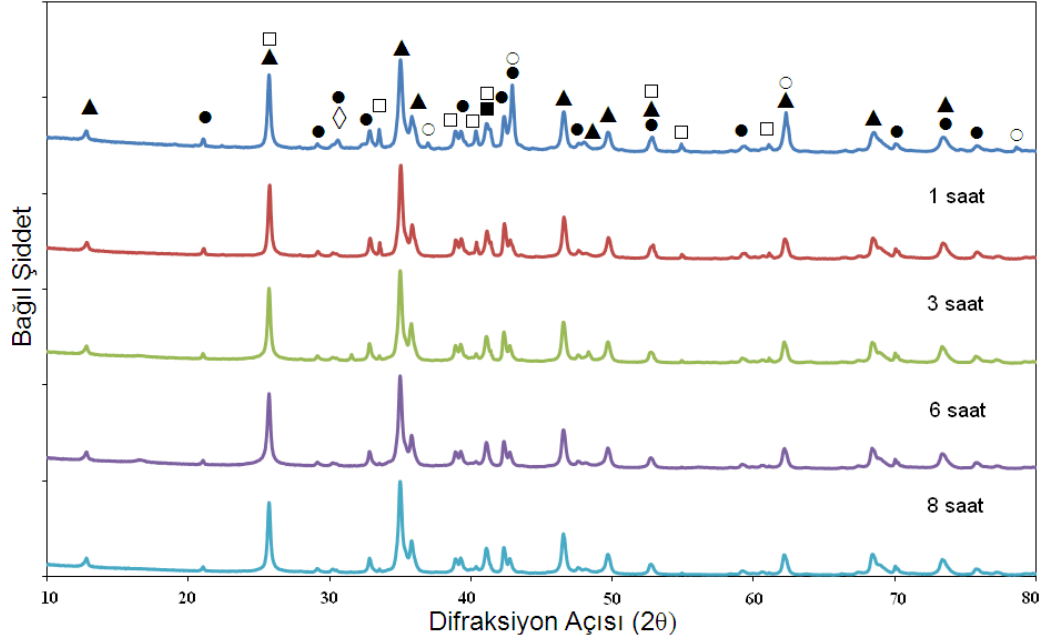
Çözümleme deneyi sonrası gerçekleştirilen X-ışını ve XRD/Rietveld analizleri sonucu ürün içerisindeki $\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ oranının azaldığı buna karşın $\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ fazının oranının arttığı gözlenmiştir. XRF analizi sonucu ise çözümleme sonrası, üründe yüksek oranda Al içeriği tespit edilmiştir. Analiz sonuçları dikkate alındığında genel olarak $\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ yapısındaki CaO'in çözüldüğü ve yapıdaki alüminanın korunmasıyla $\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ fazının yüzdesinin arttığı anlaşılmıştır.

4.2.2 Hammadde olarak $\text{CaWO}_4\text{:Mg:B}_2\text{O}_3$ kullanılan SHS deneyi ürünleri çözümleme sonuçları

4.2.2.1 Sürenin etkisi

Deney süresinin magnezyum ve kalsiyum içeren bileşiklerin çözümlemesine olan etkisinin incelendiği deneyler, teorik olarak SHS ürünündeki MgO , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, CaO ve $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ yapılarının tamamını çözecek nitelikte olan 1/10 K/S oranına sahip, 2,85 M HCl asit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerin tüm oda sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş olup, çözeltiler ısıtılmamıştır. Çözelti sıcaklıklarındaki değişim kontak termometreden okunarak tespit edilmiştir. 1, 3, 6 ve 8 saat olmak üzere dört farklı süre değeri alınmıştır. Deney süreleri, numunelerin tamamının çözeltiliye eklenmesiyle başlatılmıştır. Bütün deneylerde 5 dakika içerisinde maksimum sıcaklık değerlerine ulaşılmıştır. Bu ani sıcaklık artışı eşitlik (3.2) ile verilen reaksiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Deneylerde 10 dakika sonunda sıcaklık değerlerinde belirgin bir düşüş görülmüştür. Bununla birlikte sıcaklık değerleri yine de ortam sıcaklığının üzerindedir. Bu durum 1 saatlik dışındaki tüm deneylerde çözünmenin devam ettiğini göstermektedir.

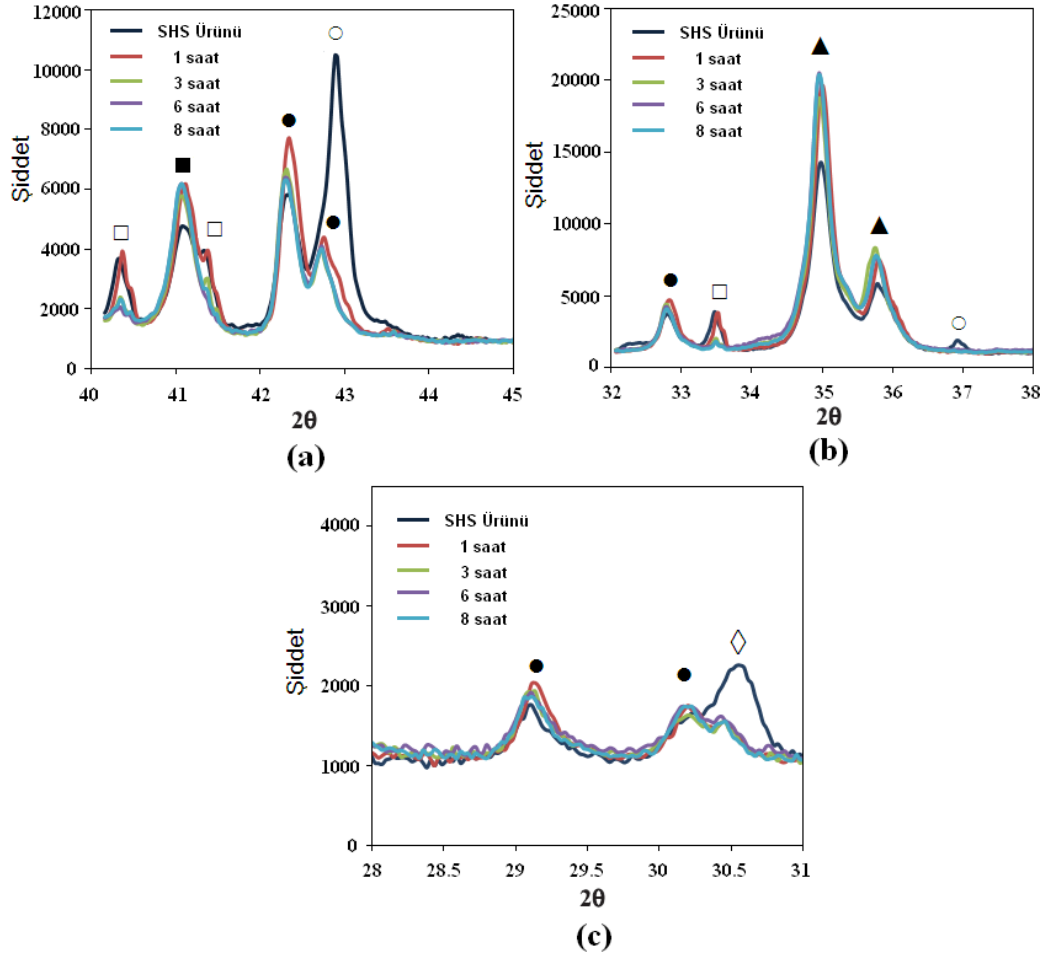
Sürenin çözümleme prosesi üzerine etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin ve SHS ürününün X-ışını analiz sonuçları Şekil 4.23'de verilmiştir. Şekil 4.24'de ise artan süre ile birlikte MgO , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ fazlarındaki (yüz pikleri) değişim gösterilmiştir.



Şekil 4.23 :CaWO₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde sürenin etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (2,85 M HCl, 1/10 K/S, T_{oda}) [♦ W, ■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □ Mg₃B₂O₆, ◇ Ca₃(BO₃)₂].

X-ışını analizleri sonucu, sürenin 1 saat alındığı çözümlendirme deneyinde, MgO, CaO ve Ca₃(BO₃)₂ yapılarının çoğunluğunun çözüldüğü görülmüştür. Ancak yapıda az miktarda da olsa MgO ve Ca₃(BO₃)₂ yer almaktadır. Bununla birlikte 1 saat sonunda Mg₃B₂O₆ içeriğinde önemli bir değişim söz konusu değildir. Artan süreyle birlikte Mg₃B₂O₆ yapısı da çözülmeye başlamıştır. 3 saat süren deney sonunda MgO tamamen elimine edilirken, Mg₃B₂O₆ yapısı 8 saatlik deney süresine rağmen uzaklaştırılamamıştır.

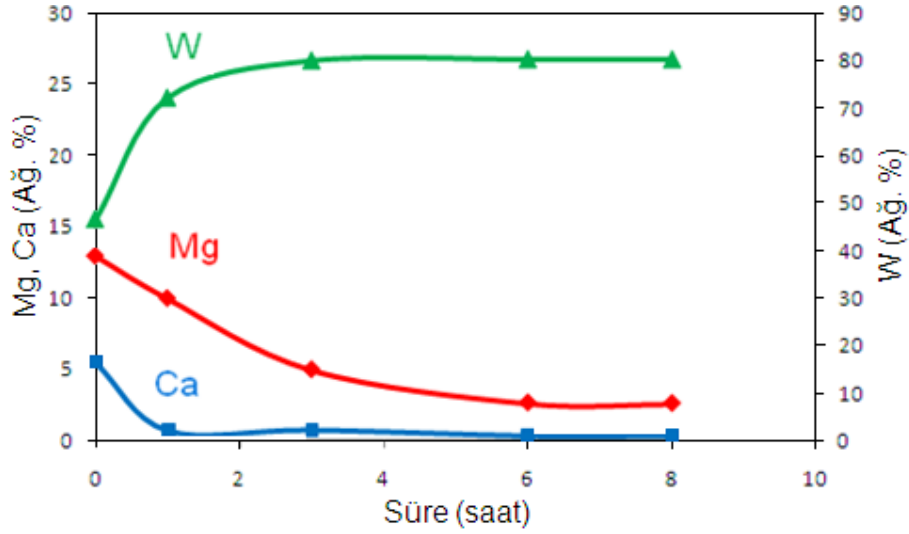
Deneylerden elde edilen sonuçlar ve liç ürünlerinin içerdiği, kimyasal analiz ile tespit edilen Mg ve Ca konsantrasyonları ve XRF analiziyle belirlenen W içerikleri Çizelge 4.8’de listelenmiştir. Ayrıca Şekil 4.25’de artan süreyle ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonlarının değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.24 : Artan süreyle (a) MgO, (b) Mg₃B₂O₆ ve (c) Ca₃(BO₃)₂ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim [■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □ Mg₃B₂O₆, ◇ Ca₃(BO₃)₂].

Çizelge 4.8: CaWO₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde sürenin etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları ve liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.

Deney No	Süre (saat)	Maksimum Çözelti Sıcaklığı (°C)	Deney Sonrası pH	Ürün miktarı (g)	Ürün İçeriği, ağırlık %		
					Mg	Ca	W
1.30	-	-	-	5	12,97	5,5	46,6
1.30.LC1	1	34,4	0,14	2,23	9,98	0,64	72,16
1.30.LC5	3	38,7	0,87	1,818	4,96	0,69	79,99
1.30.LC6	6	37,1	0,53	1,726	2,62	0,27	80,26
1.30.LC10	8	35	0,98	1,622	2,58	0,28	80,22



Şekil 4.25 : Artan süre ile ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonlarının değişimi.

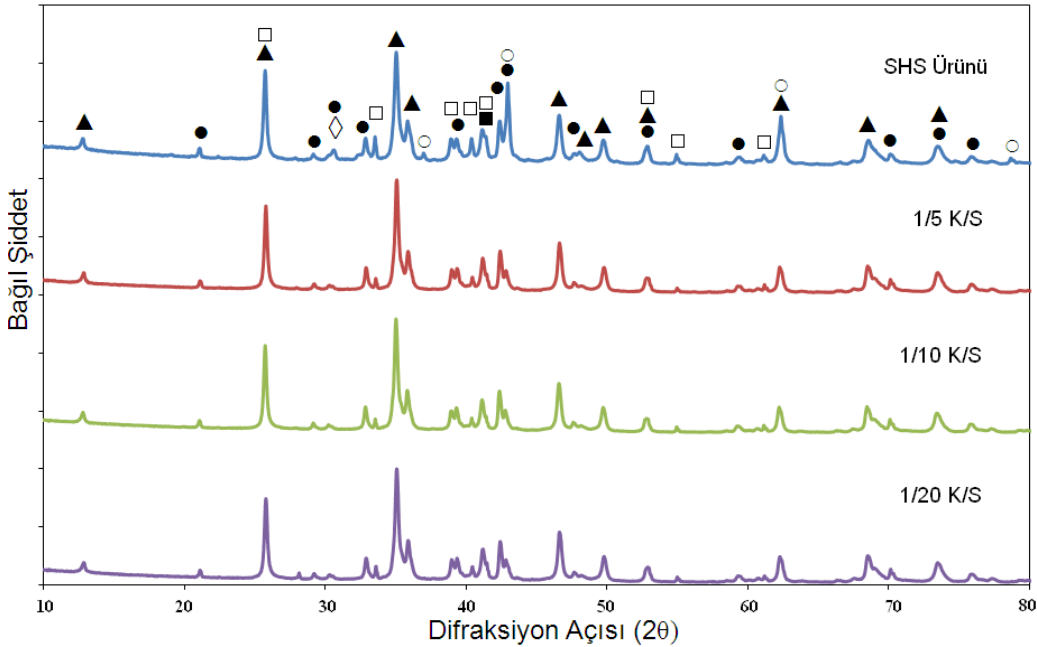
Teorik olarak hesaplanmış, üründe yer alan Mg ve Ca yüzdeleri sırasıyla % 29.62 ve % 6.1 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen SHS ürünündeki Mg içeriğinin teorik orandan düşük olması SHS deneyinde reaksiyon esnasında meydana gelen gaz çıkışı ve saçılmalar olarak gösterilebilir.

Kimyasal analiz (AAS) sonuçları da X-ışını analiz sonuçlarını desteklemektedir. Sürenin artmasıyla ürünlerin içerisindeki Mg içeriğinin azaldığı görülmüştür. Ancak 8 saatlik deney sonrasında bile liç ürününde hala Mg içeriğine rastlanmıştır. Bu durum teorik asit konsantrasyonu (2,85 M HCl) içeren 1/10 K/S oranına sahip çözeltinin oda sıcaklığında $Mg_3B_2O_6$ yapısını tamamen uzaklaştırmaya yetmediğini göstermektedir. Ürünlerin tümünde çok düşük Ca içeriğine rastlanmış olup, CaO ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapılarının elimine edilmesinin zor olmadığı anlaşılmıştır. Gerçekleştirilen analizler sonucu ilk olarak MgO yapısının çözünmeye başladığı, MgO ve kalsiyum içeren bileşiklerin tamamen çözünmesinden sonra $Mg_3B_2O_6$ çözünmeye başladığı görülmüştür. Ayrıca sürenin artırılmasıyla liç ürünlerindeki tungsten içeriğinin yükselmesi MgO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapılarının çözündüğünü göstermekle birlikte tungsten içeriğinin teorik oranın (WB içindeki W: ağ. % 94,45, W_2B_5 içindeki W: ağ.% 91,89) altında olması $Mg_3B_2O_6$ yapısının 8 saatlik deney sonrasında üründe yer aldığını göstermektedir.

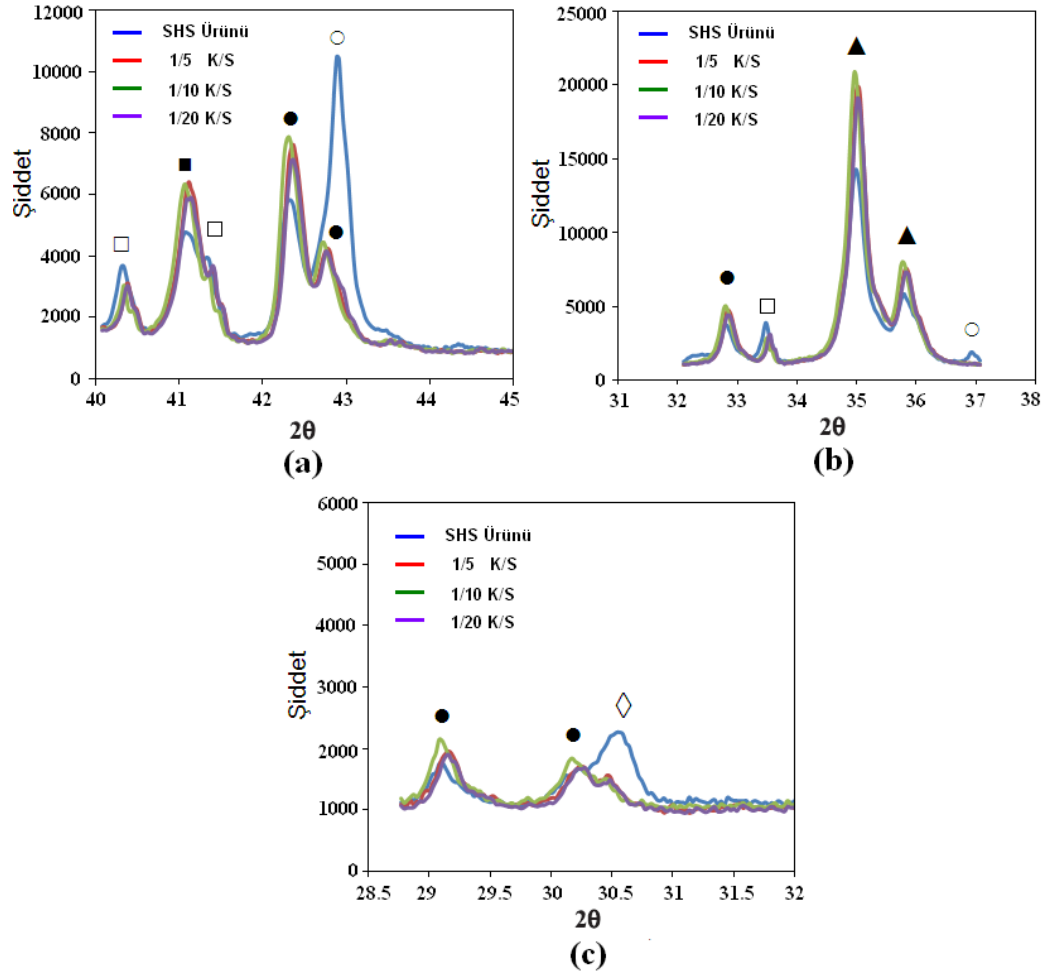
4.2.2.2 Katı/Sıvı (K/S) oranının etkisi

K/S oranının, çözömlendirme işlemine olan etkisinin incelendiği deneyler oda sıcaklığında 5,7 M HCl asit çözöltisi içerisinde 60 dakikalık süre ile 1/5, 1/10 ve 1/20 K/S oranlarında gerçekleştirilmiştir. 5,7 M HCl'lik 1/5 K/S oranı ile hazırlanan çözölti teorik olarak SHS ürünündeki MgO, Mg₃B₂O₆ ve Ca₃(BO₃)₂ yapılarının tamamını çözecek niteliktedir. 1/10 K/S oranında 5,7 M HCl'lik çözölti gerekli asit stokiyometrisinin iki katını, 1/20 K/S oranındaki çözölti ise dört katını içermektedir. Şekil 4.26'da deneyler sonucu elde edilen ürünlerin X-ışını analizi sonuçları görölmektedir. Şekil 4.27'de ise K/S oranı ile MgO, Mg₃B₂O₆ ve Ca₃(BO₃)₂ fazlarının yüz piklerinde meydana gelen değişim gösterilmiştir.

