

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ İLE
W₂CoB₂-Co BORÜR BAZLI KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru GÖZÜTOK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ İLE
W₂CoB₂-Co BORÜR BAZLI KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ebru GÖZÜTOK
(506161430)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. C. Bora DERİN

ARALIK 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506161430 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ebru GÖZÜTOK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ İLE W_2CoB_2-Co BORÜR BAZLI KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. C. Bora DERİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Meltem SEZEN
Sabancı Üniversitesi

Teslim Tarihi : **14 Kasım 2019**
Savunma Tarihi : **10 Aralık 2019**





Sevgili Anneciğime,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca akademik bilgi ve birikimlerine ek olarak anlayış ve ilgisini esirgemeyen, her koşulda yardımcı olan, akademik kariyerini ve disiplinli çalışma hayatını her zaman kendime örnek aldığım değerli hocam Doç. Dr. C. Bora DERİN'e en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında hem teorik hem de pratik olarak hiçbir koşulda yardımını esirgemeyerek değerli bilgi ve tecrübeler kazanmama yardımcı olan Arş. Gör. Faruk KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımındaki gerekli mekanik analizlerin yapılmasında büyük katkıları olan, her zaman desteğini hissettiğim arkadaşım Arş. Gör. Mertcan KABA'ya, faz analizlerinde yardımcı olan Dr. Selim ERTÜRK'e, mikroyapı görüntüleme aşamasında değerli vaktini ayıran Sina KAVAK'a, bütün sorularımı sabırla yanıtlayan ve yardımcı olan Gizem ALEV'e, bu süreçte benimle aynı yolda olan panik ortağım Buse YILMAZ'a, motivasyonumu kaybettiğim anlarda beni yukarıya çeken canım arkadaşım Esra AKYOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her an yanımda olduğunu bildiğim, desteğini daima hissettiğim, bugünkü ben olmamda emeklerini ödeyemeyeceğim sevgili annem Çiğdem CENGİZ'e, istediğim her şeyi başarabileceğime daima inanan sevgili babam Mehmet GÖZÜTOK'a, motivasyon kaynağım biricik kardeşim Ezgi GÖZÜTOK'a gönülden teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Kasım 2019

Ebru GÖZÜTOK
(Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	5
2.1 Kompozit Malzeme	5
2.1.1 Metal matrisli kompozitler.....	8
2.1.2 İntermetalik matrisli kompozitler.....	9
2.2 Metal Borürler	10
2.2.1 Borürlerin üretim yöntemleri	12
2.2.2 Tungsten-bor ikili sistemi	12
2.2.3 Tungsten-kobalt-bor üçlü sistemi.....	14
2.3 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS).....	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
3.1 Kullanılan Hammaddeler	23
3.2 Termodinamik Hesaplamalar	24
3.3 Termodinamik İncelemeler	26
3.4 Deneylerin Yapılışı	30
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ.....	33
4.1 Verimlilik Analizi	33
4.2 Kimyasal Analiz.....	34
4.3 Faz Analizi	36
4.4 Mikroyapı Analizi	39
4.5 Sertlik Analizi	44
4.6 Aşınma Testi Sonuçları	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ.....	57

KISALTMALAR

MMC (FRM)	: Metal Matrisli Kompozit
FRP	: Plastik Matrisli Kompozit
CMC (FRC)	: Seramik Matrisli Kompozit
FRG	: Cam Matrisli Kompozit
IMC	: İntermetalik Bileşik Matrisli Kompozit
CC	: Karbon Fiber Takviyeli Karbon Kompozitler
SHS	: Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
XRD	: X-ışını Difraktometresi
XRF	: X-ışını Floresans Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Yaygın olarak bilinen refrakter borürlerin fiziksel özellikleri [17].	11
Çizelge 2.2 : SHS – genel parametreleri [36].	17
Çizelge 3.1 : W-Co-B üretimi için FactSage’de modellenen deney sistemleri.	24
Çizelge 3.2 : W-Co-B üretimi için FactSage’de modellenen deney sistemleri.	25
Çizelge 3.3 : Al ile reaksiyona giren hammaddelerin entalpi ve spesifik ısı değerleri.	25
Çizelge 3.4 : W-Co-B üretimi için yapılan SHS deneylerindeki hammadde ağırlıkları.	31
Çizelge 4.1 : Numunelere ait XRF analizi (birbirlerine göre ağırlıkça oranı).	33
Çizelge 4.2 : Numunelere ait XRF analizi (birbirlerine göre ağırlıkça oranı).	34
Çizelge 4.3 : Cüruflara ait XRF analizi (birbirlerine göre ağırlıkça oranı).	35
Çizelge 4.4 : WCB3 deney sistemine ait genel EDS analizi.	40
Çizelge 4.5 : WCB3 deney sistemine ait nokta EDS analizi (%Ağ.).	40
Çizelge 4.6 : WCB10 deney sistemine ait genel EDS analizi.	42
Çizelge 4.7 : WCB10 deney sistemine ait nokta EDS analizi (%Ağ.).	42
Çizelge 4.8 : Sertlik testi sonuçları ve standart sapmaları (HV0.2).	45
Çizelge 4.9 : Aşınma testi sonuçları.	48



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kompozit malzemelerin malzeme grupları ile sınıflandırılması [9].	5
Şekil 2.2 : Takviye faz ve matristen oluşan kompozit malzemesinin görünümü.	6
Şekil 2.3 : Borürlerde bor atomu konfigürasyonu [17].	11
Şekil 2.4 : W-B ikili faz diyagramı [24].	13
Şekil 2.5 : Ortorombik kristal yapıları (a) WCoB (b) W ₂ CoB ₂ [30].	14
Şekil 2.6 : W-Co-B sisteminin 1000 °C'deki üçlü faz diyagramı.	15
Şekil 2.7 : W-Co-B sisteminin 1 atm basınç altındaki üçlü faz diyagramı.	15
Şekil 2.8 : Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [39].	19
Şekil 2.9 : Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinin şematik görünümü [41].	21
Şekil 3.1 : WCB3 deney sisteminde Al miktarının alaşım metallerine etkisi.	26
Şekil 3.2 : WCB3 deney sisteminde Al miktarının cüruf ve gazlara etkisi.	27
Şekil 3.3 : WCB3 deney sisteminde Al miktarının adyabatik sıcaklığa etkisi.	27
Şekil 3.4 : WCB10 deney sisteminde Al miktarının alaşım metallerine etkisi.	28
Şekil 3.5 : WCB10 deney sisteminde Al miktarının cüruf ve gazlara etkisi.	29
Şekil 3.6 : WCB10 deney sisteminde Al miktarının adyabatik sıcaklığa etkisi.	29
Şekil 3.7 : SHS prosesinin akış şeması.	31
Şekil 4.1 : (a)WCB3 ve (b)WCB10 deney sistemlerine ait cüruf numuneleri.	35
Şekil 4.2 : WCB1 deney sistemine ait XRD analizi.	36
Şekil 4.3 : WCB2, WCB3 ve WCB4 deney sistemlerine ait XRD analizi.	37
Şekil 4.4 : WCB5, WCB6 ve WCB7 deney sistemlerine ait XRD analizi.	38
Şekil 4.5 : WCB8, WCB9 ve WCB10 deney sistemlerine ait XRD analizi.	39
Şekil 4.6 : WCB3 deney sistemine ait SEM görüntüleri (a)x50, (b)x500, (c)x2000.	41
Şekil 4.7 : WCB10 deney sistemine ait SEM görüntüleri (a)x20,(b)x500,(c)x2000.	43
Şekil 4.8 : Tüm deney sistemlerine ait sertlik testi sonuçları ve standart sapmaları.	44
Şekil 4.9 : (a) WCB3 (0.25 Co) ve (b) WCB10 (0.46 Co) deney sistemlerinin x 50 büyütmede aşınma izleri.	46
Şekil 4.10 : (a) WCB3 (0.25 Co) ve (b) WCB10 (0.46 Co) deney sistemlerinin x 100 büyütmede aşınma izleri.	47



KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ İLE W₂CoB₂-Co BORÜR BAZLI KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

ÖZET

Geleneksel monolitik malzemeler mukavemet, sertlik, tokluk ve yoğunluk gibi özelliklerin iyi bir kombinasyonunu sağlamak konusunda sınırlamalara sahipken farklı malzeme sistemlerinin (metal-metal dışı) bir araya gelerek bu sınırlamaların üstesinden gelme olanağını sağlayan kompozitler, modern teknoloji taleplerini karşılayabilmek için sınırsız çeşitlilikte fırsatları da beraberinde getirmektedir. Günümüz çalışmalarında oldukça ümit vadeden kompozit malzemeler iki veya daha fazla bileşenin birleşerek tek başlarına sağlayamadığı özellikleri oluşturmaları temeline dayanmaktadır. Kompozit sisteminde takviye fazın matris fazına göre sert ve güçlü olması gerekir ki bu sayede matris fazının özellikleri geliştirilebilir. Üçlü borürler yüksek ergime noktası, sertlik, korozyon direnci ve elektriksel iletkenlik gibi özellikleri sayesinde WC-Co sermetlerine uygun bir alternatiftir. Aşınmaya dirençli malzeme olarak kullanılma potansiyelleri dolayısıyla ilgi çekici malzemelerdir.

Üçlü refrakter borürlerin üretimi için geleneksel toz metalurjisi yöntemi kullanılmaktadır ve mevcut yöntem hem oldukça maliyetli hem de birden fazla basamakta gerçekleşmektedir, bu durumda fazlasıyla emek ve zaman harcanmaktadır. Bu dezavantajların önüne geçebilmek adına düşük maliyetli ve tek basamakta gerçekleşebilen Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi önemli bir alternatiftir.

Bu tez çalışmasında, Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis, SHS) ile daha önce üretilmemiş olan W₂CoB₂ kompozitinin üretilebilirliği ve nihai ürünlerin mekanik ve mikroyapı özellikleri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar; SHS yöntemi ile W₂CoB₂ üçlü borürünün üretilebilirliğini ve artan kobalt miktarı ile kompozit malzemenin özelliklerindeki değişikliklerin incelenmesini içermektedir.

Çalışmanın ilk kademesinde, borik asidin kalsinasyonu ile bor oksit (B₂O₃) elde edilmesi sağlanmış ve bor oksite ek olarak kullanılacak hammaddeler WO₃, Co₃O₄ ve redükleyici hammadde de alüminyum olarak seçilmiştir. Her deney sistemi için şamot pota içerisine hazırlanan 100 g toz karışımına tungsten direnç teli daldırılarak SHS reaksiyonu başlatılmıştır.