XRD paternleri üzerinde yapılan detaylı incelemeler sonucu, farklı K/S oranlarının çözömlendirme üzerine etkisinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Oda sıcaklığında 5,7 M HCl asit çözöltisi içerisinde 60 dakikalık süre ile gerçekleştirilen tüm deneyler sonrası MgO ve Ca₃(BO₃)₂ yapılarının tamamına yakının büyük oranda çözöndüğu ve serbest kalan Mg, Ca ve B'un çözöltiye geçtiği, Mg₃B₂O₆ yapısının ise liç ürünleri içerisinde kaldığı görölmüştür.



Şekil 4.26 : CaWO₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözömlendirilmesinde K/S oranının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (5,7 M HCl, T_{oda}, 60 dk.) [◆ W, ■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, ◻ Mg₃B₂O₆, ◊ Ca₃(BO₃)₂].

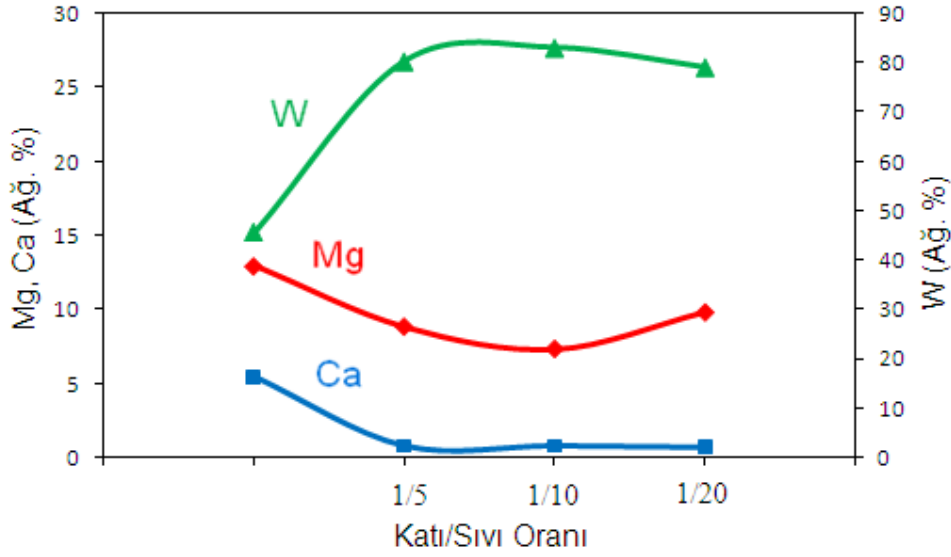


Şekil 4.27 : K/S oranı ile (a) MgO , (b) $Mg_3B_2O_6$ ve (c) $Ca_3(BO_3)_2$ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim [■ W_2B , ● WB , ▲ W_2B_5 , ○ MgO , □ $Mg_3B_2O_6$, ◇ $Ca_3(BO_3)_2$].

Çizelge 4.9’da elde edilen deney sonuçları ve kimyasal analiz (AAS) ile belirlenen ürünlerin içerisindeki Mg ve Ca konsantrasyonları ile XRF analizi ile belirlenen W içeriği verilmiştir. Şekil 4.28’de ise K/S oranının değiştirilmesiyle ürünlerdeki Mg, Ca ve W konsantrasyonlarının değişimi gösterilmiştir. Deneylerden elde edilen tüm çözeltiler renksizdir. K/S oranı azaldıkça deneylerde ulaşılan maksimum sıcaklık değerleri de azalma göstermiştir.

Çizelge 4.9 : CaWO_4 ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde K/S oranının etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları ve liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.

Deney No	K/S	Ürün Miktarı (g)	Maksimum Çözelti Sıcaklığı (°C)	Deney Sonrası pH	Ürün İçeriği, a.g.%		
					Mg	Ca	W
1.30	-	5	-	-	12,97	5,5	45,63
1.30.LC8	1/5	2,078	42,2	0,71	8,83	0,76	80,36
1.30.LC9	1/10	1,951	38,4	-0,21	7,31	0,76	83,14
1.30.LC13	1/20	2,093	28,5	-0,27	9,81	0,66	79,18



Şekil 4.28 : Farklı Kati/Sıvı oranlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen liç ürünlerindeki Mg, Ca ve W içerikleri.

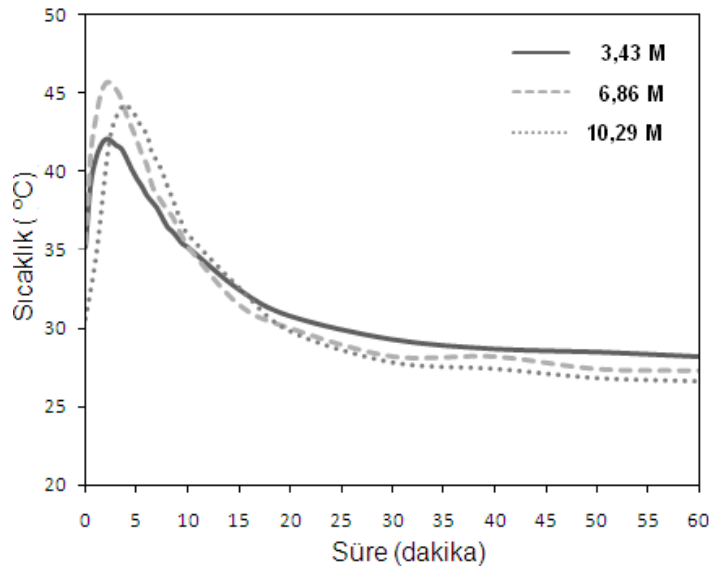
Gerçekleştirilen kimyasal analizler sonucu SHS ürünü içerisindeki Mg içeriğinin teorik orandan (% 29.61) daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak SHS deneyi esnasında meydana gelen saçılmalar ve gaz çıkışı ile magnezyumun bir kısmının buharlaşması gösterilebilir.

SHS ve liç ürünlerinin kimyasal ve XRF analizi sonuçları da X-ışını faz analizlerini desteklemektedir. Farklı K/S oranlarına sahip çözeltilerin çözümlendirme üzerine etkisi birbirine yakın olmakla birlikte 1/10 K/S oranına sahip olan çözelti kullanılan deneyde Mg çözünürlüğünün diğerlerine göre nispeten daha fazla olduğu görülmüştür. Bununla birlikte çözümlendirme işlemi sonrası liç ürünlerinde kalan Mg oranının oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ yapısının çözünmeyerek ürünler içerisinde kaldığını ispatlamaktadır.

X-ışını analizleri ve kimyasal analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, MgO yapısının 1 saatlik süre sonunda neredeyse tamamının çözüldüğü görülmüştür. Ancak deneyler sonucu liç ürünlerinde $Mg_3B_2O_6$ yapısında belirgin bir çözünme olmamıştır. Çözeltinin asidikliğinin hala yüksek olması nedeniyle ilk olarak MgO'in ekzotermik reaksiyon ile hızlıca çözüldüğü; ancak düşük sıcaklıklarda 1 saatlik sürenin $Mg_3B_2O_6$ yapısının çözünmesine yetmediği söylenebilir.

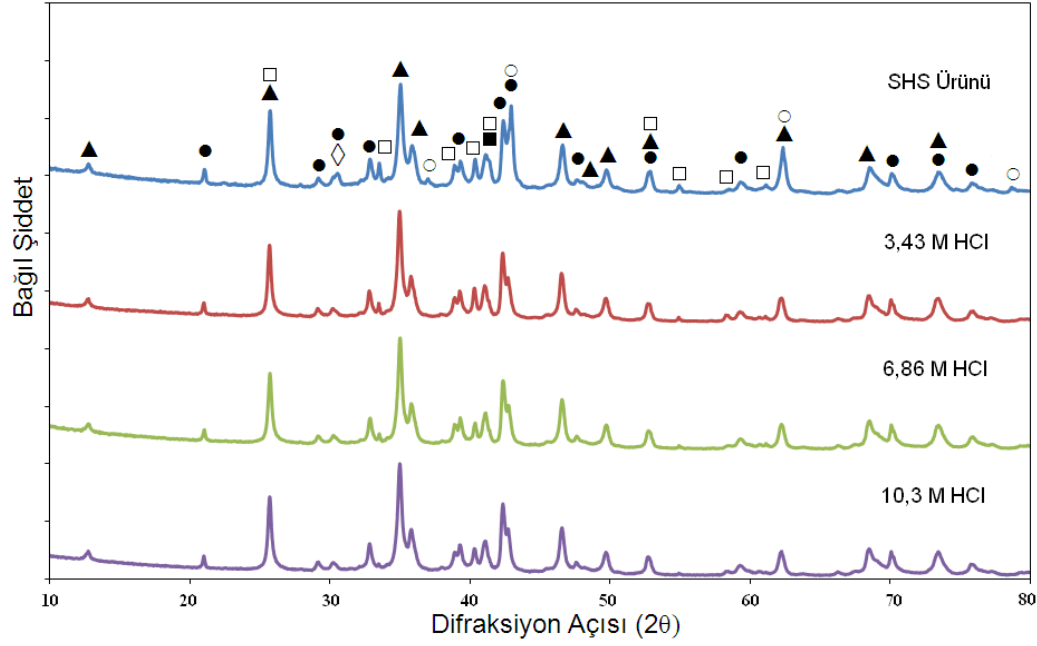
4.2.2.3 Asit konsantrasyonunun etkisi

Asit konsantrasyonunun çözümlendirmeye olan etkisinin incelendiği deneyler, oda sıcaklığında 1/10 K/S oranında 3,43 M, 6,86 M ve 10,29 M HCl asit çözeltileri içerisinde gerçekleştirilmiş olup deney süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. 3,43 M HCl'lik 1/10 K/S oranı ile hazırlanan çözelti teorik olarak SHS ürünündeki MgO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapıların tamamını çözecek niteliktedir. MgO yapısının çözünmesi ile çözelti sıcaklıkları yükselmiştir. Şekil 4.29'da görüldüğü gibi her üç deneyde de sıcaklık ilk beş dakika içerisinde maksimum değerlere ulaşmış olup 20 dakika sonunda önemli bir düşüş göstermiştir. Çözelti sıcaklığında meydana gelen artış, numunelerin çözeltiliye şarj edilme hızıyla da ilgilidir. Deneylerde gözlenen başlangıçtaki ani sıcaklık artışı reaksiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.29 : $CaWO_4$ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerdeki çözelti sıcaklığının zamanla değişimi.

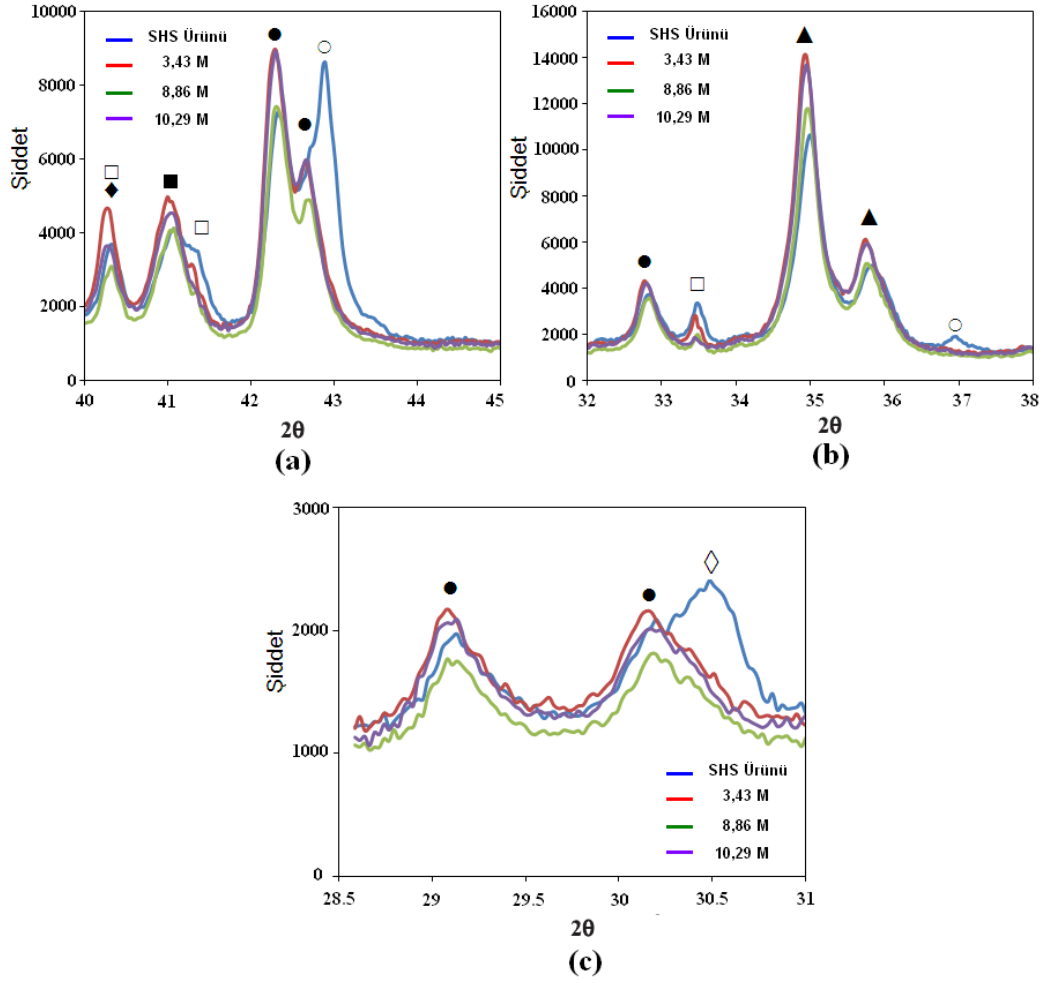
Asit konsantrasyonunun, çözündürme işlemine olan etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analizleri ile detaylı incelemeleri olan MgO , $Mg_3B_2O_6$ ve $Ca_3(BO_3)_2$ fazlarındaki (yüz pikleri) değişim sırasıyla Şekil 4.30 ve 4.31’de verilmiştir. Elde edilen deney sonuçları, kimyasal analizle (AAS) tespit edilen ürünlerin Mg ve Ca içerikleri ile XRF analiziyle belirlenen W yüzdesi ise Çizelge 4.10’da listelenmiştir.



Şekil 4.30 : $CaWO_4$ ve Mg kullanılan SHS ürünlerinin deneyi çözündürülmesinde asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (1/10 K/S, T_{oda} , 60 dk) [♦ W, ■ W_2B_5 , ● WB, ▲ W_2B_5 , ○ MgO , □ $Mg_3B_2O_6$, ◇ $Ca_3(BO_3)_2$].

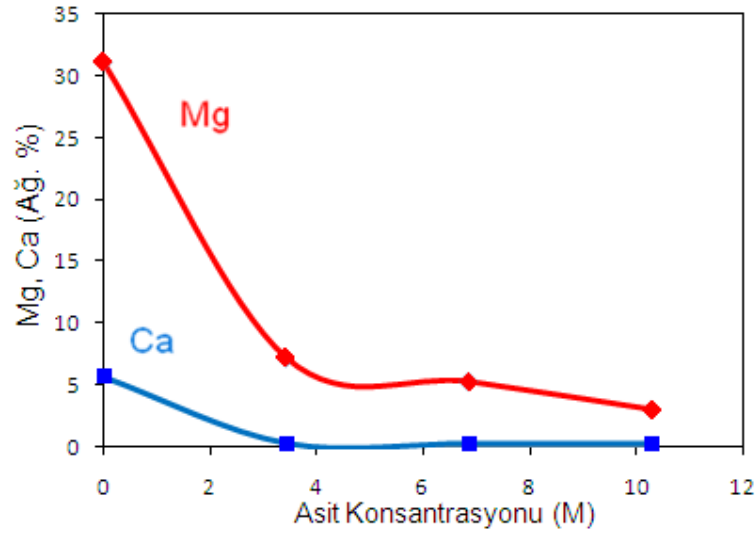
Çizelge 4.10 : $CaWO_4$ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözündürülmesinde asit konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları ve liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.

Deney No	Konsantrasyon (M HCl)	Ürün Miktarı (g)	Maksimum Çözelti Sıcaklığı (°C)	Deney Sonrası pH	Ürün İçeriği, ağırlık %		
					Mg	Ca	W
1.10	-	5	-	-	31,13	5,69	45,08
1.10.LC1	3,43	1,91	42	0,89	7,2	0,31	77,77
1.10.LC3	6,86	1,778	45,6	0,24	5,28	0,30	77,34
1.10.LC4	10,29	1,668	44,3	-0,08	3,01	0,28	N/A



Şekil 4.31 : Asit konsantrasyonu ile (a)MgO, (b)Mg₃B₂O₆ ve (c)Ca₃(BO₃)₂ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim [■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □ Mg₃B₂O₆, ◇ Ca₃(BO₃)₂].

XRD paternleri üzerindeki detaylı incelemeler sonucu, her üç deney sonunda da MgO ve Ca₃(BO₃)₂ yapılarının tamamen çözüldüğü görülmüştür. Ancak teorik değer olan 3,43 M HCl asit içeren 1/10 K/S oranına sahip çözeltinin Mg₃B₂O₆ yapısını çözmek için yeterli olmadığı görülmüştür. Asit konsantrasyonunun artırılması ile Mg₃B₂O₆ içeriğinde de bir düşüş gözlenmiştir. Bununla birlikte oda sıcaklığında 1 saatlik sürede gerçekleştirilen her üç deneyde de Mg₃B₂O₆ içeriği tespit edilmiştir. Kimyasal analiz (AAS) ile tespit edilen liç ürünleri içerisindeki Mg içeriği de Mg₃B₂O₆ yapısının elimine edilemediğini ispatlamaktadır. Şekil 4.32’de artan asit konsantrasyonu ile ürünler içerisindeki Mg ve Ca konsantrasyonlarının değişimi görülmektedir.

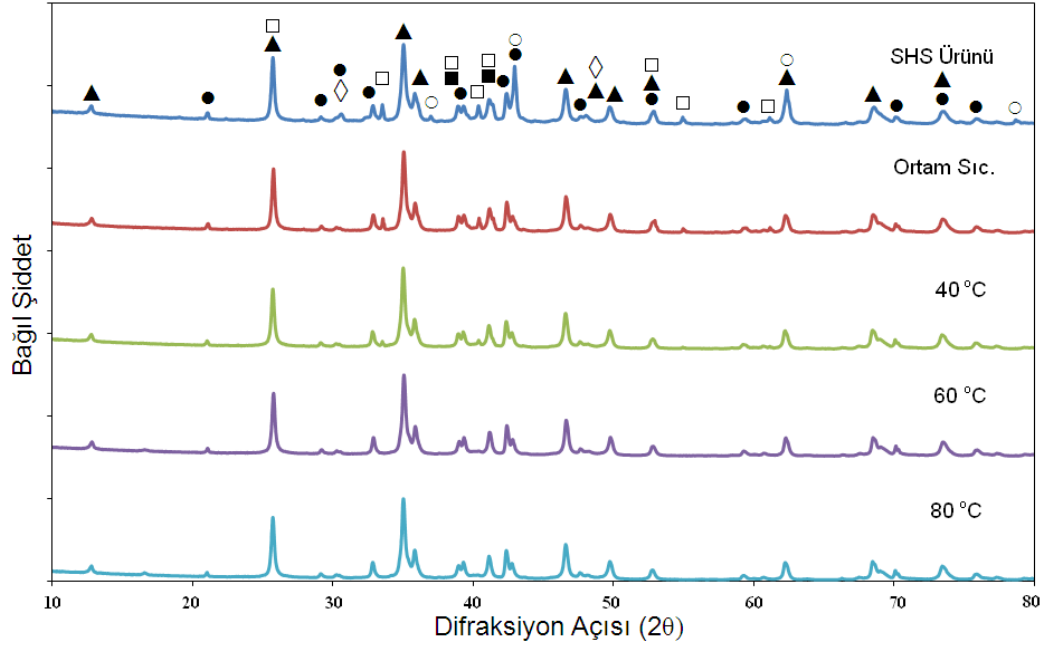


Şekil 4.32 : Farklı asit konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen liç ürünlerindeki Mg ve Ca içerikleri.

4.2.2.4 Sıcaklığın etkisi

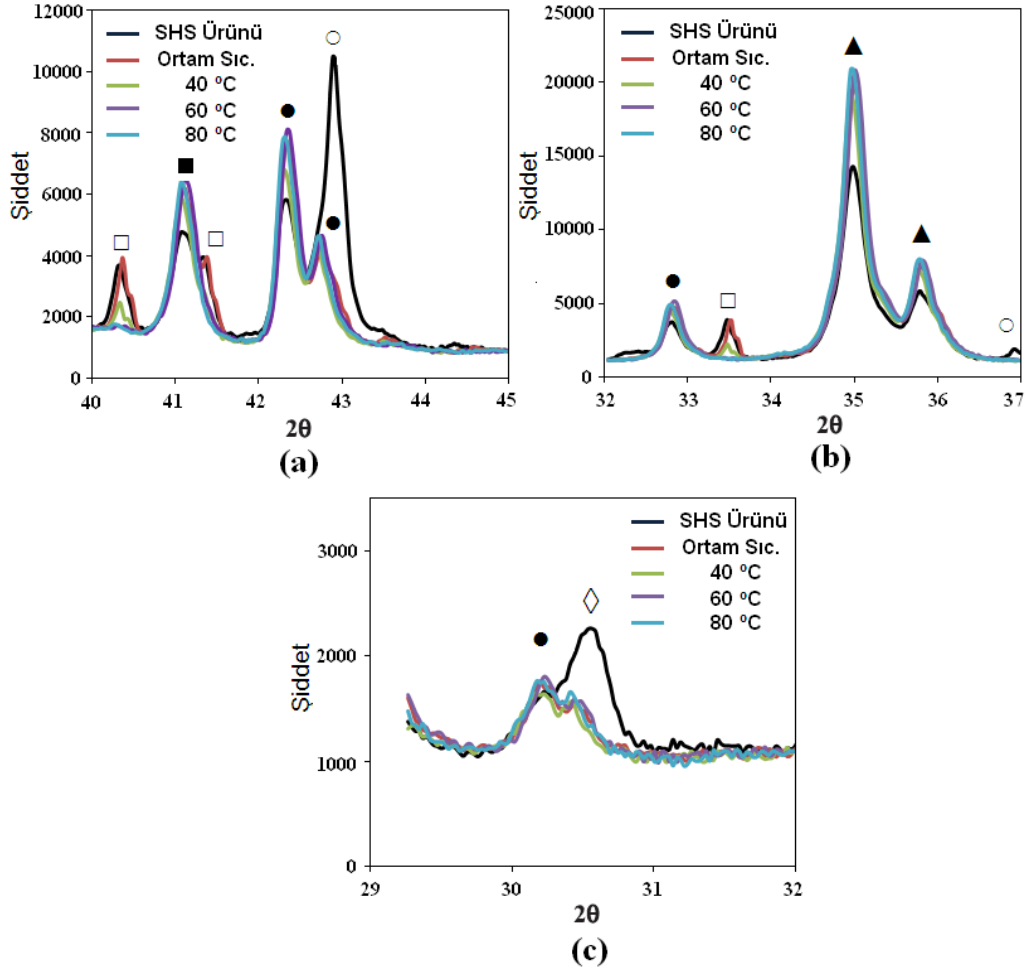
Çözümleme işlemine sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler, ortam sıcaklığı ile 40 °C, 60 °C, 80 °C sıcaklıklarda 2,85 M HCl asit çözeltisi içerisinde 1/10 K/S oranında gerçekleştirilmiştir. 2,85 M HCl asit çözeltisi, teorik olarak magnezyum ve kalsiyumlu bileşiklerin tamamını çözmektedir. Deney süresi 1 saat olarak alınmıştır. Belirlenen sıcaklıklara, ekzotermik redüksiyon ile maksimum çözelti sıcaklığına ulaşılmasından sonra ısıtıcı yardımıyla çıkılmış ve kontak termometre ile bu değerlerde sıcaklık sabitlenmiştir. Çözümleme deneyleri sonucu elde edilen tüm çözeltiler, renksiz olmakla beraber yüksek asidiklik (pH değerleri sırasıyla: 0.14, 0.9, 1.05 ve 1) göstermektedir. Çözeltilerin asidik olması, çözünen elementlerin çökmemesi için istenen bir durumdur.

Şekil 4.33 ve 4.34’de sırasıyla, sıcaklık artışının çözümlemeye olan etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları ve artan süreyle ile MgO, Mg₃B₂O₆ ve Ca₃(BO₃)₂ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim, Çizelge 4.11’de liç ürünlerinin içerdiği, kimyasal analiz ile tespit edilen Mg ve Ca konsantrasyonları ve XRF analiziyle belirlenen W içerikleri verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.35’de artan sıcaklık ile ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonlarında meydana gelen değişim gösterilmiştir.



Şekil 4.33 :CaWO₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözömlendirilmesinde sıcaklık artışının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analizi sonuçları (2.85 M HCl, 1/10 K/S, 60 dk) [◆ W, ■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □ Mg₃B₂O₆, ◇ Ca₃(BO₃)₂].

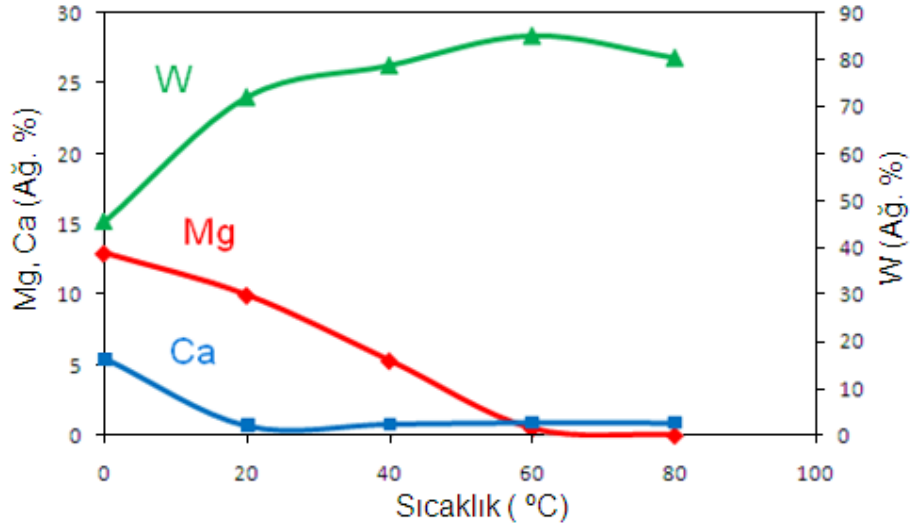
Ürünlerin X-ışını analizleri sonucu, ortam sıcaklığında gerçekleştirilen 1 saatlik çözömlendirme deneyinde MgO, CaO ve Ca₃(BO₃)₂ yapılarının büyük bir kısmının uzaklaştırıldığı görölmüştür. Ancak nihai üründe az miktarda da olsa bu yapılar mevcuttur. Mg₃B₂O₆ yapısında ise herhangi bir azalma meydana gelmemiştir. Bu durum, ilk olarak MgO'in çözöndüğünü ve magnezyum borat yapılarının çözömlendirilmesi için nispeten yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Sıcaklığın 40 °C'ye çıkartılması ile yapıda kalan MgO'in de elimine edildiği ve Mg₃B₂O₆ yapısının çözönmeye başladığı görölmüştür; ancak yine de 1 saatlik deney sonunda nihai üründe belirgin bir Mg₃B₂O₆ içeriği olduğu görölmüştür. Şekil 4.34'de göröldüğü gibi sıcaklığın yükseltilmesi ile magnezyum borat yapısı iyice azalmış ve XRD grafiğinde piklerinin kaybolduğu görölmüştür.



Şekil 4.34 : Artan sıcaklık ile (a)MgO, (b)Mg₃B₂O₆ ve (c)Ca₃(BO₃)₂ fazlarındaki (yüz pikleri) değişim[■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □Mg₃B₂O₆, ◇ Ca₃(BO₃)₂].

Çizelge 4.11 : CaWO₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Ürün Miktarı (g)	Ürün İçeriği, ağırlık %		
			Mg	Ca	W
1.30	-	5	12,97	5,50	45,63
1.30.LC1	Orta m Sıc.	2,23	9,98	0,64	72,16
1.30.LC2	40	1,845	5,32	0,76	78,93
1.30.LC3	60	1,570	0,28	0,87	85,27
1.30.LC4	80	1,560	-	0,84	80,58



Şekil 4.35 : Artan sıcaklık ile ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonlarının değişimi.

Kimyasal analiz (AAS) sonuçları da X-ışını faz analizi sonuçlarını destekler niteliktedir. Şekil 4.35 ve Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi sıcaklığın artırılmasıyla ürün içerisindeki Mg içeriği giderek azalmakta ve 80 °C’de tamamen kaybolmaktadır. 60 °C’de Mg içeriği % 1’in altında olmakla beraber 2.85 M HCl asit içeren 1/10 K/S oranına sahip çözelti ile 80 °C’de 1 saat süre ile gerçekleştirilen deneyden elde edilen liç ürününün içerisinde Mg’a rastlanmamıştır. Kimyasal analiz sonuçları, X-ışını analiz sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, MgO yapısının düşük sıcaklıklarda giderildiği göz önüne alınırsa ürün içerisinde artı kalan Mg içeriğinin $Mg_3B_2O_6$ yapısından kaynaklandığı söylenebilir.

XRF analiziyle tespit edilen, nispeten yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerden elde edilen nihai ürünlerdeki tungsten içeriği göz önüne alındığında da MgO, CaO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapılarının tamamına yakınının elimine edildiği söylenebilir. Elde edilen liç ürünlerindeki tungsten içeriği, ticari kalitedeki tungsten borür bileşiklerindeki tungsten oranına oldukça yakındır.

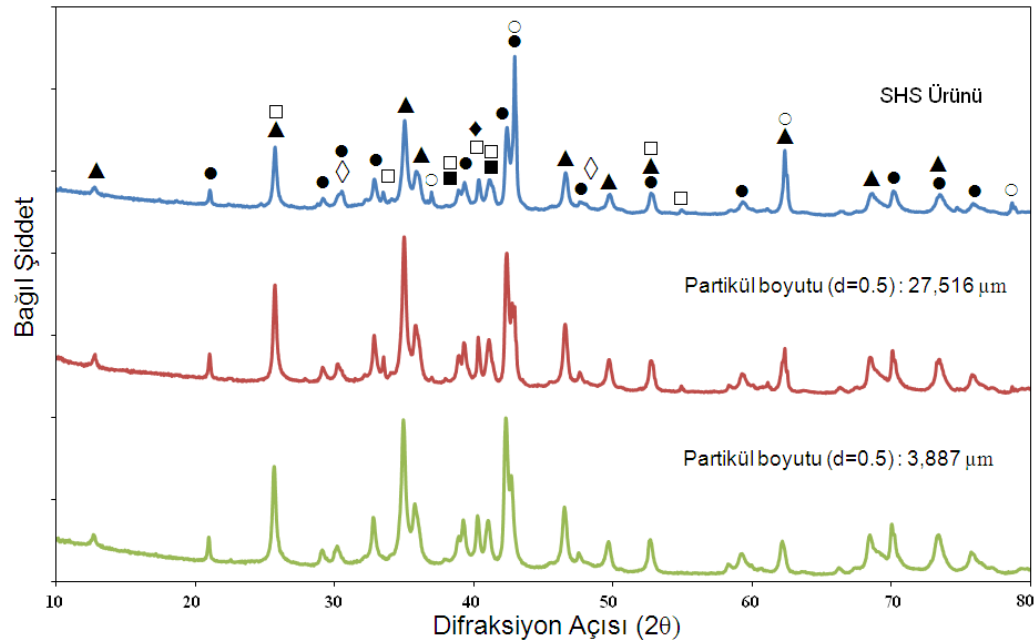
4.2.2.5 Tane boyutunun etkisi

Tane boyutunun çözündürme prosesine olan etkisinin incelendiği deneyler, teorik olarak SHS ürünündeki MgO, CaO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapılarının tamamını çözecek nitelikte olan 1/10 K/S oranına sahip, 3,01 M HCl asit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, deney süreleri 1 saat olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.12’de görülen tozların partikül boyutları,

Malvern™ Mastersizer Laser partikül boyutu analiz cihazı ile tespit edilmiştir. Şekil 4.36’da SHS ve liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.12 : CaWO₄ ve Mg kullanılan SHS ürünlerinin çözömlendirilmesinde tane boyutunun etkisinin incelendiğı deneylerin sonuç verileri.

Deney No	Partikül Boyutu (d=0.5)	Ürün (g)	Deney Sonrası pH	Maksimum Çözelti Sıcaklığı (°C)
1.6.LC3	27,516	2,229	0,48	45,2
1.6.LC4	3,887	1,982	0,46	48

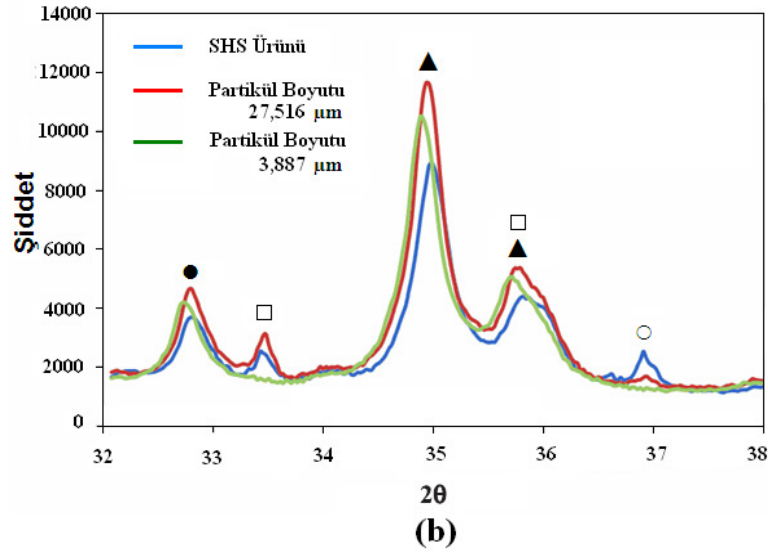
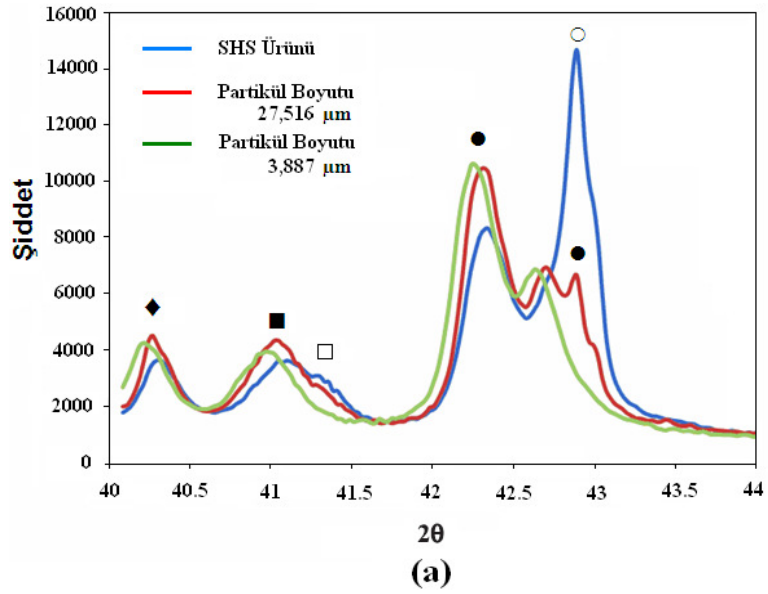


Şekil 4.36 : CaWO₄ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözömlendirmesinde tane boyutunun etkisinin incelendiğı deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (3,01 M HCl, 1/10 K/S, T_{oda}, 60 dk.) [♦ W, ■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □ Mg₃B₂O₆, ◇ Ca₃(BO₃)₂].

Çözömlendirme deneyleri sonucunda, diğetine göre daha kaba partikül boyutuna sahip toz numunenin içeriğindeki MgO ve Mg₃B₂O₆ yapılarının çözönlürlüğünün daha düşük olduğı görölmüştür. Çözömlendirme işlemi sonrası yapılan X-ışını analiziyle, kaba tane boyutuna sahip ürünün içeriğinde önemli oranda MgO yapısı tespit edilmiştir. Ayrıca Mg₃B₂O₆ yapısının çok az çözönlürlük gösterdiği ve boratlı yapıların çok büyük oranda liç ürününde kaldığı görölmüştür. X-ışını analizi sonucu, tane boyutunun düşürölmesiyle MgO ve Mg₃B₂O₆ yapılarının tamamının çözömlendirilebildiğı gözlenmiştir. Şekil 4.37’de verilen, tane boyutunun

azalmasıyla MgO ve Mg₃B₂O₆ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişimin gösterildiği X-ışını analizi sonuçlarında bu durum net bir biçimde görülebilmektedir.