Reaksiyon süreleri 3 ila 8 saniye arasında değişiklik gösteren SHS deneyleri sonunda, nihai ürün şamot potanın en altında oluşmuştur ve potanın kırılması ile cürufla çevrelenmiş nihai ürün elde edilmiştir. Daha sonra oluşan malzeme cüruftan ayrıştırılarak parçalar halinde kırılmıştır. Her deney için parçalardan birer tanesi halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiş ve X-ışını analizine tabi tutulmuştur. X-ışını analizleri sonucunda W₂CoB₂ üçlü sisteminin SHS yöntemi ile üretilebildiği gözlemlenmiştir. Kobalt miktarının düşük olduğu ilk deney aşamalarında yapıda W₂CoB₂, W₃CoB₃, WB₂, B₂Co₃ bileşikler mevcut iken artan kobalt miktarı ile W₃CoB₃, W₂B ve B₂Co₃ bileşiklerinin yapıdan kaybolarak yerini

WCoB bileşimine bıraktığı gözlemlenmiştir. Toz numunelere ve cüruflara X-ışını floresans spektrometre analizi de yapılarak deney sonrasında numune ve cürufların kullanılan hammaddelerden ne kadar içerdiği belirlenmiştir. Redükleyici olarak kullandığımız alüminyum elementinin nihai ürün içerisinde bulunmasını istemediğimiz için cüruflara yapılan XRF analizi yardımı ile alüminyumun cüruf yapısına yerleştiği ve nihai ürün içerisinde yer almadığı tespit edilmiştir. Tüm deney sistemlerinin kalan parçalarına bakalite alma işlemi yapılarak, zımpara ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Ölçüm için uygun forma getirilmiş numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri ölçülmüştür. Her deney sistemi için 10 tane farklı bölgeden sertlik ölçümü yapılarak ortalama ve standart sapma değerleri belirlenmiştir. Artan kobalt miktarına bağlı olarak yapıda oluşan farklı faz kompozisyonlarının oluşması sebebiyle sertlik değerlerinde heterojen sonuçlar elde edilmiş ve bölgesel olarak düşüşler meydana gelmiştir. Oluşturulan ilk deney sistemleri yüksek tungsten ve bor, düşük kobalt miktarları içermektedir ve mikroyapı analizlerinde de görüleceği üzere B_2Co_3 gibi borür bazlı bir matrise sahiptir. Sonraki deney sistemlerinde kobalt miktarı artarken tungsten ve bor miktarları azaltılmıştır. Yapıdaki B_2Co_3 matrisi kaybolmuş ve tüm yapı W_2CoB_2 ve WCoB intermetaliklerinden meydana gelmiştir. Yumuşak bir faz olduğu tahmin edilen WCoB üçlü sistemine ve borun tüm yapıya dağılmış halde yerleşmesine bağlı olarak sertlik değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir. Deney sistemleri içerisinde en yüksek ve en düşük sertlik değerlerine sahip olan sırasıyla WCB3 ve WCB10 numaralı deney sistemleri seçilerek aşınma testine tabi tutulmuştur. Aşınma testi sonucunda WCB3 deney sisteminin aşınma direncinin WCB10 deney sistemine göre neredeyse 2 kat daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum da sertlik sonuçları ile tutarlı bir veri elde edildiğini göstermektedir.

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucu, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi ile W_2CoB_2 üçlü borürü ilk kez başarıyla üretilebilmiştir. W_2CoB_2 üçlü borürüne ek olarak W_3CoB_3 ve WCoB üçlü sistemleri de yapı içerisinde oluşturulmuştur. Kobalt miktarının artırılması ile de yapıda önemli mekanik değişikliklerin meydana geldiği görülmüştür.

PRODUCTION OF W_2CoB_2-Co BORIDE BASED COMPOSITES VIA SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

SUMMARY

Conventional monolithic materials have limitations in achieving good combination of strength, hardness, toughness, and density. Composites are most promising materials of recent interest that to overcome these shortcomings to meet increasing demand of modern day technology. Also composites are formed by different material systems (metal-ceramic-nonmetal) bring together an unlimited variety of opportunities. A composite is a structural material which consist of combining two or more constituents and composites have a combination of properties that the constituents cannot achieve these properties alone. In the composite systems, reinforcing agents should be harder and stronger than the matrix. Matrix is a continuous phase in which the reinforcement is uniformly distributed. In this way, reinforcing agents may improve the properties of the matrix phase. For the matrix, characteristics such as density, strength, high temperature strength, ductility and toughness are to be considered. Reinforcement increases strength, stiffness and temperature resistance capacities of metal matrix composites. Boron combines with a large number of metals and semimetals to form binary or higher solid compounds that are called borides. Metal borides have some unique properties and they are used in some specialized fields of modern industry, especially when the requirements cannot be met by other materials. Ternary borides are hard materials which can be used in applications as a suitable alternative to tungsten based cemented carbides due to their superior properties such as high melting point, high hardness, high wear resistance and high electrical conductivity. They are attractive materials due to their potential to be used as wear resistant materials. Especially, there is great interest in transition metal borides since they have numerous useful physical and chemical characteristic that make them important materials to study. Outstanding characteristics include heat resistance, great hardness, excellent wear and corrosion resistance, and high temperature electrical resistance. Tungsten borides are resistant to thermal shock and also they are good thermal conductors. They have possible industrial applications to abrasive, corrosion-resistant and electrode materials which are exposed to particular environments. Also, they are used in high temperature applications such as crucibles and ingot molds for non ferrous metals.

Generally, conventional powder metallurgy is using for the production of ternary refractory borides. However this production method is quite costly and labor intensive, also, powder metallurgy techniques involve stages of sintering which require high energy consumption and time. To overcome these disadvantages of powder metallurgy, there is an important alternative method which is called Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) that is associated with certain classes of chemical reactions which are characterized by exothermicity, high rates of interaction between reactants, and high temperatures. SHS can be used to produce

refractory metal compounds such as carbides, nitrides, silicides, borides, intermetallics, chalcogenides as well as composite materials. In many cases, SHS offers greater benefits in comparison with traditional methods. SHS enables the production of intermetallic materials at low energy consumption, without specialist equipment, relatively quickly and effectively. Also it allows short processing times and cost-effective. The produced materials of any size and shape exhibit complex morphology, phase composition, high purity and unique properties. SHS can start without initiation can be by electrically heated element. During self-sustaining exothermic combustion of carefully designed and controlled mixtures of powders, the synthesis temperature can reach 1000 – 3000 °C over a very short total time of reaction.

In this study, the first time producibility of W_2CoB_2 ternary boride system by Self-Propagating High-Temperature Synthesis, were investigated. Besides, after the production of W_2CoB_2 ternary boride system, the changes in the structure were investigated by increasing the amount of cobalt while the amount of tungsten and boron were reduced. Considering this situation, 10 experimental systems have been established with the help of FactSage 7.0 thermochemical program. In addition to phase and chemical analysis, mechanical and microstructure properties of W_2CoB_2 ternary borides by the SHS method and the changes in the properties of the composite materials with increasing cobalt content.

The first step of the study, boron oxide (B_2O_3) is obtained from calcination of boric acid (H_3BO_3). Other raw materials to be used were selected as WO_3 , Co_3O_4 and reducing agent element as aluminum (Al). According to FactSage modeling, all powders were weighed for each experiment system and dried for 45 minutes. After drying, the reaction mixtures were mixed thoroughly 45 minutes in a mixer. Each experiment system was carried out with 100 g powder mixture in chamotte crucible and compacted. W (tungsten) wire was placed at the top of chamotte crucible and the reaction realized by passing current through the wire. After initiation, a highly exothermic reaction became self-sustaining and propagated throughout the SHS mixture, yielding the desired product.

After the SHS experiments, when chamotte crucible was cool down, it was broken with help of a hammer, and after that produced materials are separated from their slag and then broken into pieces. For each experiment, one of the pieces was ground into a powder with ringed crusher for X-ray diffraction analyses. XRD analyses showed us the first SHS experiment (WCB1), which had low cobalt content, contained W_2B , W_2CoB_2 and W_3CoB_3 phases. W_2CoB_2 ternary system was produced for the first time by SHS method. This situation also applies to W_3CoB_3 ternary system. When the cobalt content was increased and the amount of tungsten and boron were reduced, firstly B_2Co_3 phase is formed as a matrix material, also W_2B , W_2CoB_2 and W_3CoB_3 phases are still in the structure. When the cobalt's mole fraction is slightly above 0.32, B_2Co_3 matrix disappeared. W_3CoB_3 and W_2B phases also disappeared, and they were replaced by the $WCoB$ phase. It means that there are only two phases in the structure, W_2CoB_2 and $WCoB$. However, in the final experiment, when the cobalt's mole fraction is 0.46, too much scattering occurred during the experiment. Therefore, in WCB10 system, W_3CoB_3 phase was regenerated in addition to the previous two phases. After the XRD analyses, powder samples and bulk slags were also analyzed by X-ray fluorescence spectrometry to investigate elemental analyses of products and slags. First of all, our aim was to increase the amount of cobalt in the product. According to XRF results of products,

the amount of cobalt in the structure increases with the experimental systems. Also, tungsten ratio is reduced with the subsequent experiments. However, since the boron is a light element, it cannot be read in XRF analysis. Therefore it is very difficult to make a clear comment about the boron. However, when the phases formed in XRD analysis are considered, it can be said that the boron is still in the structure. It is also observed that aluminum which used as reducing element is not in the structure, and it is a desirable situation for the products. According to XRF results of slags, it can be said that they contained aluminum whereas the products did not. Also, WCB9 and WCB10 systems contain high amounts of cobalt and tungsten compared to previous experiment systems since too much scattering occurred during these experiments. Therefore the color of the slags of these experiments also changes from gray to purple. For each experiment, sanding and polishing steps were applied to the other one of the pieces to measure their Vicker microhardness values. WCB3 system has the highest hardness value while WCB10 system has the lowest hardness value. In the WCB3 system, there is still high amount of tungsten and boron, also boron-cobalt matrix in the structure. Therefore its hardness value is high. Due to the increasing amount of cobalt, in the WCB10 system, the boron-cobalt matrix replaced by the WCoB phase, which is estimated to be a soft phase. Moreover, almost the entire structure is composed of intermetallic compounds. Therefore, heterogeneous results were obtained in hardness values and regional decreases occurred. When the wear test results are examined, it is seen that it is consistent with hardness results. This means that the wear resistance of WCB3 system is higher than WCB10 system.

As a result of the studies carried out, it was found that W_2CoB_2 ternary boride can be produced successfully by self-propagating high-temperature synthesis for the first time. In addition, W_3CoB_3 and WCoB ternary borides were also produced for the first time by SHS method. Besides, significant mechanical changes occur in the structure with increasing amount of cobalt. Also, since the amount of tungsten and cobalt decreases, hardness and wear resistance values decrease.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kompozit teknolojisi, başta havacılık, otomotiv ve elektrik olmak üzere çok çeşitli endüstriyel sektörlerdeki değişimin hızına ayak uydurabilmek için çok hızlı bir şekilde gelişmektedir. Yeni fiberler, yeni matrisler, yeni kompozit mimariler ve yenilikçi üretim süreçleri, artarak küreselleşen dünya pazarlarında rekabet gücünü korumak için gerekli olan performans ve maliyetteki düşüş için heyecan verici fırsatlar sunmaktadırlar. Kompleks malzemelerin daha etkili ve güvenilir bir şekilde kullanılmasını sağlamak için gelişmiş bilimsel anlayış ve modelleme yeteneği ile sürekli olarak kompozit malzemelerin davranışlarının geliştirilmesi öngörülmektedir. Düşük maliyetle daha hafif ve daha yüksek verimlilik elde etmek için devam eden endüstri gereklilikleri, metal matrisli kompozitler gibi ileri kompozit malzemeler ile karşılanabilmektedir [1].

Metal matrisli kompozitler, metal bir matris ve metal veya seramik bir takviye malzemesini içeren iki farklı fazın birleşimi ile oluşmaktadırlar. Bu iki faz, spesifik özelliklere sahip homojen bir malzeme elde etmek için uygun bir teknik ile karıştırılır. Oluşan malzeme, iki farklı monolitik malzemenin özelliklerinden farklı özellikler sergilemektedir. Metal matrisli kompozitler, esas olarak otomotiv, spor ve uzay endüstrilerinde kullanılabilmelerinin yanı sıra çeşitli yüksek sıcaklık uygulamaları için de tercih edilmektedirler. Belirli uygulamalar için istenilen mekanik, elektrik ve termal özellikleri sağlayabilecek şekilde tasarlanıp üretilmektedirler [2].

Yüksek gerilim ve yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için ileri teknoloji malzemelerin tasarımı ve üretimi, modern mühendisliğin en zorlu görevlerinden birisidir. Borürler, nitrürler, karbürler ve silisitler gibi refrakter malzemeler, çok yüksek sıcaklıklarda olağanüstü sertlik ve kararlılıklarından dolayı bu zorlu uygulamalar için doğal adaylardır. Metal borürler sahip oldukları yüksek sertlik, yüksek ergime noktası, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık ve düşük yoğunluk gibi özellikleri sayesinde kendilerine ileri teknoloji alanlarında geniş bir kullanım alanı bulmaktadır [1,3].