Kaba tane boyutuna sahip numunenin çözünürlüğünün düşük olmasının sebebi; magnezyum ve kalsiyumlu yapılarının bir kısmının, HCl asit çözeltisi içerisinde çözünmeyen tungsten borür bileşikleri içerisinde hapsolması olarak gösterilebilir. Başka bir ifadeyle, asit çözeltisinin MgO ve Mg₃B₂O₆ yapıları ile temas edememesinden dolayı, bu yapılar çözündürme deneyi sonrası liç ürününde kalmışlardır.



Şekil 4.37 : Tane boyutunun azalmasıyla a) MgO ve b) Mg₃B₂O₆ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim [♦ W, ■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □ Mg₃B₂O₆, ◇ Ca₃(BO₃)₂].

4.2.2.6 Optimizasyon Çalışmaları

CaWO₄ kullanılan SHS deneylerinden elde edilen ürünlerin kullanıldığı çözümlendirme deneyleri sonucu, Mg₃B₂O₆ yapısının elimine edilebilmesi için nispeten yüksek sıcaklıkların gerektiği görülmüştür. Bu durum göz önünde bulundurularak sıcaklık 80 °C, K/S oranı da 1/10 alınarak değişik asit konsantrasyonu ve sürelerde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Optimisasyon çalışmalarında, ilk seri deneylerde süre 60 dakika olarak sabit tutulmuş ve asit konsantrasyonunun etkisi üzerinde durulmuştur. Asit konsantrasyonu değerleri teorik oran olan 2,85 M HCl ile bu oranın 1,5 ve 2 katı olan 4,28 M ve 5,7 M olarak alınmıştır. İkinci seri deneylerde asit konsantrasyonu 5,7 M HCl olarak sabit tutulmuş ve 30, 45 ile 60 dakika olarak alınan deney süresinin etkisi incelenmiştir. Optimisyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu kimyasal analiz (AAS) ve XRF analizi ile belirlenen ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W içeriği Çizelge 4.13 ve 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.13 : Asit konsantrasyonu etkisinin ele alındığı optimisasyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W içeriği.

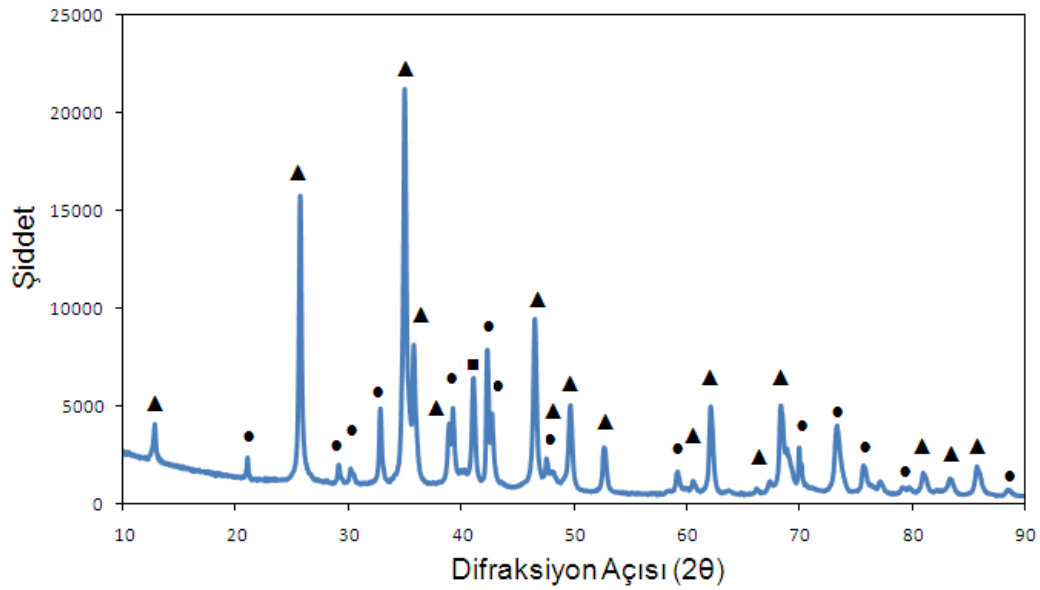
Deney No	Deney Parametreleri				Ürün İçeriği (Ağ. %)		
	Asit Konsantrasyonu (M HCl)	K/S Oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Mg	Ca	W
1.30.LC4	2,85	1/10	80	60	-	0,84	80,58
1.30.LC14	4,28	1/10	80	60	0,82	0,82	85,85
1.30.LC11	5,7	1/10	80	60	-	0,90	89,16

Çizelge 4.14 : Deney süresinin etkisinin ele alındığı optimisasyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu ürünlerin içerisindeki Mg, Ca ve W içeriği.

Deney No	Deney Parametreleri				Ürün İçeriği (Ağ. %)		
	Asit Konsantrasyonu (M HCl)	K/S Oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Mg	Ca	W
1.30.LC8	5,7	1/10	80	30	0,024	0,45	85,84
1.30.LC7	5,7	1/10	80	45	0,018	0,21	86,20
1.30.LC9	5,7	1/10	80	60	0,016	0,20	89,37

Tungsten kaynağı olarak CaWO₄ kullanılan SHS deneyinden elde edilen ürünlerin çözümlendirme deneylerinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde en uygun çözümlendirme parametreleri; 1/10 K/S oranı, 1 saat, 80 °C ve teorik olarak tam

çözünürlük sağlanan asit konsantrasyonun 2 katı olan 5,7 M HCl olarak belirlenmiştir. Şekil 4.38’de bu parametrelere göre yapılan çözündürme deneyinden (1.30.LC11) elde edilen ürünün X-ışını analizi verilmiştir. Çizelge 4.15’de ise XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış ürün bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları verilmiştir. X-ışınları analizi sonucu üründe yalnızca tungsten borür bileşiklerinin (W_2B , WB, W_2B_5) yer aldığı görülmüştür. Şekil 4.39’da ve 4.40’da sırasıyla SHS ve çözündürme ürünlerinin SEM görüntüleri, Çizelge 4.16’da ise SEM-EDS sonuçları verilmiştir. SEM görüntülerinden çözündürme sonrası elde edilen liç ürünü toz boyutunun 1 μm altında olduğu görülmektedir. Çözündürme işleminden önce MgO, $Mg_3B_2O_6$, CaO ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapıları tarafından çevrelenen tungsten borür yapısının, optimum koşullarda gerçekleştirilen çözündürme işleminden sonra tek başına ince taneli, poroz ağ yapısında olduğu görülmektedir. Ayrıca partikül boyutu analizi sonucu optimum çözündürme şartlarında elde edilen liç ürününün tane boyutunun $[d(0.5)]$ 0.210 μm olduğu görülmüştür.



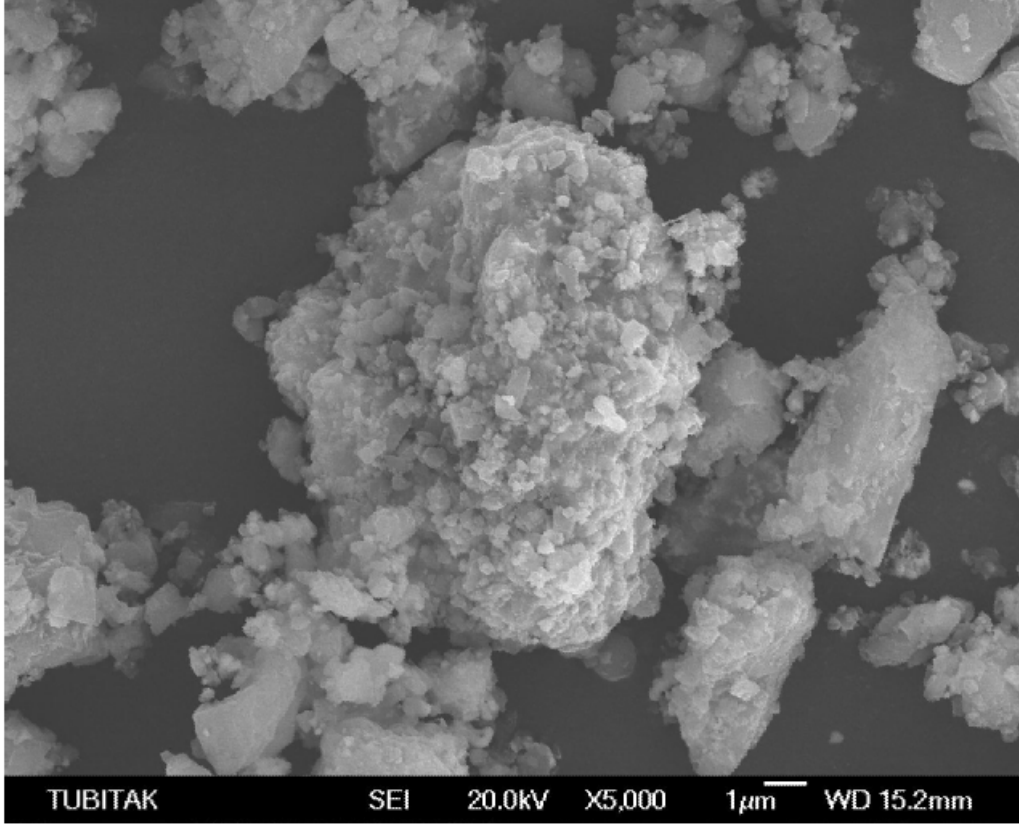
Şekil 4.38 : Belirlenen en uygun parametrelere göre gerçekleştirilen çözündürme deneyi sonucu elde edilen ürünün X-ışınları analizi (5,7 M HCl, 1/10 K/S, 80°C, 60dk) [■ W_2B , ● WB, ▲ W_2B_5].

Çizelge 4.15 : XRD/ Ritvelt yöntemiyle hesaplanmış, optimum koşullarda gerçekleştirilen çözündürme deneyinden elde edilen ürün bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları.

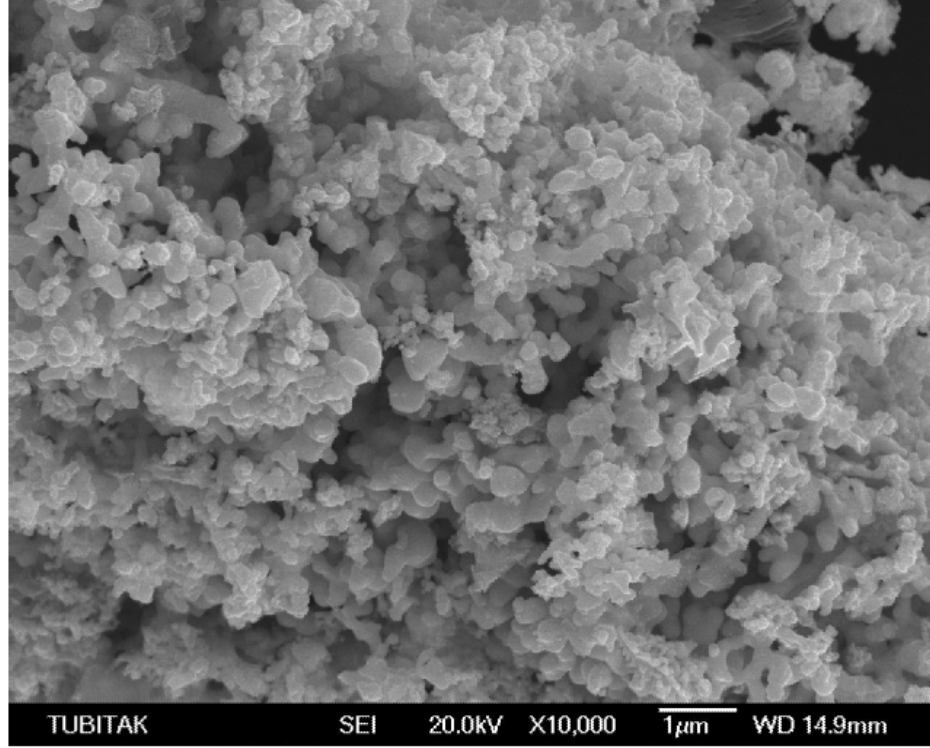
Deney No	Bileşim (Ağ.%)		
	W_2B	WB	W_2B_5
1.30.LC11	0,3	18,2	81,5

Çizelge 4.16 : EDS analizi sonucu belirlenen, SHS ve optimum koşullarda elde edilen liç ürünlerinin içeriği.

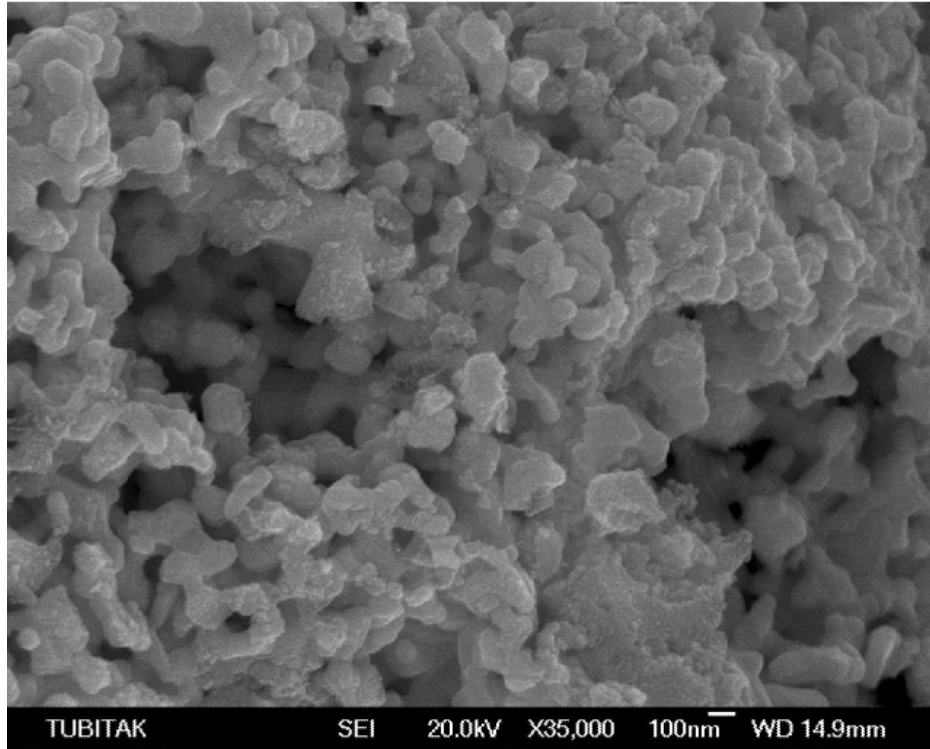
Deney No	Ürün	Ağırlıkça %				
		Mg	Ca	W	B	O
1.30	SHS	25,84	3,77	24,56	3,03	42,8
1.30.LC11	Liç	0,34	0,6	86,72	6,61	5,73



Şekil 4.39 : CaWO_4 ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün SEM görüntüsü [1.30 nolu SHS ürünü (x5000)].



(a)



(b)

Şekil 4.40 :SHS ürünün uygun şartlarda çözömlendirilmesiyle elde edilen liç ürününün SEM görüntöleri a) 1.30.LC11 nolu Liç ürünü (x10000), b) 1.30.LC11 nolu Liç ürünü (x35000).

4.2.3 Hammadde olarak WO₃:Mg:B₂O₃ kullanılan SHS deneyi ürünleri çözümleme sonuçları

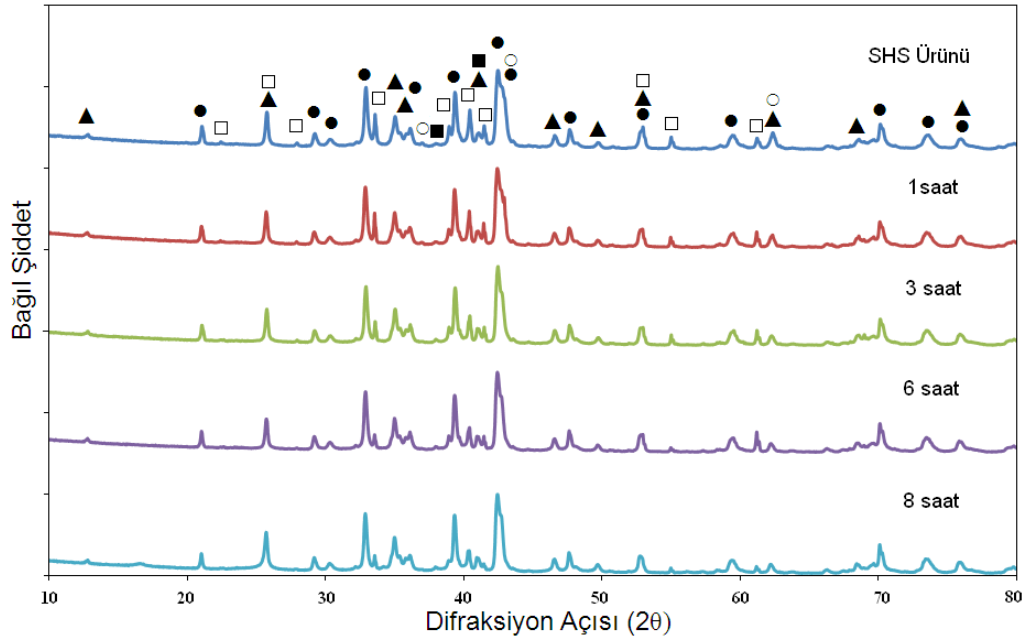
4.2.3.1 Sürenin etkisi

Çözümleme süresinin MgO ve Mg₃B₂O₆ çözünürlüğüne etkisinin incelendiği deneylerde, 1/10 K/S oranı ve 2,89 M asit konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılmıştır. Deneylerin tümü oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş, sıcaklık değişimleri kontak termometreden okunarak kaydedilmiştir. 1, 3, 6 ve 8 saat olmak üzere dört farklı süre değeri alınmıştır. Deney süreleri, numunelerin tamamının çözeltiliye eklenmesiyle başlatılmıştır. Bütün deneylerde 5 dakika içerisinde maksimum sıcaklık değerlerine ulaşılmıştır. Çizelge 4.17’de deneyler sonucu ulaşılan maksimum sıcaklık ve pH değerleri verilmiştir.

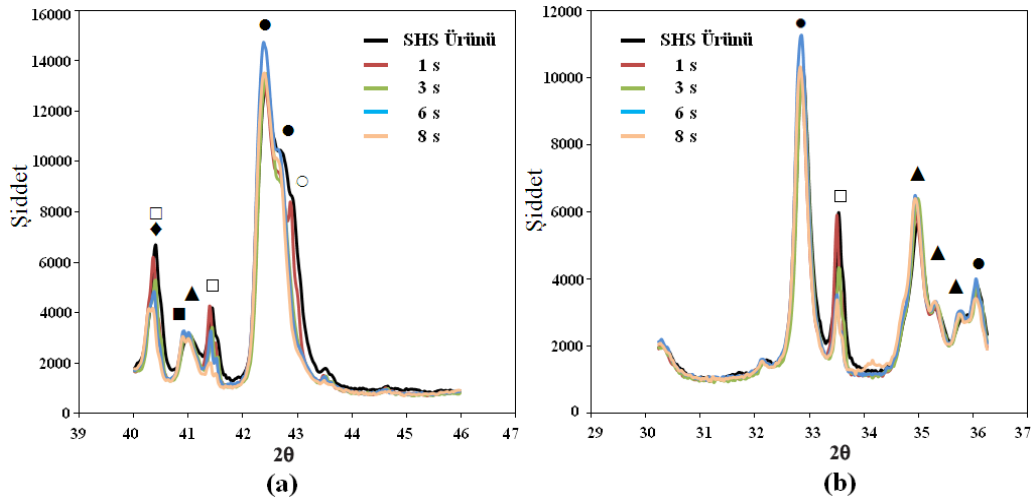
Çizelge 4.17: WO₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözümlemesinde sürenin incelendiği deneylerden elde edilen veriler.

Deney No	Süre (saat)	Ürün (g)	Maksimum Çözelti Sıcaklığı (°C)	Deney Sonrası pH	Çözelti Rengi
1.22.LC1	1	3,284	30,4	0,02	Renksiz
1.22.LC9	3	2,673	27,8	0,56	Renksiz
1.22.LC7	6	2,506	30,5	0,13	Renksiz
1.22.LC10	8	2,302	32,1	0,54	Renksiz

Şekil 4.41’de farklı sürelerde gerçekleştirilen çözümleme deneylerinden elde edilen liç ürünlerinin ve SHS ürünün X-ışını analizi verilmiştir. Şekil 4.42’de ise artan süreyle MgO, Mg₃B₂O₆ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim gösterilmiştir. Sürenin artırılması ile liç ürünlerinde meydana gelen ağırlık değişimi, SHS ve liç ürünleri içerisindeki Mg içeriği ile XRF analiziyle tespit edilen W içeriği ve çözeltiliye geçmeyen Mg konsantrasyonu, Çizelge 4.18’de listelenmiştir. Şekil 4.43’de ise sürenin artırılması ile liç ürünlerindeki Mg ve W içeriğindeki değişim gösterilmiştir.



Şekil 4.41 : WO₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözülendirilmesinde sürenin etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (2,89 M HCl, 1/10 K/S, T_{oda}) [♦ W, ■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □ Mg₃B₂O₆].



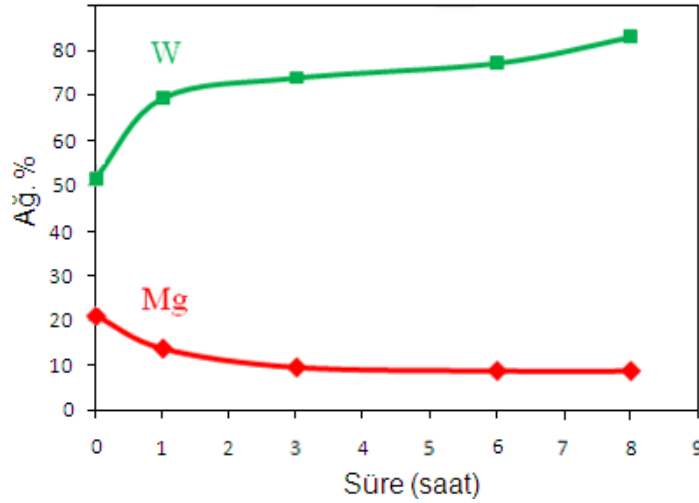
Şekil 4.42 : Artan süre ile a) MgO ve b) Mg₃B₂O₆ fazlarında (yüzlük pikleri) meydana gelen değişim [♦ W, ■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅, ○ MgO, □ Mg₃B₂O₆].

XRD faz analizi sonucu, 1 saatlik çözülendirme deneyinde, MgO'in kısmi bir çözünme gösterdiği, Mg₃B₂O₆ yapısının ise neredeyse tamamının liç ürününde kaldığı görülmüştür. Deney süresinin 3 saate çıkarılmasıyla MgO yapısının neredeyse tamamının çözülendirildiği ve Mg₃B₂O₆'ın de çözünmeye başladığı

gözlenmiştir. Deney süresinin artırılmasıyla $Mg_3B_2O_6$ yapısında çözünürlüğünün de giderek arttığı tespit edilmekle birlikte, 8 saatlik sürenin bile $Mg_3B_2O_6$ yapısının tamamını çözmeye yetmediği belirlenmiştir. Çözelti pH' larının asidik değerlerde olmaları dikkate alınırsa, $Mg_3B_2O_6$ yapısının çözünürlüğünü için çok uzun sürelerin gerektiği söylenebilir.

Çizelge 4.18 : WO_3 ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde sürenin etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünleri içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.

Deney No	Ürün	Ürün Miktarı (g)	Ürün İçerisindeki Mg (g)	Ürün İçerisindeki Mg (ağ.%)	W (ağ.%)
1.22	SHS	5	1,0535	21,07	51,6
1.22.LC1	1 saat	3,284	0,4555	13,87	69,51
1.22.LC9	3 saat	2,673	0,2606	9,75	74,07
1.22.LC7	6 saat	2,506	0,2248	8,97	77,37
1.22.LC10	8 saat	2,302	0,2058	8,94	83,20



Şekil 4.43 : Artan süre ile liç ürünlerindeki W ve Mg içeriğinde meydana gelen değişim.

Kimyasal analizler (AAS) ile tespit edilen, ürünlerin içerisindeki, Mg konsantrasyonlarına bakıldığında ise deney süresinin 1 saatten 3 saate çıkarılması ile 2,89 M asit çözeltisi içerisinde ve oda sıcaklığı şartlarında Mg çözünürlüğünün arttığı söylenebilir. 3 saatlik deney süresinden daha uzun sürelerde Mg çözünürlüğünde kaydadeğer bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, XRF analizi ile tespit edilen ürünlerin içerisindeki W içeriğinin de Mg konsantrasyonunun azalması ile artış gösterdiği görülmüştür. 2,89 M HCl asit içerisinde ve oda sıcaklığında

gerçekleştirilen deneyler sonrası 8 saat sonunda bile ürün içerisinde önemli miktarda Mg içeriğine rastlanmıştır.

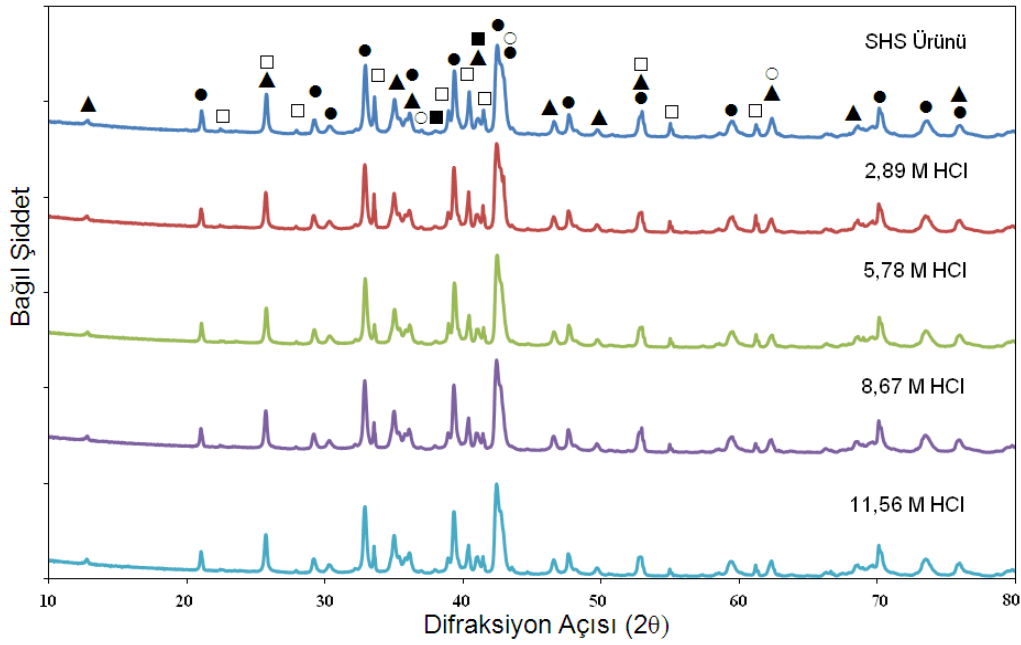
Deneyler sonucu, ilk olarak MgO yapısının çözünmeye başladığı anlaşılmış, 1 saatlik süre sonunda MgO'nun tamamının çözülemediği için $Mg_3B_2O_6$ yapısının tamamıyla üründe kaldığı gözlenmiştir. Sürenin artırılması sonucu MgO'nun tamamının elimine edilmesi ile magnezyum borat yapısı da çözünmeye başlamıştır. Ancak 8 saat sonununda bile üründe hala $Mg_3B_2O_6$ yapısına rastlanmış, bunun sonucunda asit çözeltisi ve sürenin $Mg_3B_2O_6$ çözünürlüğü üzerinde çok büyük etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

4.2.3.2 Asit konsantrasyonunun etkisi

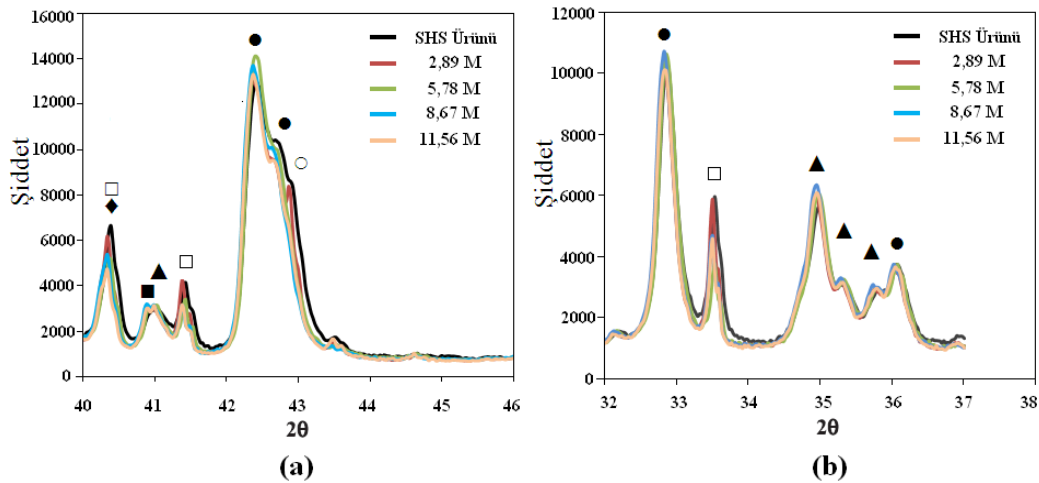
WO_3 kullanılan SHS deneylerinden elde edilen ürünlerin çözümlendirilmesine asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerde, 1/10 K/S oranına sahip 2,89 M, 5,78 M, 8,67 M ve 11,56 M HCl asit içeren çözelti kullanılmıştır. 2,89 M HCl asit içeren çözelti, teorik olarak MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarının tamamını çözebilecek niteliktedir. 5,78 M, 8,67 M ve 11,56 M HCl asit içeren çözelti ise teorik olarak gereken asit miktarının sırasıyla 2, 3 ve 4 katını içermektedir. Tüm deneylere oda sıcaklığında başlanmış ve deney süreleri 1 saat olarak alınmıştır.

Tüm deneylerde beş dakika içerisinde maksimum sıcaklık değerlerine ulaşılmış, beş dakikadan sonra çözelti sıcaklıkları düşmeye başlamıştır. Bu durum, SHS ürününün teorik olarak yaklaşık % 60'ını oluşturan MgO'nun büyük miktarının ilk beş dakika içerisinde çözüldüğünü göstermektedir. Bununla birlikte meydana gelen sıcaklık artışı, gerçekleşen reaksiyonun ekzotermik olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 4.44 ve 4.45'de verilen SHS ve liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları ile MgO ve $Mg_3B_2O_6$ fazlarındaki (yüz pikleri) değişim ile asit konsantrasyonunun çözümlendirmeye olan etkisi görülmektedir.



Şekil 4.44 : WO_3 ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözülmesinde asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analizi sonucu (1/10 K/S, T_{oda} , 60 dk.) [♦ W, ■ W_2B_5 , ● WB, ▲ W_2B_5 , ○ MgO, □ $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$].

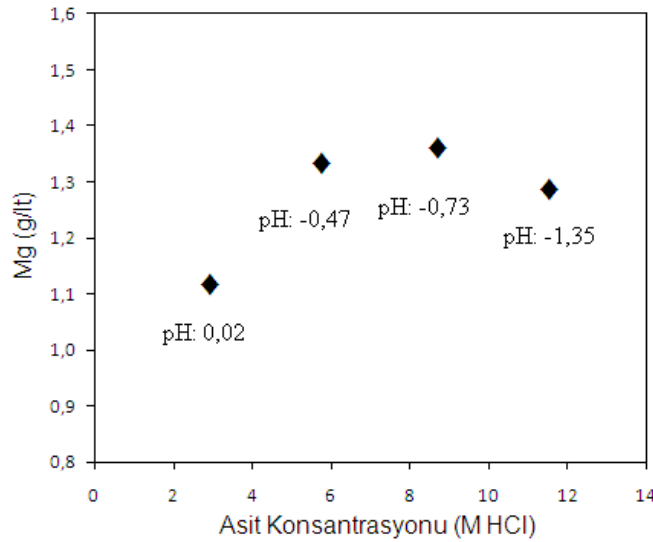


Şekil 4.45 : a) MgO ve b) $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fazlarında (yüz pikleri) meydana gelen değişim [♦ W, ■ W_2B_5 , ● WB, ▲ W_2B_5 , ○ MgO, □ $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$].

X-ışını analizleri sonucu 2,89 M HCl asit çözeltisi ile gerçekleştirilen deneyde, tamamen olmasa da MgO'nun büyük bir kısmının çözündüğü görülmüştür. XRD paterninde görüldüğü gibi $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ piklerinde ise bir değişim görülmemiştir. Asit konsantrasyonunun 2,89 M'den 5,78 M'ye çıkartılmasıyla MgO ve $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ yapılarının çözünürlüğünde artış olduğu görülmüştür. Asit konsantrasyonun, teorik

stokiyometrinin 3 katına çıkartılmasıyla MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarında çözünme meydana gelmiş olsa da, çözünürlük değerleri çok düşüktür. MgO yapısının az, $Mg_3B_2O_6$ 'ın ise büyük bir kısmının üründe kaldığı, çözeltiye geçmediği gözlenmiştir.

Çizelge 4.19'da artan asit konsantrasyonu ile ürün miktarındaki değişim, SHS ve liç ürünlerindeki Mg içeriği ve XRF analizi sonucu tespit edilen tungsten içeriği verilmiştir. Çözümleme sonrası elde edilen ürünlerin içeriğindeki Mg oranları, ürünlerin asit içerisinde çözündürülerek elde edilen çözeltilerin AAS ile analiziyle tespit edilmiştir. Şekil 4.46'da artan asit konsantrasyonu ile çözeltiye geçen Mg konsantrasyonu ve çözelti pH değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.46 : Artan asit konsantrasyonu ile çözeltiye geçen Mg miktarı ve çözelti pH değerleri.

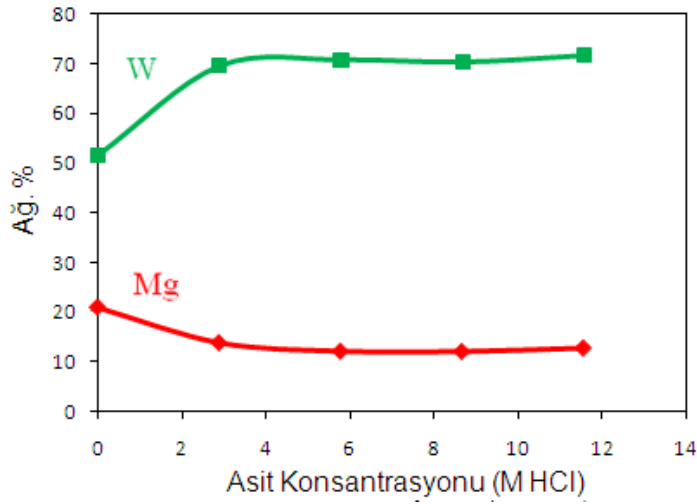
Çizelge 4.19 : WO_3 ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözündürülmesinde asit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin ağırlık değişimleri ve içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.

Deney No	Ürün	Ürün Miktarı (g)	Ürün İçerisindeki Mg (g)	Ürün İçerisindeki Mg (ağ.%)	W (ağ.%)
1.22	SHS	5	1,054	21,07	51,6
1.22.LC1	2,89 M HCl	3,284	0,455	13,87	69,51
1.22.LC2	5,78 M HCl	2,983	0,363	12,16	70,74
1.22.LC3	8,67 M HCl	2,878	0,348	12,09	70,28
1.22.LC8	11,56 M HCl	2,93	0,375	12,8	71,61

AAS ile gerçekleştirilen kimyasal analizler sonucu liç ürünlerindeki Mg içeriğinin yüksek olduğu görülmüştür. Asit konsantrasyonunun 2,89 M'den 5,78 M'ye

çıkartılması Mg çözünürlüğünün artış gösterdiği gözlenmiştir. Çözeltiye geçen Mg oranı (Şekil 4.46) ve liç ürünlerindeki Mg içeriği dikkate alındığında 5,78 M ve 8,67 M HCl'lik asit çözeltilerinin Mg çözünürlüğüne etkisinin farklı olmadığı görülmüştür. 11,56 M HCl asit çözeltisi ile gerçekleştirilen deneyde ise çözünürlük değerleri 5,78 M ve 8,67 M'lik deneylerdekine göre nispeten daha düşük çıkmıştır.

Şekil 4.47'de asit konsantrasyonunun artırılması ile ürünler içerisindeki Mg ve W içeriğindeki değişim gösterilmiştir. XRF analizi ile tespit edilen W içeriği azalan Mg içeriği ile paralel bir artış göstermektedir.