Geçiş metali borürleri iyi refrakterlik, kimyasal inertlik, yüksek sertlik ve elektriksel iletkenlik gibi benzersiz fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ile bilinmektedirler. Yüksek sıcaklık ve sertlik özelliklerine ek olarak kimyasal inertliğin gerektiği uygulamalarda özellikle tercih edilmektedirler. Tungsten (W), ergime noktasının (3410 °C) yüksek olması sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamalarında oldukça ilgi çekici bir malzemedir. Dolayısıyla yüksek sıcaklık gerektiren yapısal malzemeler için tungsten kolaylıkla seçilebilmektedir. Geçiş metali borürlerinin bir çeşidi olan tungsten borürler ise yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, oksidasyon ve aşınmaya karşı direnç, elektriksel ve termal iletkenlik gibi özelliklere sahip olmaları dolayısıyla oldukça avantajlı bileşiklerdir. Termal şoka dayanıklı olmaları sebebiyle pota ve ingot kalıpları üretiminde kullanılmalarının yanı sıra, istisnai ortamlara maruz kalan aşınmaya ve korozyona karşı dirençli kaplama ve elektrot malzemeleri gibi muhtemel endüstriyel uygulamalara sahiptir. Aynı zamanda refrakter borürler çok sert olmalarının yanı sıra oldukça kırılmandır. Bu sınırlama, daha az kırılmalı malzemeler veya refrakter metal yüzeyler üzerinde kaplama olarak kullanıldıklarında kısmen atlatılabilir [4-6].

Dünyanın önemli bor yataklarının Türkiye, Rusya ve ABD’de olduğu bilinmektedir. Türkiye, bor kaynakları sıralamasında dünyada birinci sırada yer almaktadır ve dünyadaki toplam bor rezervinin %64’ü Türkiye’de bulunmaktadır [7].

Metallerin oldukça sert karbür, borür ve nitrürlerinin var olan üretim metotları enerji gerektiren, karmaşık, çok aşamalı teknolojik çevrimler olarak nitelendirilmelerinin yanı sıra her zaman istenen miktarda malzemeyi ve saflık açısından gerekli olan kaliteyi sağlayamamaktadırlar. Birçok bilim insanına göre kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self-Propagating High-Temperature Synthesis : SHS) toz malzemelerin üretimi için umut vadeden yöntemlerden biridir. Birçok durumda, ağır masraflar ve/veya komplike ekipmanlar gerektiren veya üretilmeyen kompozisyonların sentezi SHS metodu ile gerçekleştirilebilmektedir [8].

Bu çalışmada, hızla gelişen üretim teknolojilerinden birisi olan kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi kullanılarak daha önce üretilmemiş olan tungsten kobalt borür üçlü sisteminin üretilirliği ve kobalt miktarının artırılması ile yapıda meydana gelecek değişiklikler araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, tungsten oksit (WO_3), bor oksit (B_2O_3), kobalt oksit (Co_3O_4) ve Al tozu kullanılarak, düşük maliyetli ve tek basamakta gerçekleşen SHS prosesi ile tungsten kobalt bor üçlü

sisteminin üretilmesidir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinin tercih edilmesinin sebebi ise reaksiyonun saniyeler mertebesinde gerçekleşmesi ve kendiliğinden ilerlemesi, bu nedenle yüksek enerji gereksinimine ve ilave ısı işlem proseslerine ihtiyaç duyulmaması, uygulanabilirliğinin basit oluşu gibi özelliklere sahip olmasıdır.

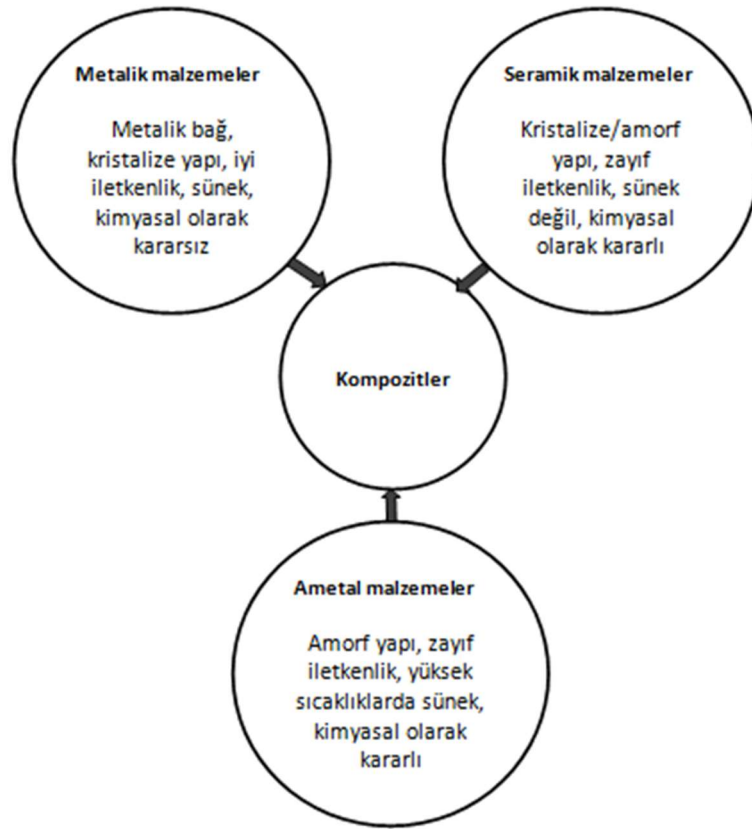




2. TEORİK İNCELEME

2.1 Kompozit Malzeme

Kompozit, tek başına herhangi bir bileşenden elde edilemeyen özelliklerin bir kombinasyonunu sağlayabilmek için farklı şekil ve özelliklere sahip olan iki veya daha fazla bileşenin bir araya gelerek oluşturduğu yapısal bir malzemedir. Bu bileşenler bir araya gelerek kendilerinin tek başına sahip olmadığı yeni özellikler meydana getirmektedir. Kombinasyon tanımı, atomik veya moleküler seviyede bir karışımı ifade etmemektedir. Farklı malzeme sistemlerinin (metal-seramik-ametal) bir araya gelme olanağı, sınırsız çeşitlilikte fırsatları da beraberinde getirecektir. Yeni oluşacak malzemelerin özellikleri ise Şekil 2.1’de görüldüğü üzere temel olarak onları oluşturan bileşenlerin özellikleri tarafından belirlenecektir [9-11].

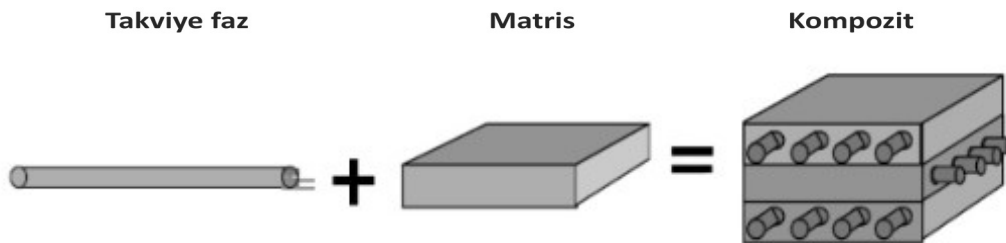


Şekil 2.1 : Kompozit malzemelerin malzeme grupları ile sınıflandırılması [10].

Kompozitler, bileşen malzemeleri karıştırarak karakteristik veya istenilen özellikleri gerçekleştirebilmek için tasarlanıp üretilirler. Bileşenler makroskopik seviyede birleştirilirler ve birbirleri içerisinde çözünür değildirler, aynı zamanda mikroskopik seviyede kendi özelliklerini korumaya devam etmektedirler. Bu nedenle üretimden sonra, kompozitteki bileşen malzemeler arasında büyük miktarda arayüz oluşmaktadır. Bileşenler gibi aralarındaki arayüz de farkedilebilirdir ve genellikle kompozitin özelliklerini bu arayüzün davranışı ve özellikleri kontrol etmektedir [9,11].

Eğer kompozit malzemeler, yüksek sıcaklıklarda veya bileşenler arasında kimyasal reaksiyonun başlayabileceği şartlar altında tutulursa arayüzler belirsizleşecektir. Dolayısıyla malzeme yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak kararlı hale doğru eğilimli olacaktır. Sonuç olarak, kompozit malzeme atomik seviyede bir karışım haline gelecektir ki bu durumda kompozit olarak adlandırılmak yerine alaşım veya intermetalik bir bileşik olarak tanımlanmalıdır. Genellikle, kompozitler termodinamik olarak kararsız malzemelerdir. Bu nedenle bileşenler malzemelerin nispeten kararlı bir kombinasyonu seçilmeli veya bileşen malzemeler arasındaki arayüzde olası bir kimyasal reaksiyonu engellemek için bir kaplama tekniği kullanılmalıdır [11].

Kompozit malzemelerde bir veya daha fazla süreksiz faz, sürekli bir faz içerisinde dağılmış haldedir. Süreksiz faz, genellikle sürekli faza göre sert ve güçlü olmak gibi daha iyi özelliklere sahiptir. Bu nedenle süreksiz faz takviye edici malzeme olarak, sürekli faz ise matris olarak isimlendirilmektedir. Genel olarak, takviye edici malzemeler matris malzemesinin özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. Matris malzemesi ise takviye malzemelerini istenilen lokasyon ve oryantasyonda tutabilmek için çevreler ve aralarında bir yük transfer aracı görevi üstlenerek onları aşınma ve korozyon gibi çevresel hasarlara karşı korur [9].



Şekil 2.2 : Takviye faz ve matristen oluşan kompozit malzemesinin görünümü.

Takviye edici malzeme olarak karbürler, nitrürler, oksitler kullanılabileceği gibi elementel malzemeler de kullanılabilmektedir. Takviye faz seçilirken elastik modülüs, çekme mukavemeti, yoğunluk, ergime sıcaklığı, termal kararlılık, termal genleşme katsayısı, boyut ve şekil, matris malzemesi ile uyumluluk ve maliyet gibi özellikler göz önünde bulundurulmaktadır. Matrizen ise öncelikle hafif olması ile birlikte korozyon direnci, kırılma tokluğu ve takviye edici malzeme ile uyumluluk gibi özellikler beklenmektedir. Matris malzemeleri kompozitin kayma, basma, akma, sürünme, termomekanik ve dielektrik özelliklerini belirlemekte önemli bir rol oynamaktadır [12,13].

Kompozit malzemelerin genel uygulama alanları [9];

- Hava taşıtları; dümenler, asansörler, iniş takımı kapıları, paneller ve uçakların döşemesi.
- Uzay; yük bölmesi kapıları, uzaktan kumanda kolu, yüksek kazançlı anten, anten kaburgaları ve gergi kolları.
- Denizcilik; pervane kanatları, fanlar ve vantilatörler, dişli kutuları, vanalar, süzgeçler ve kondenser mermileri.
- Otomotiv; debriyaj plakaları, motor blokları, itme çubukları, çerçeveler, piston çubukları, valf kılavuzları, otomotiv yarış frenleri, rocker kol kapakları ve süspansiyon kolları.
- Kimya endüstrisi; alternatif yakıt araçlarında sıvı doğal gaz için kompozit kaplar, itfaiye ve depolama tankları için raflı şişeler.
- İnşaat; tünel destekleri, pist ve önlük gibi havaalanı tesisleri, yollar ve köprü yapıları, betonarme döşemeler, enerji santrali tesisleri, denizcilik ve kıyı yapıları.

Kompozitler, matris malzemesine göre 6 kategoride sınıflandırılmaktadır. Bunlar; metal matrisli kompozitler (MMC veya FRM), plastik matrisli kompozitler (FRP), seramik matrisli kompozitler (CMC veya FRC), cam matrisli kompozitler (FRG), intermetalik bileşik matrisli kompozitler (IMC) ve karbon fiber takviyeli karbon kompozitlerdir (CC) [11].

2.1.1 Metal matrisli kompozitler

Metal matrisli kompozitler alüminyum, magnezyum, demir, kobalt, bakır gibi metalik bir matristen ve oksitler, karbürler veya metalik faz (kurşun, tungsten, molibden) gibi dağıntı bir seramikten oluşmaktadır [9].

Metal matrisli kompozitler, sağlayabildiği yüksek spesifik modülüs, mukavemet ve termal kararlılık gibi fiziksel ve mekanik özellikler dolayısıyla havacılık, otomotiv ve birçok farklı uygulama için ilgi çekici bir malzeme haline gelmiştir. Diğer kompozit malzemeler ile kıyaslandıklarında birçok çevresel etkiye karşı dirençli olmaları, tokluk ve yüksek sıcaklıklarda mukavemetlerini koruyabilme gibi özellikler en belirgin potansiyel avantajları arasında yer almaktadır. Bu yenilikçi malzemeler, modern malzeme bilimi ve gelişimi için sınırsız olanaklar sunar; MMC'lerin özellikleri, uygulamaya bağlı olarak ısırmama malzemeye göre tasarlanabilir [12,14].

Sürekli olarak güçlendirilmiş metal matrisli kompozitlerin yapısal verimliliği, takviye edici malzemenin yoğunluk, elastik modülüs ve gerilme mukavemeti gibi özelliklerinin bir fonksiyonudur [12].

Takviye edici malzeme ile matris arasında oluşan arayüzeyin özellikleri, MMC'lerin özellikle mekanik davranışlarında önemli bir etki göstermektedir. MMC'lerin yüksek esneklik modülü ve dayanıma sahip olabilmesi için matris ve takviye malzeme arasında güçlü bir arayüzey oluşmalıdır, bunun sebebi ise uygulanan kuvvetlerin takviye malzemeye aktarımının matris tarafından sağlanmasıdır. Takviye malzemenin matris tarafından yeterince ısıtılması, arayüzeyde çok düşük oranlarda kimyasal tepkimelerin olması, fazlar arasında neredeyse yayılım olmaması ve bu sayede takviye malzemenin bozunmaması MMC'lerin performansı için çok önemlidir [15].

Genel olarak bakıldığında metal matrisli kompozitlerin, metallere göre üstün olan temel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir [15];

- Daha yüksek aşınma direnci,
- Daha iyi yorulma direnci,
- Düşük ısı genleşme katsayısı,

- Yüksek sıcaklıklarda mukavemetini koruyabilme ve düşük sürtünme oranı gibi daha iyi yüksek sıcaklık özellikleri,
- Yüksek mukavemet/yoğunluk oranı (spesifik mukavemet),
- Yüksek esneklik modülü/yoğunluk oranı (spesifik modül).

Mukavemet ve elastisite özellikleri diğer metalik malzemelere göre daha yüksektir. Matris metalleri yüksek sünekliğe sahip olduğu için diğer kompozitlere kıyasla büyük darbe kırılma enerjilerini absorblayabilirler ve kırılma toklukları yüksektir. Genel olarak, yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe, düşük ısıl genleşme katsayısına sahiptirler. Yumuşak matrisli metal kompozitler ise sert seramik partikülleri ile takviyelendirildiğinde iyi bir aşınma direnci özelliği elde edebilirler. Daha iyi yorulma dayanımı ve düşük sürünme hızı gibi özellikler de metal matrisli kompozitlerin avantajları arasında yer almaktadır [9,11].

Metal matrisli kompozitlerin üretim yöntemlerinin seçiminde, üretilecek olan kompozit malzemeden beklenen özellikler dikkate alınarak üretim yöntemi belirlenmektedir. MMC'lerin üretiminde dikkate alınan en önemli özellikler aşağıdaki gibi detaylandırılabilir [15];

- Elde edilecek üründen istenen boyutsal özellikler,
- Kullanım sıcaklık aralığı,
- Takviye malzemesinin şekli,
- Matris ve takviye malzemelerinin ek işlem gereksinimi,
- Matris ve takviye malzemesinin uyumu,
- Matris ve takviye malzeme arasında olası olan tepkimeler,
- Takviyenin matris malzemesi içerisinde eş dağılımlı olması,
- Matris-takviye arayüzey bağlanmasının tam olarak sağlanabilmesi.

2.1.2 İntermetalik matrisli kompozitler

Katı bir çözeltilde iki ya da daha fazla metalin birbirine kovalent ya da iyonik bağlarla bağlanması sonucu oluşan metaller arası bileşiğe intermetalik adı verilmektedir. Metaller arası bileşikler yüksek ergime noktaları, düşük yoğunlukları, mükemmel korozyon direnci ve yüksek özgül mukavemetleri nedeniyle büyük ilgi

gören malzemelerdir. Bununla birlikte, tek fazlı malzemeler olarak, ortam sıcaklığında düşük süneklik, düşük sürünme direnci ve yüksek kırılgenlık gibi özellikler sergilemektedirler. Mekanik özellikleri arttırmak ve uygulamalarını teşvik etmek için intermetalik malzemelerin güçlendirilmesi üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu işlemler katı çözelti, çökeltme veya dispersiyon sertleştirilmesi gibi yöntemleri içermektedir. Borür, karbür veya oksit ile takviyelendirilerek elde edilen kompozitler, hem matris hem de takviye fazlarının oluşması ile yüksek sertlik ve tokluk kombinasyonuna sahip olmaktadır [16].

2.2 Metal Borürler

Bor, birçok metal veya yarımetaller ile birleşerek metal borür adı verilen ikili veya daha fazla katı bileşikler oluşturmaktadır. Özellikle yüksek ergime noktalarına sahip geçiş metallerinden oluşturulan çoğu ikili borürler, refrakter sert metaller olarak karbürler, nitrürler ve silikatlar ile gruplanabilen metalik yüksek sıcaklık malzemeleridir. Birçok benzersiz özelliğe sahiptirler ve modern endüstride özellikle talep edilen özellikler diğer malzemeler ile karşılanamadığında önemle tercih edilmektedirler. Metal borürler alüminyum, bakır, magnezyum, çinko, kalay ve kurşun gibi demir dışı metaller için pota malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Sertlik ve aşınma gibi özellikleri metal yüzeylerine ekonomik bir ince kaplama yapılabilmesini sağlamaktadır [17].

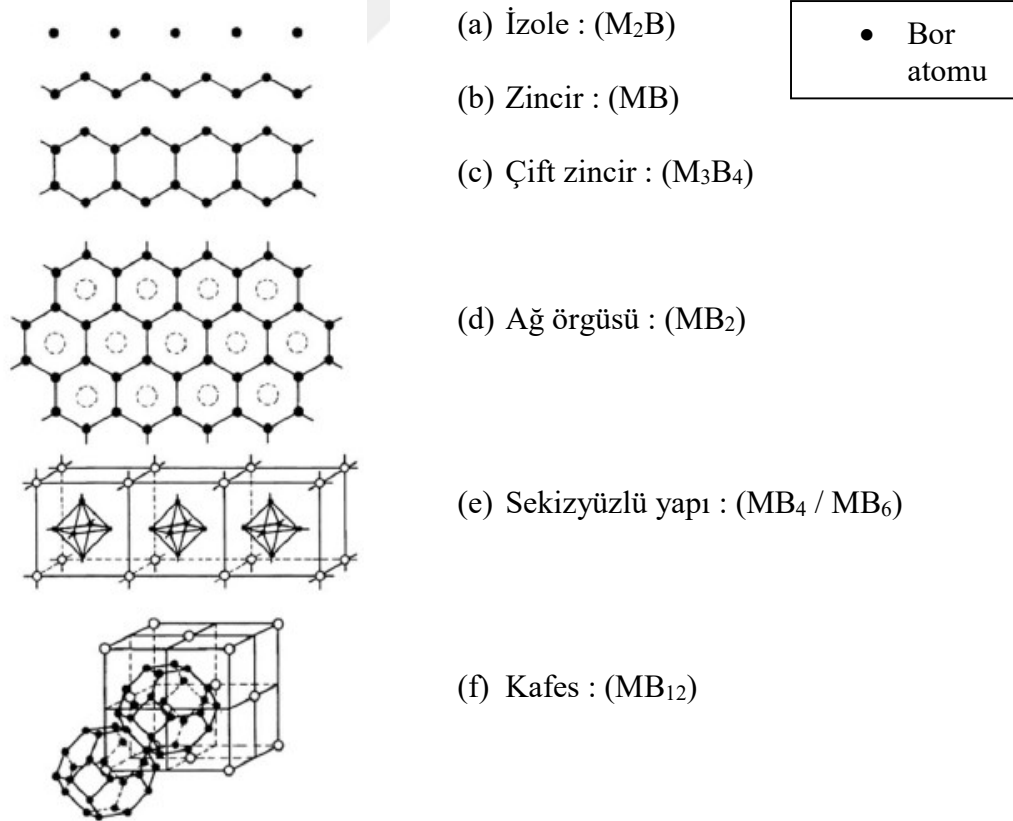
M:B oranı 5:1 ile 1:66 arasında değişmektedir. En yaygın metal borürler; monoborürler (MB), diborürler (MB₂), tetraborürler (MB₄), hekzaborürler (MB₆), dodekaborürler (MB₁₂) ve hektoborürler (MB₆₆)'dir. Şekil 4.2'de borürlerde bor atomunun konfigürasyonuna yer verilmiştir [17,18].

Metal borürlerin en karakteristik özellikleri arasında yüksek ergime noktası, aşırı sertlik, çoğu çalışmada yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, korozyon direnci, termal şok direnci göstermesi sayılabilir. Yaygın olarak bilinen metal borürlerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir ve yüksek sıcaklıklarda en kararlı ikili borürlerin ergime noktaları 3000 °C üzerinde olan titanyum, zirkonyum ve hafniyumun diborürleri olduğu görünmektedir. 1000 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda havadaki oksidasyona ve ergimiş metallerin, cürufların ve tuzların saldırılarına karşı direnç gösterebilirler. Oksidasyona karşı sağlanan direnç geçiş metalleri diborürlerinde daha yüksektir, ancak bor oranı arttıkça oksidasyona karşı

direnç de azalmaktadır. Metalce zengin borürlerin ergime sıcaklıkları kendilerini oluşturan metallere göre daha düşük iken borca zengin geçiş metali borürlerinin ergime sıcaklıkları genel olarak bileşiği oluşturan geçiş metalinin ergime sıcaklığından daha yüksek olmaktadır [17].

Çizelge 2.1 : Yaygın olarak bilinen refrakter borürlerin fiziksel özellikleri [17].

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
Mo ₂ B ₅	7.48	2370	18-45	2180
W ₂ B ₅	13.1	2470	21-56	2500
FeB	7.15	1820	30	1900



Şekil 2.3 : Borürlerde bor atomu konfigürasyonu [18].

Geçiş metal borürleri nitrür, silisit ve oksitlere göre daha sert malzemelerdir ve bilinen en sert malzemeler arasında yer almaktadırlar. Vickers mikrosertlik değerleri 2000 - 4000 kg/mm² aralığında yer almaktadır. Yüksek mukavemet ve sertlik özellikleri kadar kimyasal inertliğe de ihtiyaç duyulduğunda çoğu geçiş metal borürü bu özelliği sağlayabildiği için tercih sebebidir [18]. Zr-B, Ti-B, Ta-B, V-B ve özellikle W-B geçiş metal borürleri, SHS yöntemi ile elde edilebilen ve oldukça iyi aşınma ve korozyon direnci özelliklerine sahip ilgi çekici malzemelerdir [20].

2.2.1 Borürlerin üretim yöntemleri

Monolitik malzemelere kıyasla çok fazla avantaja sahip olan borürlerin gün geçtikçe kullanım alanları da artmaktadır. Bu nedenle üretimlerinde de çeşitli prosesler kullanılmaktadır [17,21,22].