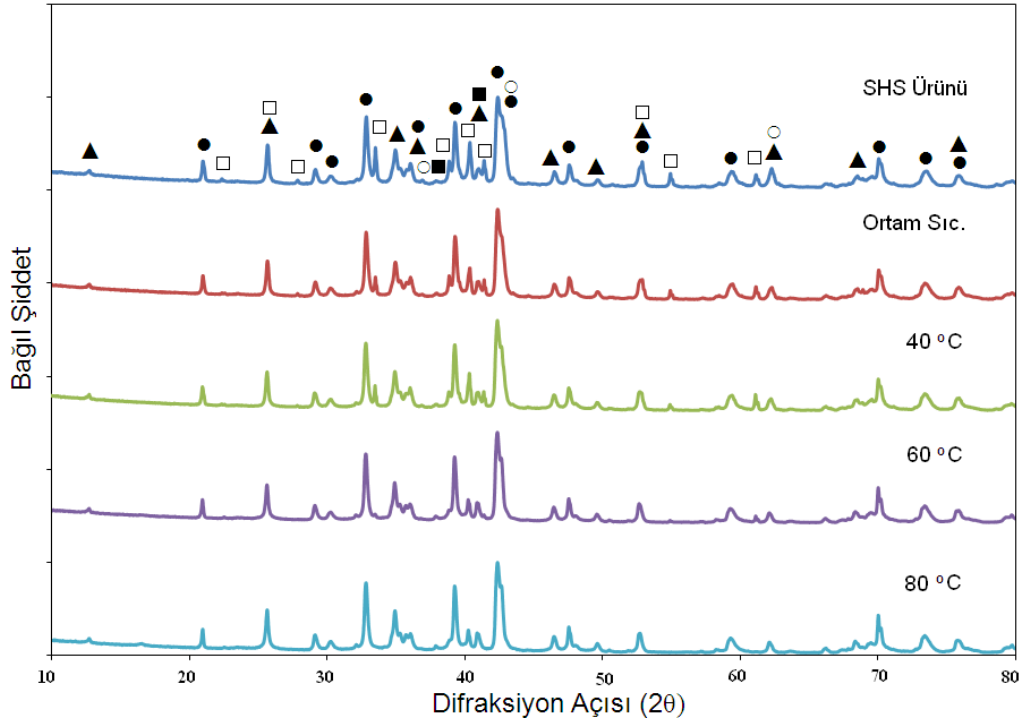
Şekil 4.47 :Asit konsantrasyonunun artırılması ile liç ürünlerindeki W ve Mg içeriğinde meydana gelen değişim.

Deneyler sonucu oda sıcaklığında gerçekleştirilen çözömlendirme işlemi için en uygun asit konsantrasyonu 5,78 M olarak belirlenmiştir. Ayrıca XRF analizi sonucu tespit edilen ürün içerisindeki tungsten oranının teorik orana göre düşük çıkması da üründe hala çözünmeyen yapıların olduğu görüşünü desteklemektedir.

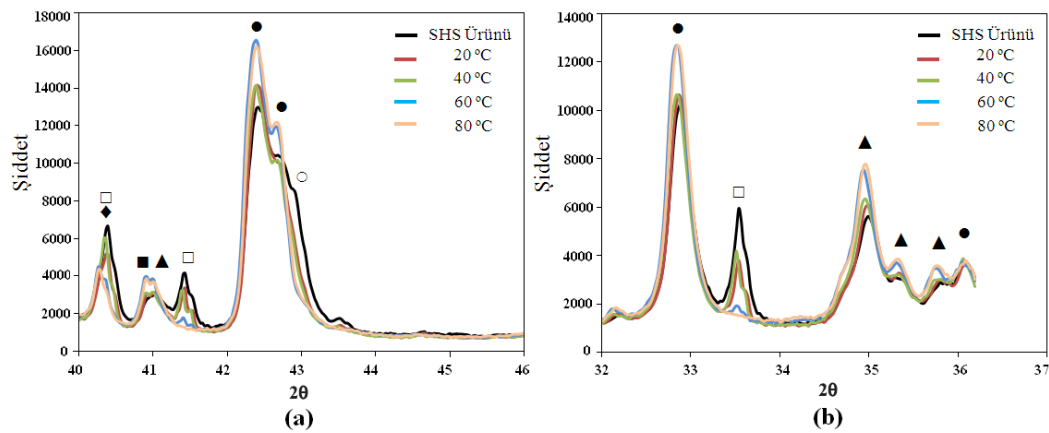
4.2.3.3 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarının çözömlendirilmesi etkisinin incelendiği deneylerde, 1/10 K/S oranına sahip 5,78 M HCl asit çözeltisi kullanılmıştır. Deney süresi 1 saat olarak belirlenirken, sıcaklık değerleri oda sıcaklığı, 40 °C, 60 °C, 80 °C olarak alınmıştır. Maksimum çözelti sıcaklığına ulaşılmasından sonra ısıtıcı yardımıyla istenen sıcaklıklara çıkılmış ve kontak termometre ile bu değerlerde sıcaklık sabitlenmiştir. Deneyler sonucu elde edilen tüm çözeltiler renksiz olup yüksek asidiklik sergilemektedirler. pH değerleri tüm çözeltiler için 0'ın altındadır.

Sıcaklık etkisinin incelendiği çözündürme deneylerinden elde edilen liç ürünleri içeriğindeki değişim, Şekil 4.48 ve 4.49’da verilen X-ışını analizi sonuçlarında görülebilmektedir. X-ışını analizleri sonucu sıcaklığın artırılmasıyla ürün içeriğindeki MgO ve $Mg_3B_2O_6$ oranlarının giderek azaldığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.48 : WO_3 ve Mg kullanılan SHS deneyi ürününün çözündürülmesinde sıcaklığın, MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarının çözünürlüğüne olan etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin X-ışını analiz sonuçları (5,78 M HCl, 1/10 K/S, 60 dk.) [♦ W, ■ W_2B , ● WB, ▲ W_2B_5 , ○ MgO, □ $Mg_3B_2O_6$].



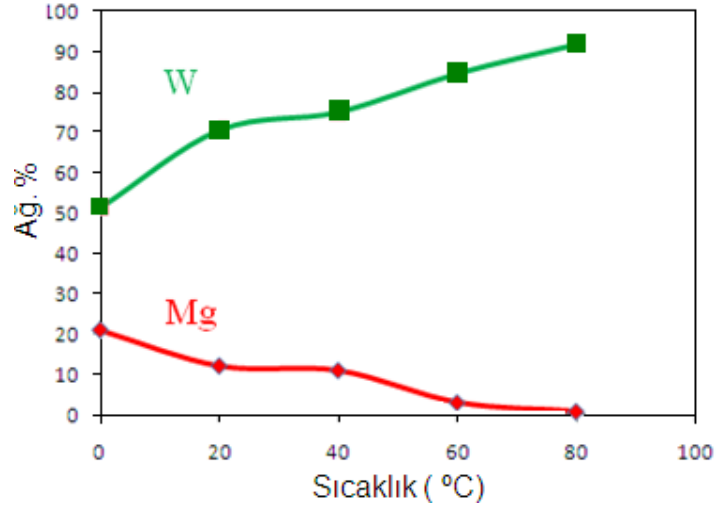
Şekil 4.49: Artan sıcaklık ile a) MgO ve b) $Mg_3B_2O_6$ fazlarında (yüzlük pikleri) meydana gelen değişim [♦ W, ■ W_2B , ● WB, ▲ W_2B_5 , ○ MgO, □ $Mg_3B_2O_6$].

Çizelge 4.20’de artan sıcaklık ile kullanılan SHS ürünün ağırlığında meydana gelen değişim, SHS ve liç ürünlerindeki Mg içerikleri ile XRF ile tespit edilmiş W içeriği ve çözümlendirme sonrası çözeltiye geçmeden liç ürünlerinde kalan Mg konsantrasyonu verilmiştir. Gerçekleştirilen kimyasal analizler (AAS) sonucu sıcaklığın yükseltilmesiyle ürün içeriğindeki Mg içeriğinin düştüğü görülmektedir.

Çizelge 4.20 : WO₃ ve Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirilmesinde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen liç ürünlerinin ağırlık değişimleri ve içerisindeki Mg, Ca ve W konsantrasyonları.

Deney No	Ürün	Ürün Miktarı (g)	Ürün İçerisindeki Mg (g)	Ürün İçerisindeki Mg (ağ.%)	W (ağ.%)
1.22	SHS	5	1,0535	21,07	51,6
1.22.LC2	Ortam sıcaklığı	2,983	0,3627	12,16	70,74
1.22.LC4	40 °C	2,726	0,3004	11,02	75,22
1.22.LC5	60 °C	1,933	0,0588	3,04	84,75
1.22.LC6	80 °C	1,827	0,0153	0,84	91,92

Oda sıcaklığı ve 40 °C’de gerçekleştirilen deneylerde, MgO ve Mg₃B₂O₆ yapılarının çözünürlüklerinin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneyde MgO çözünmeye başlamasıyla gerçekleşen ekzotermik reaksiyonla sıcaklığın artması ve 40 °C’ye yakın değerlere ulaşmasıdır. Her iki deneyde de MgO’nin büyük bir miktarı elimine edilirken, Mg₃B₂O₆ yapısı kayda değer bir çözünürlük göstermemiştir. Sıcaklığın 60 °C’ye yükseltilmesi ile MgO’nin çözünürlüğünün daha da arttığı ve tamamının giderildiği görülmüş, Mg₃B₂O₆ oranında da önemli bir düşüş gözlenmiştir. Ancak 60 °C sıcaklık da Mg₃B₂O₆ yapısının tamamının giderilmesine yetmemiştir. X-ışını analizleri sonucu ürün içerisinde Mg₃B₂O₆ yapısının bulunduğu görülmüştür. 80 °C’de gerçekleştirilen deney sonrası X-ışını analizlerinde ürün içerisinde Mg₃B₂O₆ yapısına rastlanmamıştır. Gerçekleştirilen kimyasal analizler sonucu ise çözeltiye geçmeyen Mg’un ürün içerisindeki oranı % 0,84 olarak tespit edilmiştir. XRF analizi sonucu ise ürün içerisindeki W içeriği, teorik değer civarında olan % 91,92 olarak bulunmuştur. Şekil 4.50’de sıcaklığın artırılması ile ürünlerin içerisindeki Mg ve W içeriğindeki değişim verilmiştir. Şekilde de görüleceği gibi Mg içeriği sıcaklığın yükselmesiyle giderek azalırken, W oranı artış göstermektedir.



Şekil 4.50 : Sıcaklığın artırılması ile liç ürünlerindeki W ve Mg içeriğinde meydana gelen değişim.

Gerçekleştirilen deneyler sonucu sıcaklığın, MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarının elimine edilmesinde önemli bir parametre olduğu görülmüştür.

4.2.3.4 Optimisasyon Çalışmaları

WO_3 kullanılan SHS deneylerinden elde edilen ürünlerin kullanıldığı çözümlendirme deneyleri sonucu, nispeten yüksek sıcaklıkların $Mg_3B_2O_6$ yapısının çözünürlüğü için gerekli olduğu görülmüştür. Buna dayanılarak sıcaklık 80 °C, K/S oranı da 1/10 alınarak değişik asit konsantrasyonu ve sürelerde optimisasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Optimisasyon çalışmalarında, asit konsantrasyonu teorik oranın 2 ve 3 katı olan 5,94 M ve 8,91 M olarak alınırken deney süresi 1 ve 2 saat olarak alınmıştır. Çizelge 4.21 ve 4.22’de optimisyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu kimyasal analiz (AAS) ve XRF analizi ile belirlenen ürünlerin içerisindeki Mg ve W içeriği verilmiştir.

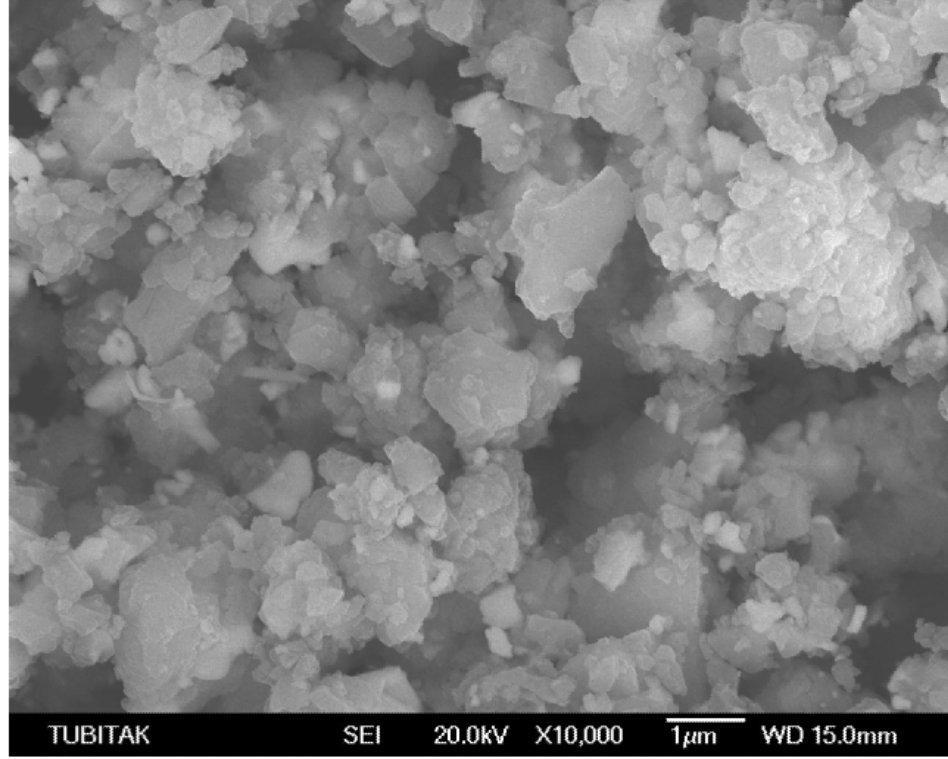
Çizelge 4.21 : Asit konsantrasyonun ele alındığı optimisasyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu ürünlerin içerisindeki Mg ve W içeriği.

Deney No	Parametreler				Ürün İçeriği (Ağ. %)	
	Asit Konsantrasyonu	K/S Oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Mg	W
1.21.LC1	5,94 M HCl	1/10	80	60	0,004	86,54
1.21.LC2	8,91 M HCl	1/10	80	60	0,027	89,64

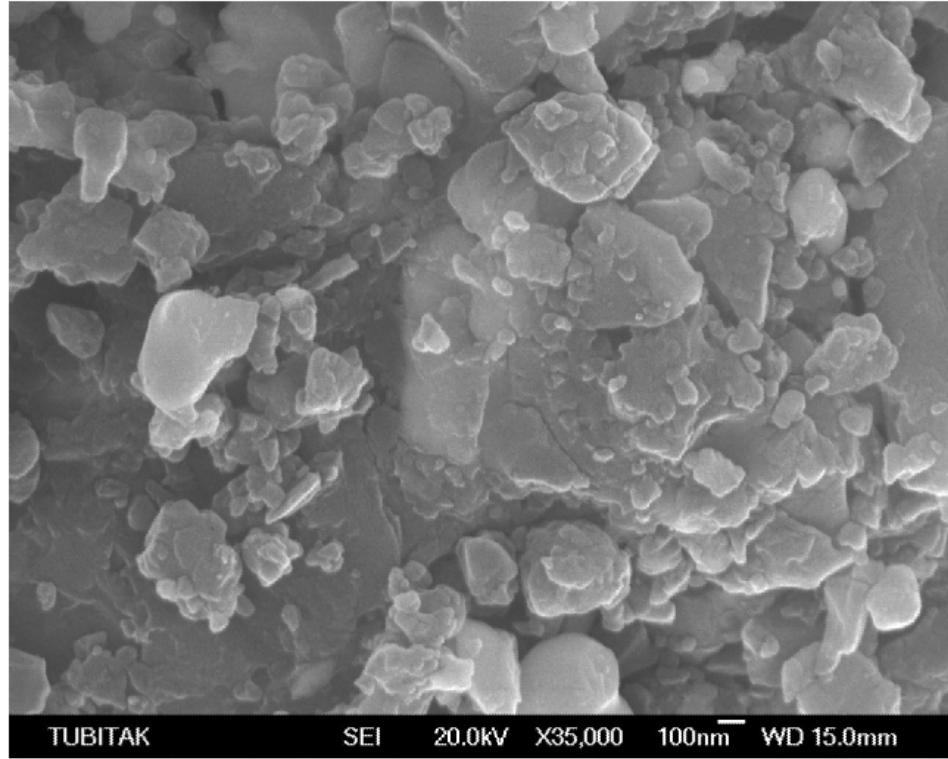
Çizelge 4.22 : Sürenin ele alındığı optimisasyon çalışmalarındaki parametreler ve deneyler sonucu ürünlerin içerisindeki Mg ve W içeriği.

Deney No	Parametreler				Ürün İçeriği (Ağ. %)	
	Asit Konsantrasyonu	K/S Oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Mg	W
1.22.LC6	5,78 M HCl	1/10	80	60	0,054	91,92
1.22.LC11	5,78 M HCl	1/10	80	120	0,025	93,01

En uygun çözündürme şartlarına, 1/10 K/S oranına sahip 5,78 M HCl asit çözeltisi içerisinde 1 saat süre ve 80 °C’de gerçekleştirilen deneyde (1.22.LC6) ulaşılmıştır. Gerçekleştirilen partikül boyutu analizi sonucu, en uygun koşullarda gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen liç ürününün tane boyutunun 0.184 µm (d[0.5]) olduğu görülmüştür. XRD/Rietvelt analizi sonucu ise ürünün ağırlıkça % 60.5 WB, % 33.8 W₂B₅, % 3.0 W₂B ve % 2.8 W içerdiği görülmüştür. Şekil 4.51 ve 4.52’de, SHS ve optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyden (1.22.LC6) elde edilen liç ürünlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde, SHS ürünün tungsten borür yapısının MgO ve Mg₃B₂O₆ yapıları tarafından çevrelediği, çözündürme işleminden sonra ise yan ürünlerin elimine edilmesiyle ince taneli, ağ yapısına sahip yalnızca tungsten borür yapısının kaldığı görülebilmektedir. Ayrıca elde edilen liç ürünün poroz yapıda olduğu görüntülerden anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi nihai ürünün toz boyutu, partikül boyutu analizinde tespit edildiği gibi 1 µm’nin altındadır.