1. Ergitme, sinterleme ya da sıcak presleme
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 (Al, Cu, Sn, Pb havuzu)
8. Metal ve bor halojenürleri içeren buhar fazından çöktürme

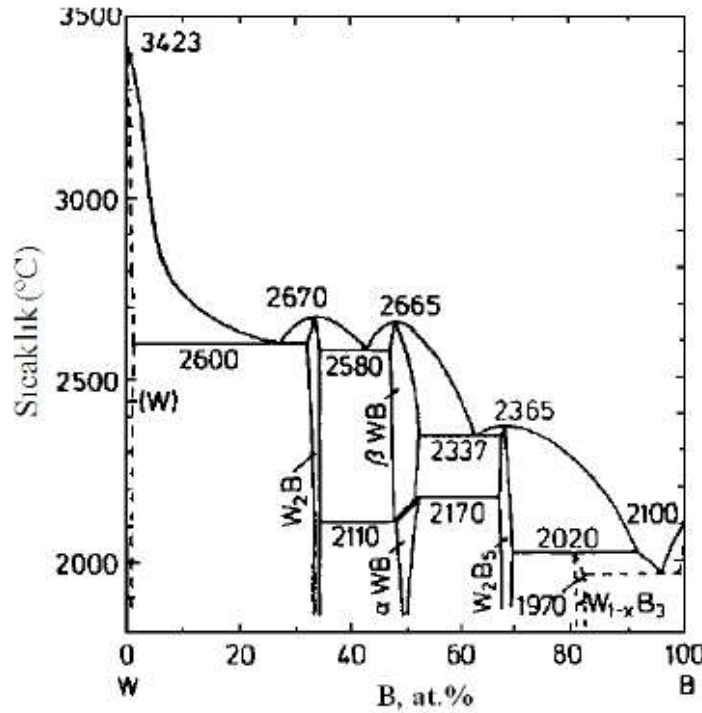
1, 2, 6, 7 ve 8 numaralı üretim yöntemlerinde saf ürün elde etmek mümkündür ancak bu üretim yöntemleri laboratuvar koşullarında uygulanabilmektedirler. 4 ve 5 numaralı üretim yöntemleri ile geniş çaplı üretimler yapılabilir ancak üretim sonrasında saflaştırma işleminin uygulanması gerekmektedir. Monolitik borürlerin üretimlerinde ise geleneksel toz metalurjisi yöntemleri kullanılabilmektedir.

2.2.2 Tungsten-bor ikili sistemi

Tungsten tüm saf metaller içerisinde ergime noktası (3410 °C) en yüksek olan ve periyodik tabloda karbondan sonra ikinci yüksek ergime noktalı element olması

sebebiyle yüksek sıcaklık uygulamaları için oldukça ilgi çekici bir malzemedir [7,25].

Tungsten borürler yüksek ergime noktalarına ek olarak yüksek elektrik iletkenliği, üstün kimyasal inertlik ve yüksek sertlik değerleri gibi özelliklere sahip oldukları için elektrot malzemeleri ve ısı, aşınma, korozyon dirençli alaşımlar gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar [7,24]. Termal şoka karşı dayanıklı olmaları sebebi ile pota ve ingot kalıplarının uygulamalarında da tercih sebebidir [6].



Şekil 2.4 : W-B ikili faz diyagramı [25].

W-B sisteminin 1250°C'nin altındaki sıcaklıklarda X ışını analiz metodu kullanılarak ilk sistematik araştırması Kiessling [24] tarafından yapılmıştır. Chretien ve Helgorsky [25] tetragonal birim hücreye sahip WB₄ bileşiğini keşfederken Rudy ve arkadaşları [26] ise hegzagonal yapılı WB₁₂ bileşiğinin daha uygun bir kompozisyon olduğunu ileri sürmüştür. Rudy ve Windisch [27], 1800°C üstündeki sıcaklık rejimi için W-B sistemini yeniden araştırmış ve Şekil 2.2'de sunulan faz diyagramını oluşturmuşlardır. Rudy ve Portnoi çalışma grupları [27,28], W₂B ve WB bileşiklerinin benzer ergime özellikleri gösterdikleri konusunda hemfikir olmuşlardır. W₂B₅ borürünün ise ergime sıcaklığının 2365±10°C olduğu Rudy [27] tarafından keşfedilmiştir. W₂B₅'in kristal yapısından yola çıkılarak düşük bor sınırlarında WB₂

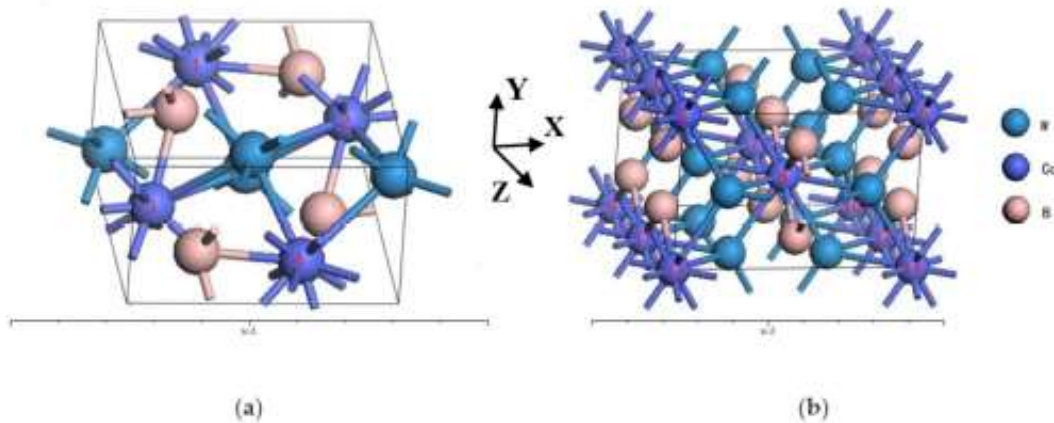
(66.7 at. % B), yüksek bor sınırlarında ise $WB_{2.27}$ (69.4 at. % B) kompozisyonuna Romans ve Krug'un [29] mikroprob analizi ile ulaşılmıştır. 1000°C sıcaklıkta tungsten-bor ikili sisteminde oluşan dört ara bileşik vardır, bunlar W_2B , αWB , W_2B_5 ve WB_4 'dür. Stokiyometrik bileşik değildir ve çözünürlük genişlikleri sıcaklık miktarına göre değişmektedir [24-31].

2.2.3 Tungsten-kobalt-bor üçlü sistemi

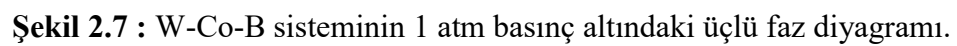
Üçlü borürler yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, yüksek korozyon direnci ve yüksek elektriksel iletkenlik gibi özellikleri sayesinde WC-Co sermetlerine uygun bir alternatiftir. Aşınmaya dirençli malzeme olarak kullanılma potansiyelleri dolayısıyla çalışmalarda oldukça ilgi çekmektedirler. Aralarında Mo_2FeB_2 , Mo_2NiB_2 , $WCoB$ borürlerinin de bulunduğu üçlü borürler, ikili borürlerin zayıf sinterleme özelliklerini çözmek amacıyla araştırılmaktadırlar [32].

Şekil 2.3'de görüleceği üzere ortorombik $WCoB$ 'nin uzay grubu No.62 Pnma olup latis parametreleri $a=5.745 \text{ Å}$, $b=3.203 \text{ Å}$ ve $c=3.203 \text{ Å}$ 'dir. $WCoB$ birim hücresi dört W atomu, dört Co atomu ve dört B atomu içermektedir. Ortorombik W_2CoB_2 'nin uzay grubu ise No.71 Immm olup latis parametreleri $a=7.075 \text{ Å}$, $b=4.564 \text{ Å}$ ve $c=3.177 \text{ Å}$ 'dir. W_2CoB_2 birim hücresi sekiz W atomu, dört Co atomu ve sekiz B atomu içermektedir [32].

Şekil 2.4 ve 2.5'te W-Co-B sisteminin FactSage yazılımı ile oluşturulan üçlü faz diyagramlarına yer verilmiştir.



Şekil 2.5 : Ortorombik kristal yapıları (a) $WCoB$ (b) W_2CoB_2 [31].



2.3 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi (SHS)

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (self-propagating high-temperature synthesis : SHS) çalışmalarının sonuçları, fiziksel malzeme bilimi ve metalurji gibi alanlarda geniş bir uygulamaya sahiptir. Yeni malzemelerin üretiminde SHS metodunun kullanımının oldukça efektif olduğu da yapılan çalışmalarda gözlenmiştir. SHS, özellikle üstün özelliklere sahip olan malzemelerin üretiminde kullanılan metal ve ametal tozların sentezini geliştirmek için kullanılan basit ve verimli metotlardan oluşmaktadır [33].

Örneğin, refrakter seramik malzemelerin üretimi için geleneksel toz metalurjisi yöntemi kullanılmaktadır ve mevcut yöntem maliyetli olmasının yanı sıra birçok basamakta gerçekleşmektedir, bu durum da fazlasıyla emek ve zaman harcanmasını gerektirmektedir. Toz metalurjisine kıyasla SHS'nin kullanımı, son ürünün üretimini tek bir aşamada mümkün kılabilir ve yüksek sıcaklık fırınlarında sinterleme aşaması da elimine edilmiştir. Bu sayede SHS, basit ekipmanlar, minimum enerji tüketimi ve yüksek saflıkta ürün eldesi gibi kayda değer avantajlar sunmaktadır [33,34].

Önceleri, metal-ametal, metal-metal olmak üzere inorganik refrakter bileşikler oluşturma çalışmaları yapılmıştır. Günümüzde ise 500'den fazla basit ve karmaşık SHS ürünü oluşturulmuştur. Bunlar karbürler, borürler, nitrürler, silisitler, oksitler, hibritler, intermetalikler, kalkojenitler ve ayrıca metal olmayan seramik ve sert alaşımlardan elde edilen kompozit malzemelerdir. SHS metodu organik malzemelerin de üretilmesinde oldukça başarılı bir yöntem olması sebebiyle yanma sentezinin yüksek bir potansiyele sahip olduğunun diğer bir göstergesidir [35].

SHS reaksiyonu için bileşenlerin seçimi özel bir problem gerektirmemektedir: bileşenler arasında gerçekleşecek olan reaksiyon ekzotermik olmalıdır ve elde edilen yanma ürünü değerli özelliklere sahip bir katı olmalıdır [29]. Bu proses sırasında gerekli olan ısı hammaddeler arasındaki ekzotermik reaksiyon sayesinde karşılanmaktadır ve reaksiyon başladığında, kendiliğinden ilerleyebilmesi için gerekli olan ısıyı bileşenler sağlamaktadır [34,37].

SHS karışımının karakteristik özellikleri ve proses parametreleri Çizelge 2.2'de sunulmuştur. Ancak bu değerler yalnızca genel özelliklerdir, bazı SHS prosesleri bu

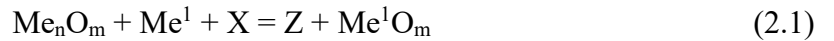
sınırların çok daha ötesinde gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle U, T_m, ve W çok daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Bu nedenle SHS işlemleri aşırı kimyasal işlemler olarak kabul edilebilir [36].

Çizelge 2.2 : SHS – genel parametreleri [36].

SHS Karışımının Karakteristikleri		SHS Prosesinin Karakteristikleri	
Metal partikül boyutu, r _{Me}	5-150 µm	Yanma hızı, U	0.1-20.0 cm/s
Metaldışı ve bileşik partikül boyutu, r _{nMe}	0.1-1.0 µm	Maksimum yanma sıcaklığı, T _m	2300-2800 K
Numune çapı/uzunluğu, d/l	5-30 mm/ (2-5)d	Isınma hızı, W	10 ³ -10 ⁶ K/s
Ön yoğunluk, Δ	0.3-0.6	Tutuşturucu ısı akısı, q _{ign}	42836 J/(cm ² .s)
Başlangıç sıcaklığı, T ₀	320-800 K	Ateşleme gecikme süresi, τ _{ign}	0.2-1.2 s
Ortam basıncı	10 ⁵ Pa	Ateşleme sıcaklığı, T _{ign}	900-1300 K

Yüksek sıcaklık prosesi olan SHS, herhangi bir dış ısı kaynağına ihtiyaç olmaksızın gerçekleştirilebilmektedir. SHS'ye dayanan üretim metotlarında, kimyasal reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı sayesinde proses gerçekleştiği için yüksek sıcaklık fırınlarının kullanımına başvurulmamaktadır, dolayısıyla elektriksel bir güce de ihtiyaç duyulmamaktadır. SHS metodu ile refrakter malzemelerin üretilmesinde iki tip periyodik yanma reaktörü yeterli olmaktadır: gazsız sentez reaktörleri (karbür, borür, silisit ve diğerlerinin sentezi için) ve geniş kapsamlı yanma reaktörleri (nitrür, hidrit, karbonitrür ve diğerlerinin sentezi için) [33].

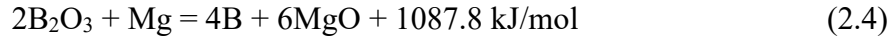
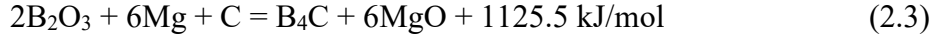
Kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.



Burada belirtilen Me_n ; IV-VI grubu metallerini, Me¹ ; indirgeyici metali (Ca, Mg, Al), X ; N₂, C, B, B₂O₃ ve diğerlerini, Z ise istenilen son ürünü (karbür, borür, silisit, nitrür ve diğerleri) temsil etmektedir. Reaksiyonlar sırasında açığa çıkan ısı genellikle yanma modunda elementlerden doğrudan sentez sağlamak için yeterli değildir. Örneğin, eşitlik 2.2'de yer verilen reaksiyon küçük miktardaki termal etki nedeniyle SHS modu ile gerçekleştirilemez [33].



Ancak, B₄C bileşiği bir redüksiyon aşaması içeren proses sonucunda başarıyla elde edilebilmektedir:



Eşitlik 2.3-2.4 ve 2.5'te belirtilen reaksiyon dizilimi, termal etkisi eşitlik 2.2'ye göre oldukça yüksek ve kayda değer olması sebebiyle yanma sentezi modunda oluşabilmektedir. Redüksiyon aşamasına sahip bir SHS yöntemi genellikle IV-VI grubu metal borürlerinin, karbürlerinin, silisitlerinin ve nitrürlerinin üretiminde kullanılmaktadır [33].

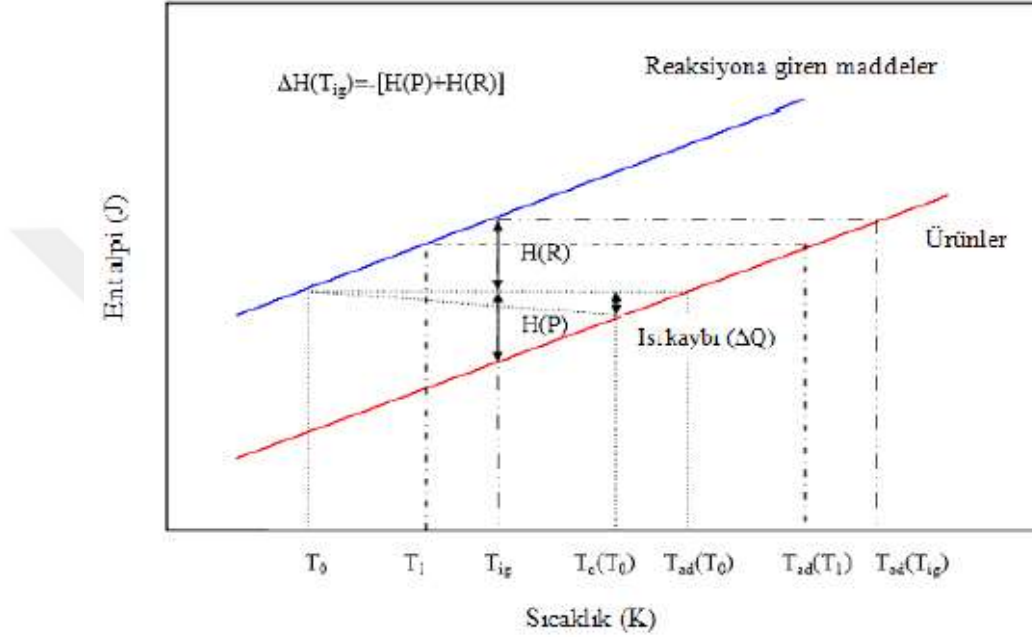
SHS prosesinin yanma sıcaklığını reaksiyona giren malzemeler ile ürünler arasındaki entalpi değişimi belirlemektedir. Yanma sentezi reaksiyonunda dört önemli sıcaklık tanımı aşağıdaki gibi tanımlanabilmektedir [38]:

1. Başlangıç sıcaklığı (T₀): Reaksiyona giren tüm tozların tutuşma gerçekleşmeden önceki ortalama sıcaklığıdır.
2. Tutuşma sıcaklığı (T_{ig}): Reaksiyon türü gibi kinetik karakteristiklere bağlı olan reaksiyonun başladığı sıcaklıktır.
3. Adyabatik sıcaklık (T_{ad}): Adyabatik şartlar altında çıkılabilen en yüksek sıcaklık değeridir. Bu değer, termodinamik ve başlangıç sıcaklığı ile ilgilidir.
4. Gerçek yanma sıcaklığı (T_c): Adyabatik olmayan koşullar altında çıkılabilen en yüksek sıcaklıktır ve reaksiyon cephesinde meydana gelen ısı kaybı ile ilgili olması dolayısıyla kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

SHS reaksiyonunun ekzotermik bir reaksiyondan salınan ısı ile gerçekleştiği bilinmektedir. Ancak her ekzotermik reaksiyon kendi kendine ilerlemeye yetmeyebilir. Başka bir deyişle, reaksiyon sırasında ortaya çıkan ısı kimyasal tepkimeye giren malzemeler ve son ürün için harcandığı kadar çevreye de yayılacaktır, dolayısıyla açığa çıkan ısıнын yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle sistem teorik olarak adyabatik kabul edilmektedir. Reaksiyon ne kadar ekzotermik ise adyabatik sıcaklık değeri de o kadar yüksek olacaktır. Özetle, ekzotermik

reaksiyonun kendiliğinden ilerleyebiliyor olması için T_{ad} değerinin 1800 K'ye eşit veya daha fazla olması gerekmektedir. Bu ön koşul sağlandığında, prosesin ismi kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi olacaktır [20,39].

Proses sırasındaki reaksiyona girenler ile ürünlerin sıcaklıkları ve entalpileri arasındaki ilişki Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Reaksiyon sistemindeki reaksiyona giren maddeler ve ürünler (faz değişimi içermeyen) için Entalpi-Sıcaklık ilişkisinin şematik gösterimi [40].

Tüm koşullar sağlandığında reaksiyon, adyabatik koşullarda kendiliğinden ilerleyebiliyorsa, reaksiyona giren maddelerin T_0 sıcaklığını, T_{ig} sıcaklığına arttırmak için gerekli olan ısıнын formülasyonu eşitlik 2.6'daki gibidir.

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0-T_{ig}} n_i L(R_i) \quad (2.6)$$

$C_p(R_i)$: ısı kapasitesi

$L(R_i)$: faz değişiminin gizli ısısı

T_{ig} sıcaklığından T_{ad} sıcaklığına çıkmak için ürünlerin ihtiyacı olan ısı miktarı ise şu şekilde ifade edilmektedir:

$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig}-T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j) \quad (2.7)$$

$C_p(P_j)$: ürünlerin ısı kapasitesi

$L(P_j)$: ürünlerin gizli ısı

Tutuşma sıcaklığında başlayan reaksiyonun bu şartlar altındaki ısı $\Delta H(T_{ig})$ sembolüyle ifade edilmektedir. Reaksiyonun ısı, karışım içerisindeki diğer tabakaların sıcaklığını T_0 'dan T_{ig} sıcaklığına çıkarmak için kullanılır. Isı kaynağının etkisi sadece reaksiyona giren katmanlardır. Bu sebeple bu bölgede reaksiyon ısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpi aşağıdaki eşitlik 2.7 ile gösterilmektedir.

$$\Delta H(T_{ig}) = H(P) + H(R) \quad (2.8)$$

T_0 sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına doğru olan artış $H(R)$ sıfıra doğru yaklaşırken azalmaktadır. Şekil 2.7'de görüldüğü üzere tüm $\Delta H(T_{ig})$ değerleri adyabatik koşulların bir sonucu olarak ürünler tarafından kullanılabilir [40].

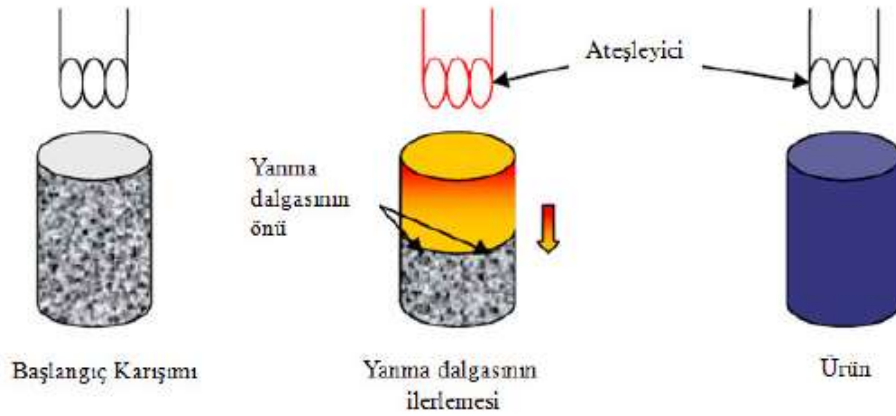
Çeşitli proses değişkenleri SHS ile üretilen ürünün kalitesini ve yanma hızını etkilemektedir. Bunlar [41];

- Stokiyometrik oran: Genel olarak stokiyometrik oranda bir sapma olduğunda adyabatik sıcaklıkta da bir azalma meydana gelmektedir. Stokiyometrik olmayan karışımlar yalnızca yanma sırasında buharlaşma nedeniyle oluşacak kayıpları telafi etmek için kullanılmaktadır.
- Numune çapı: Yanma hızı, numune çapının artması ile birlikte artış göstermektedir, ancak belli bir eşik değerine ulaştıktan sonra sabit kalmaktadır. Bu eşik değeri yanma sistemine göre değişkenlik göstermektedir. Numune çapının düşük olduğu sistemlerde yanma oranlarının düşük olması, yüksek radyal ısı kayıplarının yaşanması ile ilgilidir.
- Ön yoğunluk: Düşük yoğunluklarda, yanma cephesindeki ısı etkili bir şekilde ön yanma bölgesine aktarılmaz ve bu durum salınımlı yanmaya veya reaksiyonun sonlanmasına neden olabilir. Yüksek yoğunluklarda ise yanma bölgesinden hızlı ısı transferi sebebiyle benzer sonuçlar elde edilebilir.

Kararlı bir yanma reaksiyonunun sağlanabilmesi için kompaktın optimum yoğunluk değerine sahip olması tercih edilmektedir.

- Parçacık boyutu: Yanması zor sistemler için ince taneli parçacıklar tercih edilmelidir. Karbür ve borürlerin üretiminde, metal parçacık boyutunun artması ile birlikte adyabatik sıcaklık da azalma eğiliminde olacaktır. Metal dışı tozlar ise genellikle çok ince boyutlarda kullanılmaktadır.