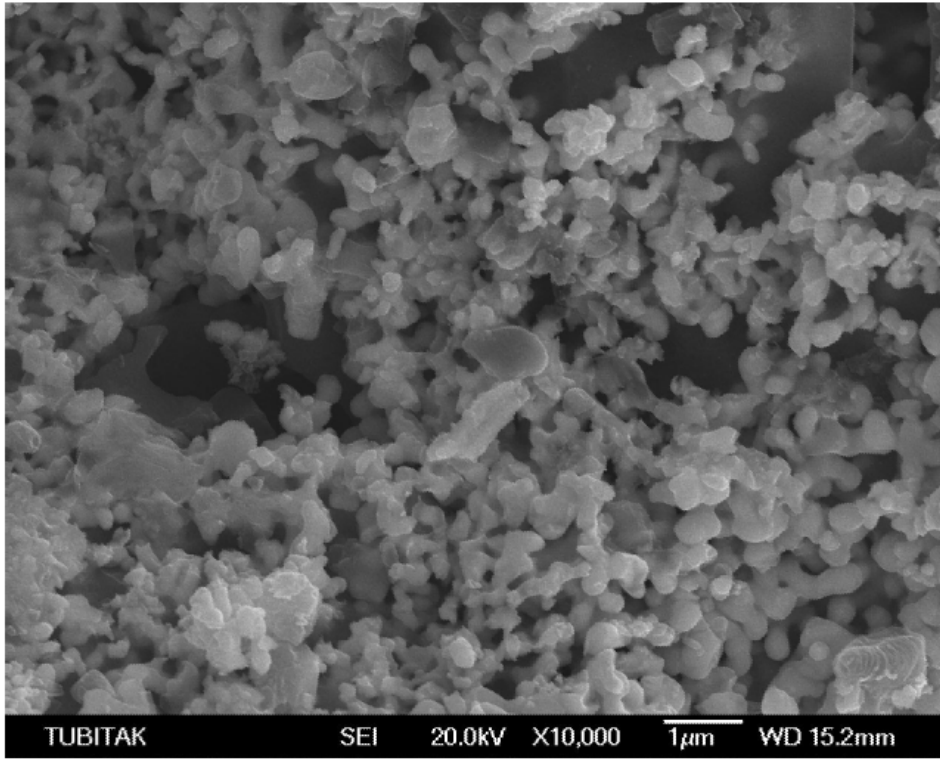


(a)

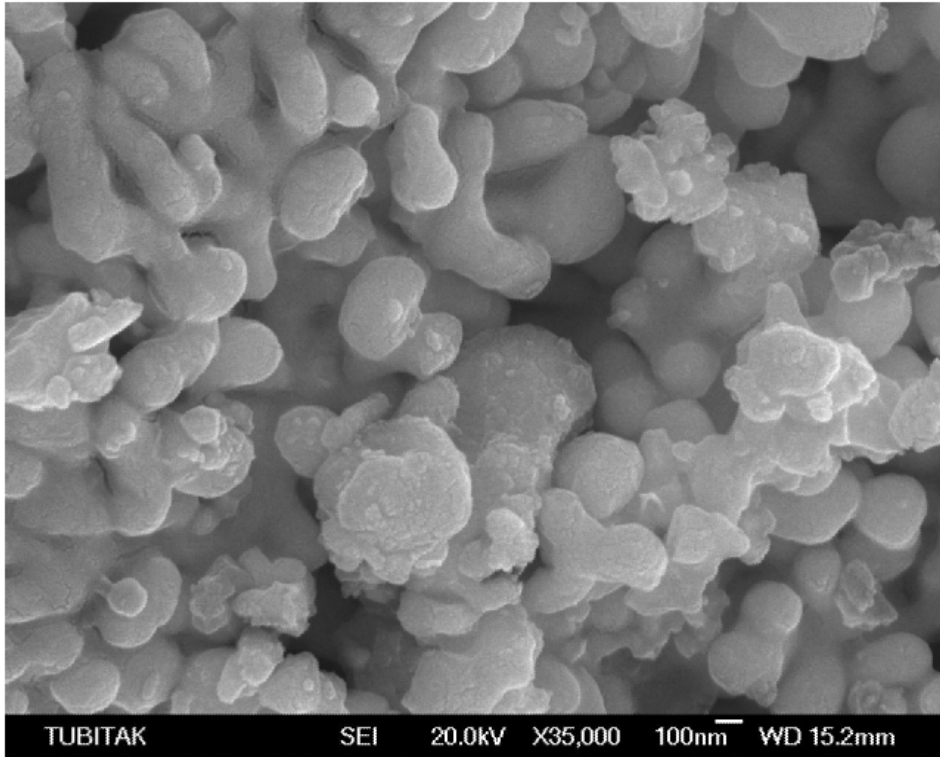


(b)

Şekil 4.51 :1.22 nolu SHS ürününün SEM görüntüleri a) x10000, b) x35000



(a)



(b)

Şekil 4.52 :Optimum koşullarda elde edilen 1.22.LC6 nolu liç ürününün SEM görüntüleri a) x10000 b) x35000.

4.3 Aşamalı SHS ve Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve İrdelemeler

Aşamalı SHS deneylerinde dört farklı deney gerçekleştirilmiş olup, deneylerde CaWO_4 ve WO_3 olmak üzere iki farklı tungsten kaynağı kullanılmış ve B_2O_3 'ün etkisi incelenmiştir.

4.3.1 CaWO_4 kullanılan deneylerin sonuçları ve irdellemeler

Aşamalı SHS deneylerinin ikinci aşamasında, $\text{CaWO}_4:8\text{Mg}:\text{B}_2\text{O}_3$ (1.9 nolu deney) ve $\text{CaWO}_4:8\text{Mg}:2.5\text{B}_2\text{O}_3$ (1.31 nolu deney) hammadde oranlarına sahip karışımlardan elde edilen SHS ürünlerinin çözümlemesiyle elde edilen liç ürünleri kullanılmıştır. $\text{CaWO}_4:8\text{Mg}:0.6\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranına sahip karışımdan elde edilen ürün içerisindeki ana yapılar metalik W ve W_2B yapılarıdır. 2.5 mol B_2O_3 ilavesiyle elde edilen ürün içerisindeki ana yapılar ise WB ve W_2B_5 fazlarıdır ve ürün içerisinde metalik W ve W_2B içeriği çok azdır.

1.9.LC1 nolu deneyden elde edilen liç ürünü, 8 mol Mg ve 1 mol B_2O_3 ile reaksiyona sokulmuş ve reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. 1.31.LC6 nolu deneyden elde edilen liç ürünü ise 8 mol Mg ve 2.5 mol B_2O_3 ile reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon sonucu yüksek konsantrasyonda W_2B_5 içeren ürün elde edilmiştir. Elde edilen ikincil SHS ürünü en uygun koşullar olan 4,06 M HCl asit konsantrasyonu içerisinde 1/10 K/S oranında 80 °C'de 1 saat süre ile çözümleme işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.23'de ikincil SHS deneylerinde kullanılan hammadde mol oranları ve ağırlıkları ile elde edilen ürün miktarı verilmiştir.

Çizelge 4.23 : İkincil SHS deneylerine kullanılan hammadde mol oranları ve ağırlıkları ile elde edilen ürün miktarı(CaWO_4 kullanılan deneyler).

Deney No	$\text{W}_x\text{B}_y:\text{Mg}:\text{B}_2\text{O}_3$ (mol:mol:mol)	Ağırlık (g)				
		W_xB_y	Mg	B_2O_3	Giren	Ürün
1.9.LC1-D	1:8:1	8,48	8,47	3,05	20	-
1.31.LC1-D	1:8:2.5	10,68	4,92	4,4	20	18,7

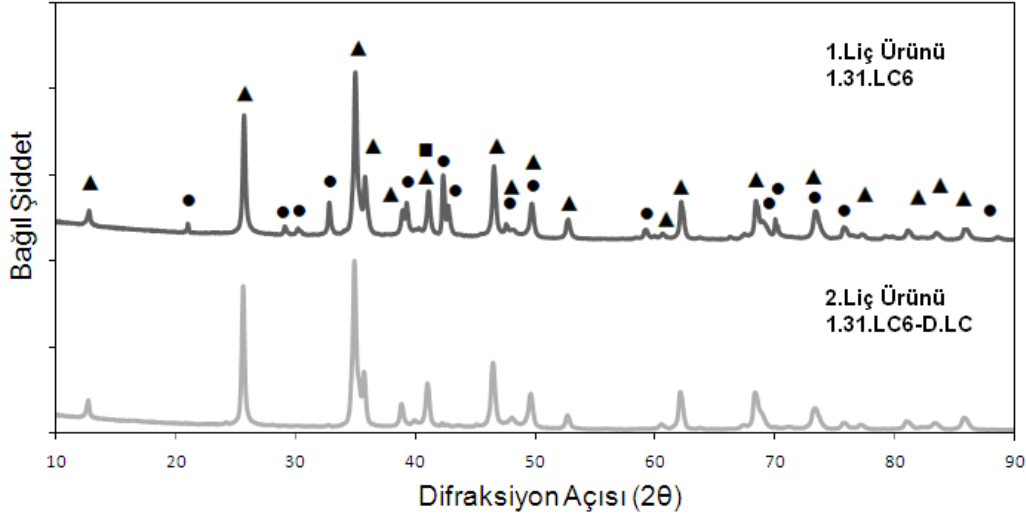
Şekil 4.53'de ilk ve ikinci nihai ürünlere ait X-ışını analizleri, Çizelge 4.24 ve 4.25'de ise XRD/Rietvelt Analizi ile belirlenen birinci ve ikinci aşama SHS ve liç ürünlerinin tahmini bileşim yüzdeleri ile XRF analiziyle tespit edilen ürünlerdeki toplam W ağırlık yüzdesi verilmiştir.

Çizelge 4.24 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış CaWO_4 kullanılan birinci aşama SHS ve çözümlendirme deney ürünleri bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları ve ürünlerdeki toplam W'in ağırlıkça yüzdesi.

Deney No	Ürün	Bileşim, Ağ.%							Ağ.%
		W	W ₂ B	WB	W ₂ B ₅	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	Ca ₃ (BO ₃) ₂	W
1.31	1.SHS	0,2	0,1	4,3	24,4	39,3	29,7	1,4	46,08
1.31.LC6	1.Liç	0,6	0,4	18,8	80,2	-	-	-	89,54

Çizelge 4.25 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış CaWO_4 kullanılan ikinci aşama SHS ve çözümlendirme deney ürünleri bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları ve ürünlerdeki toplam W'in ağırlıkça yüzdesi.

Deney No	Ürün	Bileşim, Ağ.%					Ağ.%
		WB	W_2B_5	MgO	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$	W	
1.31.LC6-D	2.SHS	0,4	44,2	33,9	1,4		67,89
1.31.LC6-D.LC	2.Liç	0,7	99,3	-	-		85,07



Şekil 4.53: CaWO_4 kullanılan aşamalı SHS deneyi ve ardından çözümlendirme işlemiyle elde edilen nihai ürünlerin X-ışını analiz sonuçları [■ W_2B , ● WB, ▲ W_2B_5].

Gerçekleştirilen ilk SHS deneyi ve ardından çözümlendirme işleminden sonra ilk liç ürününün WB ve W_2B_5 ana fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca ürün içerisinde az miktarda W metali ve W_2B fazına da rastlanmıştır. Elde edilen bu ürünün tekrardan reaksiyona tabi tutulmasıyla WB içeriği düşüş gösterirken W_2B_5 konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. W ve W_2B yapısı ise tamamen kaybolmuştur. Ardından gerçekleştirilen çözümlendirme deneyiyle elde edilen ikinci liç ürününün XRD/Rietvelt analizi sonucu, ürünlerdeki W_2B_5 oranının % 99,3 gibi çok yüksek bir değer olduğu görülmüştür. XRF analizleri sonucu ise nihai ürün W

içeriğinin, teorik W_2B_5 içerisindeki W içeriğine (ağ. % 91,89) oldukça yakın olduğu görülmüştür.

4.3.2 WO_3 kullanılan deneylerin sonuçları ve irdelemeler

WO_3 kullanılan aşamalı SHS deneylerinin ikinci aşamasında, $WO_3:8Mg:B_2O_3$ (1.18 nolu deney) ve $WO_3:8Mg:3B_2O_3$ (1.20 nolu deney) hammadde oranlarına sahip karışımlardan elde edilen SHS ürünlerinin çözündürülmesiyle elde edilen liç ürünleri kullanılmıştır. $WO_3:8Mg:B_2O_3$ mol oranına sahip karışımdan elde edilen ürün içerisindeki ana yapılar metalik W ve W_2B yapılarıdır. $WO_3:8Mg:3B_2O_3$ mol oranına sahip karışımdan elde edilen ürün içerisindeki ana yapılar ise W_2B_5 , WB ve W_2B fazlarıdır. Ayrıca ürün içerisinde metalik tungsten de bulunmaktadır.

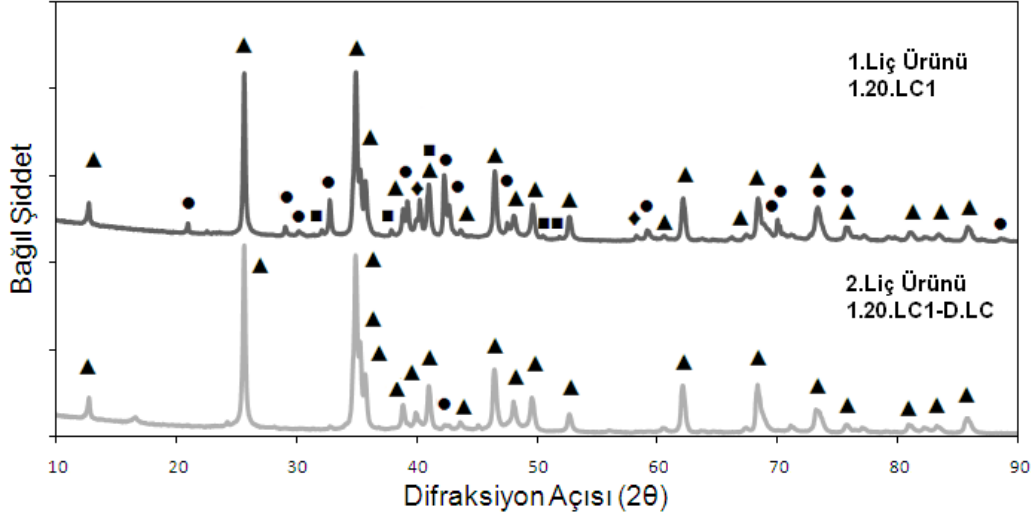
1.18.LC1 nolu deneyden elde edilen liç ürünü, 8 mol Mg ve 1 mol B_2O_3 ile reaksiyona sokulmuş ve reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. 1.20.LC1 nolu deneyden elde edilen liç ürünü ise 8 mol Mg ve 3 mol B_2O_3 ile reaksiyona sokulmuş ve reaksiyon sonucu yüksek konsantrasyonda W_2B_5 içeren ürün elde edilmiştir. Elde edilen ikincil SHS ürünü 3,86 M HCl asit konsantrasyonu içerisinde 1/10 K/S oranında 80 °C’de 1 saat süre ile çözündürme işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.26’da ikincil SHS deneylerinde kullanılan hammadde mol oranları ve ağırlıkları ile elde edilen ürün miktarı verilmiştir.

Çizelge 4.26 : İkincil SHS deneylerine kullanılan hammadde mol oranları ve ağırlıkları ile elde edilen ürün miktarı(WO_3 kullanılan deneyler).

Deney No	$W_xB_y:Mg:B_2O_3$ (mol:mol:mol)	Ağırlık (g)				
		W_xB_y	Mg	B_2O_3	Giren	Ürün
1.18.LC1-D	1:8:1	11,79	6,05	2,17	20	-
1.20.LC1-D	1:8:3	7,67	3,54	3,8	15	13,4

İlk ve ikinci nihai ürünlere ait X-ışını analizleri Şekil 4.54’de verilmiştir. Çizelge 4.27 ve 4.28’de ise XRD/Ritvelt Analizi ile tespit edilen birinci ve ikinci aşama SHS ve liç ürünlerinin tahmini bileşim yüzdeleri ve XRF analizi ile belirlenen ürünlerdeki toplam W içeriği listelenmiştir.



Şekil 4.54 : WO₃ kullanılan aşamalı SHS deneyi ve ardından çözömlendirme işlemiyle elde edilen nihai ürünlerin X-ışını analiz sonuçları [■ W₂B, ● WB, ▲ W₂B₅].

Çizelge 4.27 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış WO₃ kullanılan birinci aşama SHS ve çözömlendirme deney ürünleri bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları ve ürünlerdeki toplam W'in ağırlıkça yüzdesi.

Deney No	Ürün	Bileşim, Ağ.%						Ağ.%
		W	W ₂ B	WB	W ₂ B ₅	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	W
1.20	1.SHs	0,4	1,3	4,8	15,8	16,7	61,2	53,6
1.20.LC1	1.Liç	2,9	8,4	16,1	72,6	-	-	90,17

Çizelge 4.28 : XRD/Rietvelt yöntemi ile hesaplanmış WO₃ kullanılan ikinci aşama SHS ve çözömlendirme deney ürünleri bileşenlerinin tahmini % ağırlıkları ve ürünlerdeki toplam W'in ağırlıkça yüzdesi.

Deney No	Ürün	Bileşim, Ağ.%				Ağ.%
		WB	W ₂ B ₅	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	W
1.20.LC1-D	2.SHs	0,7	42,8	57,2	-	64,76
1.20.LC1-D.LC	2.Liç	1,6	98,4	-	-	92,38

Aşamalı SHS deneyi sonucu, tahmini olarak olarak % 72,6 W₂B₅ içeriğine sahip ürünün tekrardan reaksiyonu sonucunda W₂B₅ oranı yaklaşık % 98 oranlarına ulaşmıştır. Bununla birlikte ilk ürününde yer alan W metalinin tamamının bor oksit ile reaksiyona girdiği görülmüştür. B₂O₃ ile reaksiyona girmeleriyle diğer tungsten borür bileşikler de (W₂B ve WB) büyük oranda azalmıştır. Gerçekleştirilen XRF analizleriyle, nihai ürün içerisinde yer alan toplam W miktarının, teorik W₂B₅ bileşiği içerisindeki W oranına bir hayli yakın olduğu görülmüştür (W₂B₅ içerisindeki teorik W içeriği ağ. % 91,89'dur).

5. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile tungsten borür tozunun üretim koşulları araştırılmıştır. SHS, çözümlendirme ve ürün geliştirme deneyleri olmak üzere üç aşamadan oluşan deneyler sonucu, yüksek safiyette, ince toz boyutuna sahip olan tungsten borür tozlarının SHS yöntemiyle başarıyla üretilbildiği görülmüştür.