Şekil 2.8’de SHS prosesinin şematik gösteriminde görüldüğü üzere, karışım tozlara düşük fakat yeterli miktarda bir enerji girdisi yapılmaktadır. Bu enerji girdisi ile karışım tutuşma sıcaklığına ulaşır ve ilave bir enerji gerekmesizin reaksiyon kendiliğinden ilerlemektedir. Her adımda açığa çıkan ısı, reaksiyona girmemiş karışım ile etkileşir ve bu sayede artan sıcaklık ile birlikte tüm bölge tutuşmaktadır. Nihai ürün potanın en altında oluşurken üstte kalan tabaka cürufu meydana getirmektedir [42].



Şekil 2.9 : Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezinin şematik görünümü [42].

SHS metodu seramik, intermetalik, katalist, kompozit ve manyetik malzemelerin düşük maliyetlerde üretilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Düşük maliyetli bir üretim yöntemi olmasının yanı sıra üretimin başlayabilmesi için özel bir ekipman gerektirmemektedir. Düşük bir enerji tüketimi üretimin başlayabilmesi için yeterlidir, reaksiyon başladıktan sonra gerekli enerjiyi kendi içerisinde karşılamaktadır. Saniye mertebesinde çok kısa sürede gerçekleşen ve oldukça etkili bir yöntemdir. Her boyutta ve şekilde üretilen malzemeler karmaşık morfoloji, faz kompozisyonu, yüksek saflık ve benzersiz özellikler sergilemektedir [38,43].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yüksek lisans tez çalışması için deneysel prosedür daha önce üretilmemiş olan W-Co-B üçlü sisteminin kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ile üretilebilirliğinin incelenmesini kapsamaktadır. Bu inceleme ön hazırlık deneylerini, FactSage programında yapılan termodinamik hesaplamaları ve yorumları, optimum miktarda hammadde seçimini, malzemelerin yanma sentezini (SHS), son ürünlerin metalografik hazırlığını ve karakterizasyon çalışmalarını içermektedir. Kristal yapı ve oluşan fazların tayini için PANalytical X'Pert Pro marka X-ışınları difraksiyonu (XRD) analiz cihazı kullanılmıştır. X-ışını analizi her numune için 1,54 °/dk tarama hızı ile 10° - 90° tarama açısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Son ürünün ve cürufun elementel analizi için X-ışınları floresans spektrometresi (XRF) kullanılmıştır. Mikroyapı ve EDS analizleri için JEOL Neoscape JCM6000 Plus markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) tercih edilmiştir. Mikrosertlik ölçümlerinde Metkon Duroline Vickers sertlik cihazı kullanılmış olup tüm numuneler için 200 gram yük altında ölçüm yapılmıştır. Aşınma direnci için Tribotech marka karşıt hareketli test cihazı kullanılmıştır. Veeco Dectac 6M markalı 2D profilometre cihazında ise aşınma izleri ölçülmüştür.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda, tungsten kaynağı olarak tungsten oksit (WO_3), kobalt kaynağı olarak trikobalt tetraoksit (Co_3O_4), bor kaynağı olarak bor oksit (B_2O_3), redükleyici hammadde olarak da alüminyum (Al) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan B_2O_3 , %99,5 saflığa sahip borik asidin (H_3BO_3) nikel pota içerisinde 800 °C'de iki saat süren kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Soğuyan B_2O_3 , nikel potadan çıkartılarak öğütülmüş ve deney için hazır hale getirilmiştir. Üretilen bor oksit, hava ile temastan korunmadığı takdirde kolayca nem çekebileceği için silika jel içeren bir desikatörde muhafaza edilmiştir.

WO₃, Co₃O₄ ve Al hammaddeleri Alfa-Aesar GmbH & Co firmasından tedarik edilmiş olup sırasıyla % 99.99, % 99.7 ve %99.8 saflığa sahiptirler. Tozlara ait elektrik analizi bilgileri ise Çizelge 3.1’de paylaşılmıştır.

Çizelge 3.1 : W-Co-B üretimi için FactSage’de modellenen deney sistemleri.

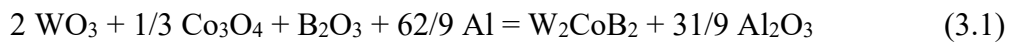
Hammadde	Boyut Aralığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
Al	355+	0
	250-355	0
	106-250	20,1
	45-106	58,3
	-45	21,6
B ₂ O ₃	355+	14,8
	250-355	9,6
	106-250	42,8
	45-106	27,9
	-45	2,8

3.2 Termodinamik Hesaplamalar

Termodinamik modellemelerin yapılması daha az deney sayısı ile sürecin tamamlanmasını ve sonuca ulaşılmasını sağlamaktadır. Termodinamik modellemeler yapılırken FactSage 7.0 programının “Equilib” ve “Reaction” modülleri kullanılarak üretilen fazlar, adyabatik sıcaklıklar ve reaksiyonların özgül ısıları öngörülmüştür.

Hesaplamalar sırasında, reaksiyonun adyabatik ($\Delta H=0$) olduğu varsayılmıştır ve başlangıç reaksiyon sıcaklığı 25 °C olarak belirlenmiştir. Ürünlerdeki katı/sıvı alaşımları ve cürufaları hesaplayabilmek için sırasıyla SGTE ve FT oxide veritabanları, tüm gaz ve diğer stokiometrik katı fazlar için ise Fact PS veritabanı seçilmiştir.

W-Co-B üçlü sisteminde, metal oksitler eşitlik 3.1’den faydalanarak alüminyum ile redüklenmiştir. FactSage yazılımı ile yapılan termodinamik hesaplamalarda WO₃, Co₃O₄, B₂O₃ ve Al’nin farklı oranlarda kullanılması ile farklı SHS reaksiyon şartlarının son ürünü nasıl etkilediği araştırılmıştır.



Deney çalışmasında W-Co-B üçlü sisteminde yer alan W_2CoB_2 üretimi hedeflendiği için 2:1:2 (W:Co:B) kompozisyon oranı dikkate alınmıştır ve bu nedenle başlangıç reaksiyonu molce 0,4:0,2:0,4 oranlarından başlatılmıştır. Daha sonraki süreçte ise tungsten ve bor oranlarını eşit oranda azaltıp kobalt oranını arttırarak fazla kobaltın matrisi oluşturması amaçlanmış olup eşitlik 3.1'den yola çıkılarak Çizelge 3.2'de sunulan deney sistemleri hazırlanmıştır.

Çizelge 3.2 : W-Co-B üretimi için FactSage'de modellenen deney sistemleri.

Deney No	W (x_i)	Co (x_i)	B (x_i)	Al (x_i)	Adyabatik Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Gaz (mol)	Cüruf (g)
WCB1	0.395	0.201	0.397	5.917E-03	2562.15	0,096	42.35
WCB2	0.385	0.222	0.385	6.478E-03	2565.09	0,099	42.26
WCB3	0.370	0.252	0.370	6.932E-03	2561.61	0,103	42.22
WCB4	0.352	0.287	0.352	7.844E-03	2562.54	0,107	42.11
WCB5	0.335	0.321	0.333	1.104E-02	2590.63	0,111	41.87
WCB6	0.325	0.340	0.325	1.028E-02	2576.84	0,113	41.92
WCB7	0.306	0.380	0.307	5.905E-03	2496.87	0,119	42.14
WCB8	0.292	0.408	0.293	5.916E-03	2488.23	0,122	42.10
WCB9	0.278	0.435	0.279	6.253E-03	2487.52	0,125	42.05
WCB10	0.265	0.467	0.263	3.279E-03	2394.86	0,128	42.30

FactSage programının “Reaction” modülü ile tungsten, kobalt ve bor hammaddelerinin oda sıcaklığında alüminyum ile reaksiyona girmeleri halinde sahip olacakları spesifik ısı değerleri incelenmiş olup Çizelge 3.3'de detaylarına yer verilmiştir.

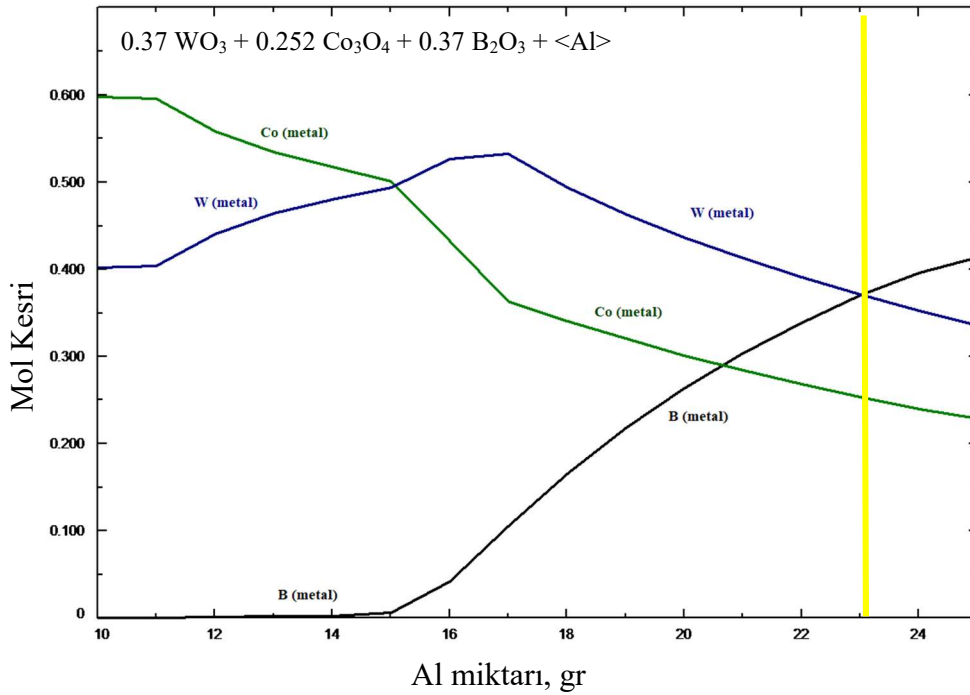
Çizelge 3.3 : Al ile reaksiyona giren hammaddelerin entalpi ve spesifik ısı değerleri.

Reaksiyon	ΔH (kJ)	Spesifik Isı (kJ/g)
$WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3$	-1319.86	-4.61
$Co_3O_4 + 2.66Al = 3Co + 1.33Al_2O_3$	-2540.8	-8.13
$B_2O_3 + 2Al = 2B + Al_2O_3$	-129.35	-1.04
$2WO_3 + 0.33Co_3O_4 + B_2O_3 + 6.88Al = W_2CoB_2 + 3.44Al_2O_3$	-4780.05	-6.237