2. SHS deneylerinde, tungsten kaynağı olarak CaWO_4 veya WO_3 , redükleyici hammadde kaynağı olarak Al ya da Mg, bor kaynağı olarak H_3BO_3 'ün kalsinasyonu ile elde edilen ise B_2O_3 kullanılmıştır. Redükleyici olarak Al kullanılan deneylerde tungsten kaynağı olarak sadece CaWO_4 , Mg kullanılan SHS deneylerinde ise CaWO_4 ile birlikte WO_3 de kullanılmıştır. Mg kullanılan deneylerde MgO pota, Al kullanılan deneylerde şamot pota kullanılmış olup tüm deneyler Argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir

3. SHS deneyleri öncesi uygun deney koşullarının belirlenmesi amacıyla FactSage 5.5 programı ile termodinamiksel simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Redükleyici hammadde olarak Al kullanıldığı, SHS ve eş zamanlı yanma sentezi olmak üzere iki deney gerçekleştirilmiş, hammadde mol oranları ($\text{CaWO}_4\text{:Al:B}_2\text{O}_3$) termodinamik simülasyon sonucu 1:3:1 olarak belirlenmiştir. Redükleyici olarak Mg'un seçildiği SHS deneylerinin tümünde, FactSage 5.5 programıyla gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalar dikkate alınarak CaWO_4 veya WO_3 ve Mg mol oranları sabit tutulmuş ve değişen B_2O_3 oranının SHS ürününe olan etkisi incelenmiştir. Hammadde mol oranları ($\text{CaWO}_4/\text{WO}_3\text{:Mg:B}_2\text{O}_3$), 1:8:(0.6-3) olarak belirlenmiştir.

4. X-ışını analizi sonucu Al kullanılan SHS deneyinden elde edilen ürünün içerisinde yer alan ana yapılar W_2B_5 , WB ve W metalidir. Diğer yapılar ise CaAl_4O_7 , $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ ve CaB_6 fazlarıdır. Eş zamanlı yanma sentezi ürünü ise yüksek miktarda reaksiyona girmeyen W metali ve nispeten daha az miktarda W_2B içermektedir. Bu durum SHS deneyinde redüklenen borun tungsten ile daha iyi

reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ürünlerde yer alan W metali bor kaynağı olarak kullanılan B_2O_3 'ün tungsten borür eldesi için yeterli olmadığını göstermektedir.

5. Gerçekleştirilen Mg'lu SHS deneyleri sonucu, kullanılan her iki tungsten kaynağı için de geçerli olmak üzere, en uygun deney koşullarına 3 mol B_2O_3 ilavesi yapıldığında ulaşılmıştır. B_2O_3 ilavesinin artırılması ile tungsten borür bileşikleri içerisindeki bor içeriğinin arttığı görülmüştür. Başka bir ifadeyle artan B_2O_3 ilavesiyle ürün içerisindeki W_2B_5 oranı artış göstermektedir. SHS ürünleri içerisinde yer alan yapılar genel olarak W, WB, W_2B , W_2B_5 , MgO ve $Mg_3B_2O_6$ fazlarıdır. $CaWO_4$ kullanılan deneylerden elde edilen SHS ürünleri içerisinde ayrıca CaO ve $Ca_3(BO_3)_2$ yapıları bulunmaktadır. Bununla birlikte gerçekleştirilen analizler sonucu (XRD, XRF, AAS) şelit mineralinde bulunan az miktardaki Mo'nun bor ile redüklenerek molibden borür bileşikleri oluşturduğu tespit edilmiştir. Elde edilen ürünlerin tamamı siyah renkte, gözenekli ve sert bir yapıya sahiptir.

8. Çözündürme deneyleri, elde edilen tüm yanma sentezi ürünleri için % 37'lik HCl asit içerisinde gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ilk denemeler sonucu, Al_2O_3 içeren SHS ürününün çözündürülmesinin zorluğundan dolayı redükleyici olarak Al kullanılmasından vazgeçilmiştir. Redükleyici olarak Mg ve tungsten kaynağı olarak $CaWO_4$ ve WO_3 kullanılan deneylerden elde edilen ürünlerin çözündürülmesinde sıcaklık, süre ve asit konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Toz boyutunun ve katı/sıvı oranının etkisi $CaWO_4$ kullanılan deneylerde ayrıca irdelenmiştir. Çözündürme deneylerinde kullanılan farklı asit konsantrasyonlarının çözündürme işlemi üzerinde çok büyük etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca farklı katı/sıvı oranlarının çözündürme üzerine etkisinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve süre ise çözündürmeye etki eden önemli parametreler olarak görülmüştür. Ayrıca tane boyutunun azalmasıyla ürün içerisindeki safsızlıkların daha iyi çözünürlük gösterdiği gözlenmiştir.

9. Çözündürme deneylerinde, SHS ürünü tozun asit çözeltisine ilave edilmesiyle ilk beş dakika içerisinde maksimum sıcaklığa ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu ani sıcaklık artışı, gerçekleşen reaksiyonların ekzotermik olduğunu ve ürün içerisindeki MgO yapısının hızlı bir şekilde reaksiyona girdiğini göstermiştir. Çözündürme deneyleri sonucu $Mg_3B_2O_6$ yapısının tamamının çözündürülebilmesi için nispeten yüksek sıcaklıkların gerektiği görülmüştür. Diğer fazlara göre ürün içerisinde

konsantrasyonu az olan CaO ve $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ yapılarının kolayca çözüldüğü gözlenmiştir.

10. Deneyler sonrası en uygun çözümlendirme işlemi; 1/10 K/S oranında 1 saat sürede ve $80\text{ }^\circ\text{C}$ çözelti sıcaklığında CaWO_4 kullanılan deney ürünleri için teorik oranın 2 katı olan 5,7 M ve WO_3 için 5,78 M HCl asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En uygun koşullara göre yapılan çözümlendirme işlemi sonucu nihai ürünlerin tane boyutunun $1\text{ }\mu\text{m}$ 'nin altında olduğu görülmüştür. CaWO_4 kullanılan deneylerden elde edilen en uygun nihai ürün (3 mol B_2O_3 ilavesinde elde edilen ürün), ağırlıkça % 13,44 WB ve % 86,56 W_2B_5 içermektedir. Tungsten kaynağı olarak WO_3 kullanılan deneylerden elde edilen nihai ürünün (3 mol B_2O_3 ilavesiyle elde edilen ürün) içeriği ise ağırlıkça % 14,45 WB ve % 85,55 W_2B_5 şeklindedir.

11. Aşamalı SHS ve hemen ardından yapılan çözümlendirme deneyleriyle ürün safiyetinin artırılması, reaksiyona girmeyen tungstenin borürlenmesinin sağlanması ve W_2B_5 içeriğinin artırılması amaçlanmıştır. Aşamalı SHS deneyleri, CaWO_4 ve WO_3 hammaddelerinin kullanıldığı deneylerden elde edilen ürünler için ayrı ayrı incelenmiştir. Optimum koşullara göre gerçekleştirilen çözümlendirme deneyleri sonucu, ana fazları W metali ve WB ya da sadece W_2B_5 olan liç ürünleri seçilip belirli oranlarda B_2O_3 ve Mg tozu ile tekrardan reaksiyona sokulmuş, B_2O_3 'ün düşük tutulduğu deneylerde reaksiyon gerçekleşmemiştir. Reaksiyonların gerçekleştiği deneylerde 1. Liç ürünlerinde arta kalan W metali bor ile redüklenmekte ve tungsten borür bileşiklerinin bor içeriği artmaktadır. İkincil SHS ürünlerinin çözümlendirilme işlemi de aynı şekilde, 10. maddede belirtilen optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, WO_3 ve CaWO_4 kullanılan deneyler için sırasıyla % 98,4 ve % 99,3 olmak üzere yüksek safiyette W_2B_5 ürünü elde edilmiştir. Ürünlerin içerisindeki geri kalan yapı ise WB'dir.

KAYNAKLAR

- [1] Usta, M., Ozbek, I., Ipek, M., Bindal, C. and Ucisik, A.H., 2005. The characterization of borided pure tungsten, *Surface & Coatings Technology*, **194**, 330– 334.
- [2] Stadler, S., Winarski, R.P., MacLaren, J.M., Ederer, D.L., vanEk, J., Moewes, A., Grush, M.M., Callcott, T.A. and Perera, R.C.C., 2000. Electronic structures of the tungsten borides WB, W₂B and W₂B₅, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **110–111**, 75-86.
- [3] Khor, K.A., Yu, L.G. and Sundararajan, G., 2005. Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding, *Thin Solid Films*, **478**, 232– 237.
- [4] Stubicar, M., Tonejc, A. and Stubicar, N., 1995. X-Ray diffraction study of W–B elemental powder mixtures after high–energy ball–milling, *Fizika A*, **4**, 65-72.
- [5] Duschaneck, H. and Rogl, P., 1995. Critical assessment and thermodynamic calculation of the binary system boron-tungsten (B-W), *Journal of Phase Equilibria*, Vol. **16**, No.2, 150-161.
- [6] Lassner, E. and Schubert, W.D., 1999. Tungsten and nonmetals, *Tungsten-Properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds*, pp. 138, Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [7] Url-1 <<http://www.alfa-chemcat.com>>, 22.01.2007.
- [8] Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu DPT: 2629 - ÖİK: 640, 18-28.
- [9] Lyday, P.A., 2007. Boron, in *Mineral Commodity Summaries*, pp.34-35 United States Government Printing Office, Washington, A.B.D.
- [10] Yücel, O. and Özçelebi, M.A., 2000. Reduction Smelting of Bursa-Uludağ Tungsten Concentrates by Aluminothermic Process, *Scandinavian J. of Metallurgy*, Vol. **29**, 3, 108-113.
- [11] Gürmen, S., Timur, S., Arslan, C. and Duman, I., 2002. Production of pure tungsten oxide from scheelite concentrates, *Scandinavian J. of Metallurgy*, Vol. **31**, 3, 221-228.
- [12] Habashi, F., 1997, Boron, in *Handbook of extractive metallurgy*, Vol. **4**, pp. 1985-2028, Wiley-VCH, New York.

- [13] **Ellis J.L. and Goetzel, C.G.**, 1990. Cermets, in *ASM Metals Handbook*, Vol. 2, pp.2689, The Materials Information Company, A.B.D.
- [14] **Usta, M., Özbek, İ., Bindal, C., Ucisik, A.H., Ingole, S. and Liang, H.**, 2006. A comparative study of borided pure niobium, tungsten and chromium, *Vakum*, **80**, 1321-1325.
- [15] **Khanra, A.K., Pathak, L.C. and Godkhindi, M.M.**, 2007. Double SHS of ZrB₂ powder, *Journal of Materials Processing Technology*, in press.
- [16] **Demircan, U., Derin, B., and Yücel, O.**, 2007. Effect of HCl concentration on TiB₂ separation from a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) product, *Materials Research Bulletin*, **42**, 312-318.
- [17] **Portnoi, K.I., Romashov, V.M., Levinskii, Yu.V. and Romanovich, I.V.**, 1967, Phase diagram of the system tungsten-boron, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No.5 (53), 75-80.
- [18] **Chai, K. and Nan C.**, 2000. The influence of W₂B₅ addition on microstructure and thermoelectric properties of B₄C ceramic, *Ceramic International* **26**, 523-527.
- [19] **Wen, G., Lv, Y. and Lei, T.Q.**, 2006. Reaction-formed W₂B₅/C composites with high performance, *Carbon*, **44**, 1005–1012.
- [20] **Wen, G., Lv, Y. and Lei, T.Q.**, 2006. Friction and wear behavior of C-based composites in situ reinforced with W₂B₅, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 3477–3486.
- [21] **Url-2 Amperit® Technical Brochure**, <www.hcstarck.com>, 13.04.2008.
- [22] **Itoh, H., Matsudaira, T., Naka, S., Hamamoto, H. and Obayashi, M.**, 1987. Formation process of tungsten borides by solid state reaction between tungsten and amorphous boron, *Journal of Materials Science*, **22**, 2811-2815.
- [23] **Nikolenko, S.V. and Gostischev, V.V.**, 1997. Tungsten Boride Synthesis In Burning, TMS Annual Meeting.
- [24] **Peshev, P., Bliznakov, G. and Leyarovska, L.**, 1967. On the preparation of some chromium, molybdenum and tungsten borides, *Journal of the Less-Common Metals*, **13**, 241-247.
- [25] **Kushkhov, Kh. B., Malyshev, V.V., Tishchenko, A.A. and Shapoval, V.I.**, 1991. Electrochemical synthesis of tungsten and molybdenum borides in a dispersed condition, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No.1(361), 8-11.
- [26] **Gutmanas, E.Y. and Gotman., I.**, 1999. Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure, *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 2381-2393.

- [27] **Nersisyan, H.H., Lee, J.H. and Won, C.W.**, 2005. A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis, *Combustion and Flame*, **142**, 241–248.
- [28] **Yeh, C.L. and HSU, W.S.**, 2007. Preparation of MoB and MoB-MoSi₂ composites by combustion synthesis in SHS mode, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. **440**, No. 1-2, 193-198.
- [29] **Yukhvid, V. I.**, 1992. Modifications of SHS processes, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. **64**, No. 7, 977-988.
- [30] **Url-3**, ISMAN- Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, <<http://www.ism.ac.ru>>, 21.04.2008.
- [31] **Munir, Z.A. and Tamburini, U.A.**, 1989. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Mater. Sci. Rep.*, Vol. **3**, No.7-8, 227-365.
- [32] **M. Martinez Pacheco**, 2007. Self-sustained High-temperature Reactions-Initiation, propagation and synthesis, Doctoral thesis, Delft University of Technology.
- [33] **Walker, P. and Tarn, W.H.**, 1991. Boron and Aluminumoxide in *Handbook of Metal Etchants*, pp. 185, CRC Press, Washington, D.C.

EKLER

EK A.1 : Farklı tungsten kaynağı ve redükleyici kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözümlendirme şartları ve çözünürlük değerleri sonuçları.

EK A.1

Çizelge A.1 : Tungsten kaynağı olarak CaWO_4 , redükleyici olarak Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözünümlendirme şartları ve çözünürlük değerleri sonuçları.

Deney No	Asit Konsantrasyonu (M HCl)	K/S Oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Öğütme Süresi	Çözeltilerin Kimyasal Analiz Sonuçları (ppm)					
						Stok (ml)	Mg	Ca	B	W	Mo
1.6.LC3	3,62	1/10	Oda	1	30		1031,25	364,375	140,6	6,463	-
1.6.LC4	3,62	1/10	Oda	1	180		1015,63	386,875	159,1	6,398	-
1.10.LC1	3,43	1/10	Oda	1	180	500	1625	368,9	282,8	15,65	-
1.10.LC2	3,43	1/10	Oda	6	180	500	1980	426,2	462,8	13,12	-
1.10.LC3	6,86	1/10	Oda	1	180	500	2045	479,3	463,1	14,61	-
1.10.LC4	10,29	1/10	Oda	1	180	500	1830	392,6	392,2	15.Nis	-
1.16.LC1	3,04	1/10	Oda	1	180	500	1212,5	460	374,9	limit altı	2,403
1.16.LC2	3,04	1/10	40	1	180	500	1575	542,5	479,1	limit altı	2,81
1.16.LC3	3,04	1/10	60	1	180	500	1715	810	499,4	limit altı	2,576
1.16.LC4	3,04	1/10	80	1	180	500	1570	665	522,6	16,77	2,452
1.16.LC5	6,08	1/10	80	1	180	500	1755	725	511,2	limit altı	3,552
1.30.LC1	2,85	1/10	Oda	1	180	500	1689,9	527,6	428,7	2,1	0,672
1.30.LC2	2,85	1/10	40	1	180	500	1862,9	544,3	546	0,908	0,859
1.30.LC3	2,85	1/10	60	1	180	500	1994,4	539,6	621,6	3,11	0,935
1.30.LC4	2,85	1/10	80	1	180	500	1974,1	540,2	606,8	2,54	0,924
1.30.LC5	2,85	1/10	Oda	3	180	500	1902	539,8	568,1	3,82	1,23
1.30.LC6	2,85	1/10	Oda	6	180	500	1922,3	546,3	593,1	1,72	1,4
1.30.LC7	2,85	1/10	Oda	1	180	500	1760,4	517,6	468,5	2,46	0,691

Çizelge A.1 (devam) : Tungsten kaynağı olarak CaWO_4 , redükleyici olarak Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözömlendirme şartları ve çözönlörlük değérleri sonuçları.

Deney No	Asit Konsantrasyonu (M HCl)	K/S Oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Öğütme Süresi	Çözeltilerin Kimyasal Analiz Sonuçları (ppm)					
						Stok (ml)	Mg	Ca	B	W	Mo
1.30.LC8	5,7	1//5	Oda	1	180	500	1715,7	514,4	460,8	3,88	0,61
1.30.LC9	5,7	1//10	Oda	1	180	500	1801,5	523,6	498,9	2,91	0,842
1.30.LC10	2,85	1//10	Oda	8	180	500	1897,5	515,5	601,2	2,62	1,52
1.30.LC13	5,7	1//20	Oda	1	180	500	1671,6	507,4	467,3	1,52	1,08
1.30.LC14	4,275	1//10	80	1	180	250	2490	1015,9	1111	3,13	1,76

Çizelge A.2 : Tungsten kaynağı olarak WO₃, redükleyici olarak Mg kullanılan SHS deneyi ürünlerinin çözömlendirme şartları ve çözönlörlük değeri sonuçları.

Deney No	Asit Konsantrasyonu (M HCl)	K/S Oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Öğütme Süresi	Çözeltilerin Kimyasal Analiz Sonuçları (ppm)				
						Stok (ml)	Mg	B	W	Mo
1.22.LC1	2,89	1/10	Oda	1	180	500	1120	280,2	8,176	0,178
1.22.LC2	5,78	1/10	Oda	1	180	500	1332,5	351,3	12,64	0,184
1.22.LC3	8,67	1/10	Oda	1	180	500	1358,13	354,8	4,291	0,258
1.22.LC4	5,78	1/10	40	1	180	500	1397,5	390,6	9,798	0,17
1.22.LC5	5,78	1/10	60	1	180	500	1736,88	527,6	7,076	0,154
1.22.LC6	5,78	1/10	80	1	180	500	1807,5	546,3	8,713	0,383
1.22.LC7	2,89	1/10	Oda	6	180	500	1530,63	401,5	4,077	0,408
1.22.LC8	11,56	1/10	Oda	1	180	500	1285	335,2	8,318	0,261
1.22.LC9	2,89	1/10	Oda	3	180	500	1610,63	377,6	3,02	0,28
1.22.LC10	2,89	1/10	Oda	8	180	250	1776,1	598,9	3,14	1,75

Çizelge A.3 : Redükleyici olarak Al kullanılan SHS deneyi ürününün çözömlendirme şartları ve çözönlörlük değeri sonuçları.

Deney No	Asit Konsantrasyonu (M HCl)	K/S Oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Öğütme Süresi	Çözeltilerin Kimyasal Analiz Sonuçları (ppm)				
						Stok (ml)	Al	Ca	B	W
1.2.LC1	3,25	1/10	80	1	180	250	1295,5	315	123,5	limit altı

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Sertaç YAZICI

Doğum Yeri ve Tarihi: Çatalca, 24.06.1985

Adres: Batıköy Mahallesi, Uğur Mumcu Caddesi, Sağlık Sokak, 304 G Blok, Mimaroba, Büyükçekmece/İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2007

Yayın Listesi:

- **Yazici, S.** and Derin B., 2009: Tungsten Boride Synthesis from WO_3 and B_2O_3 powders via Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *ECERS 2009, 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, June 21-25, 2009 Krakow, Poland.