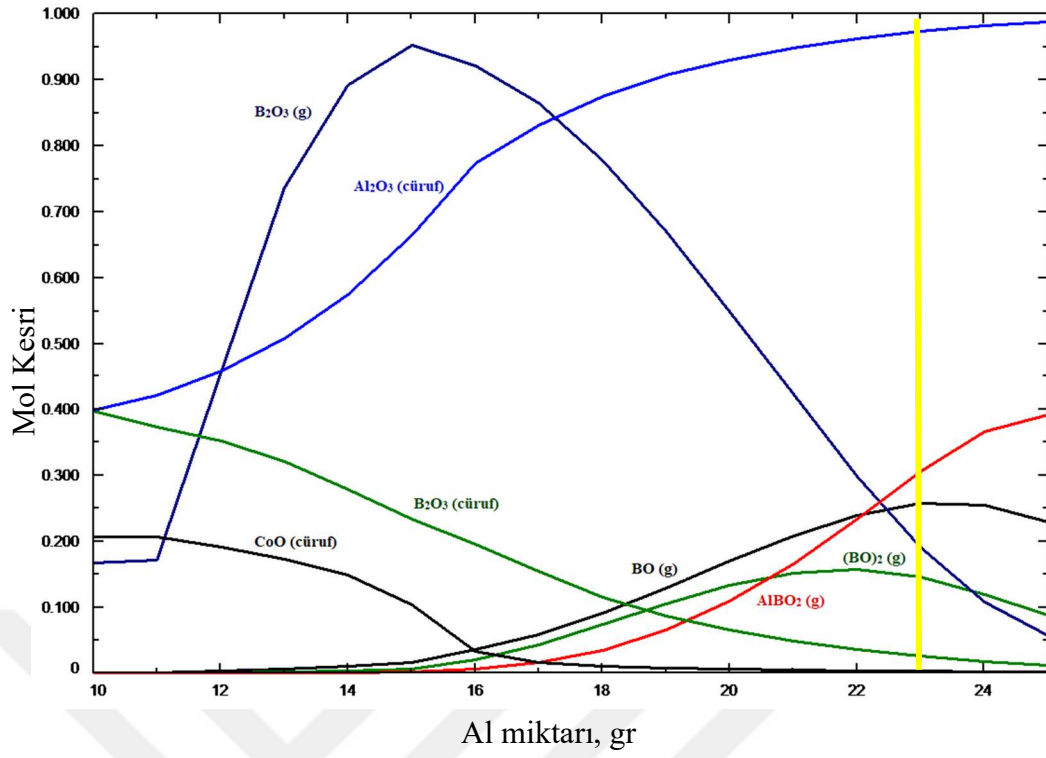
3.3 Termodinamik İncelemeler

W_2CoB_2 üçlü sisteminin ilk kez üretilmesi esasına dayanan deney çalışmalarımızda oluşturulan tüm deney sistemleri için FactSage programı ile termodinamik incelemeler yapılmıştır. Bu sayede istenilen oranları elde edebilmek için reaksiyonun ne kadar alüminyuma ihtiyacı olacağı belirlenmiş ve alüminyum miktarı ile adyabatik sıcaklığın ilişkisi incelenmiştir. Buna ek olarak proses sonrasında oluşabilecek cüruf ve gaz bileşikleri ve miktarları hakkında da öngörüler elde edilmiştir.

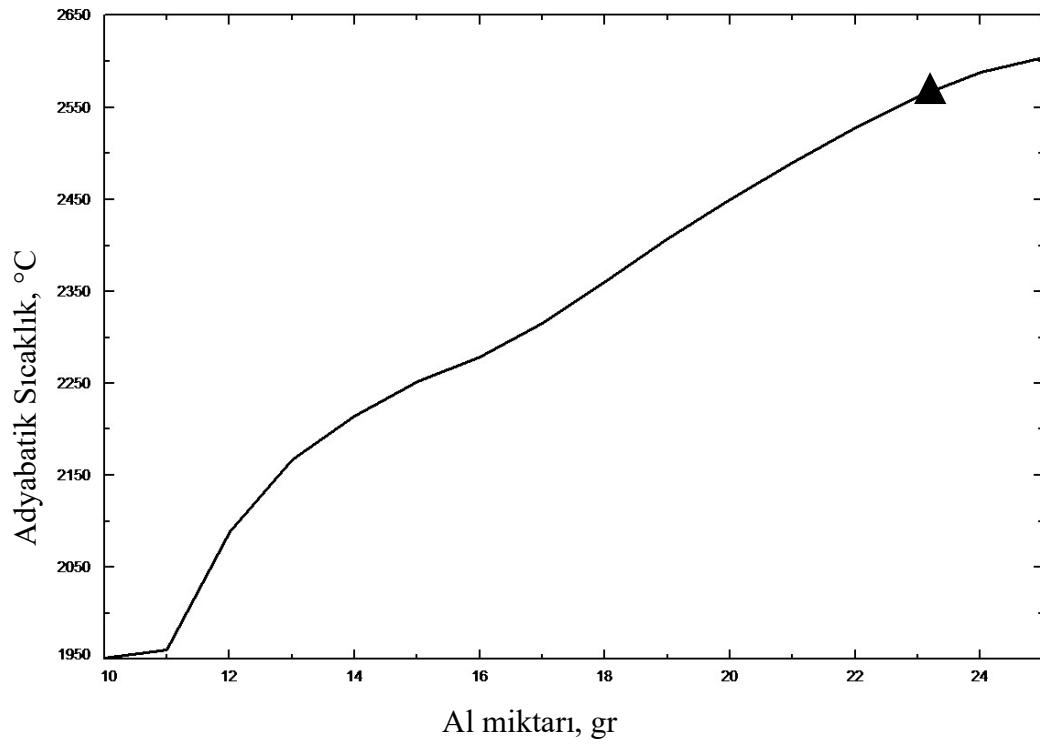
Oluşturulmak istenen üçlü sistemde tungsten ve bor molce eşit olduğundan dolayı reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan alüminyum miktarı da tungsten-bor kesişim noktasından belirlenmektedir. WCB3 numaralı deney sisteminde tungsten-bor kesişim noktasından ihtiyaç duyulan alüminyum miktarı belirlenerek alüminyum miktarının alaşım metallerine etkisi incelenmiş ve Şekil 3.1’de detaylı olarak yer verilmiştir. Şekil 3.2’de ise alüminyum miktarının cüruf ve gazlara etkisi incelenmiştir. Yapıya alüminyumun ilavesi ile birlikte yüksek sıcaklıklar dolayısıyla borun gazlaşarak B_2O_3 , BO , $(BO)_2$, $AlBO_2$ bileşikleri halinde ve alüminyumun büyük bir çoğunluğunun Al_2O_3 bileşiği olarak cüruf ile birlikte yapıdan uzaklaşacağı gözlemlenmektedir.



Şekil 3.1 : WCB3 deney sisteminde Al miktarının alaşım metallerine etkisi.



Şekil 3.2 : WCB3 deney sisteminde Al miktarının cüruf ve gazlara etkisi.

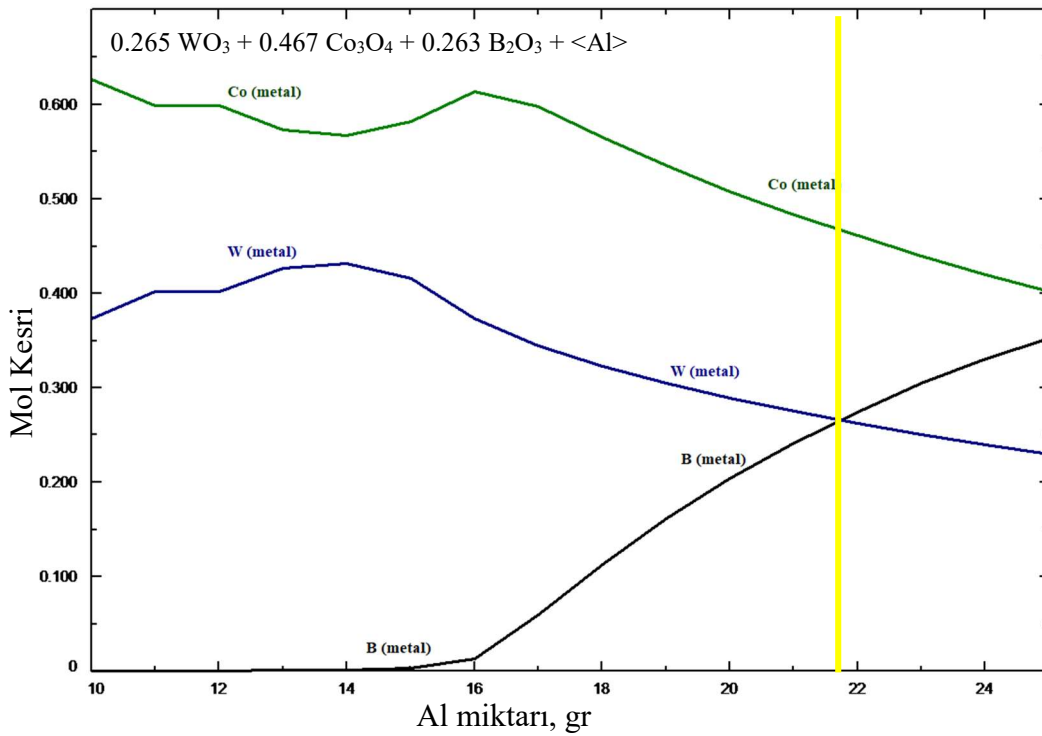


Şekil 3.3 : WCB3 deney sisteminde Al miktarının adyabatik sıcaklığa etkisi.

WCB3 deney sisteminde Al miktarı ile adyabatik sıcaklığın doğru orantılı olarak ilerlediği ve modellemeye göre belirlenen Al miktarı dikkate alındığında sistemin adyabatik sıcaklığının 2561.61 °C olduğu görülmektedir (Şekil 3.3).

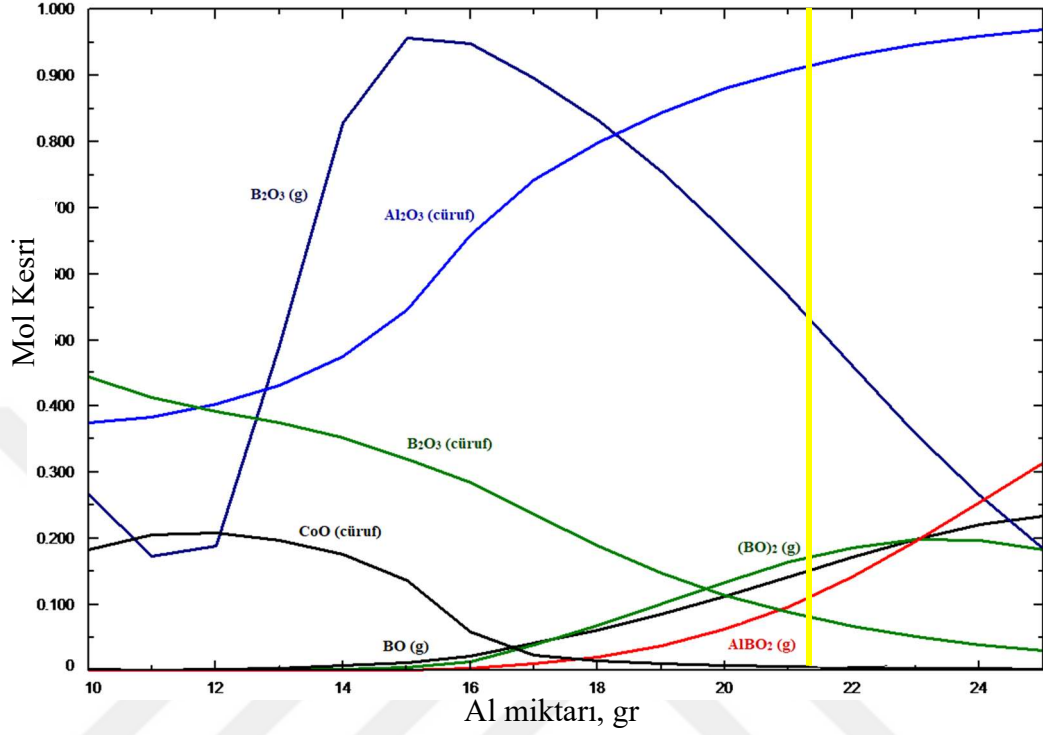
Şekil 3.4'te kobalt oranının en fazla, tungsten ve borun ise en düşük oranlarda belirlendiği WCB10 deney sisteminde alüminyum miktarı ile yapıdaki W-Co-B oranlarının değişimine yer verilmiştir. Bileşen oranlarındaki değişiklik sebebiyle redükleyici olarak gerekli Al miktarında azalma olduğu gözlenmektedir.

Alüminyum miktarına bağlı olarak yapıdan cüruf ve gaz olarak uzaklaşacak bileşikler Şekil 3.5 ile incelenmiştir. B_2O_3 , BO , $(BO)_2$, $AlBO_2$ bileşikleri gaz formunda yapıdan uzaklaşırken cürufta Al_2O_3 ve CoO bileşiklerinin yer alması beklenmektedir.

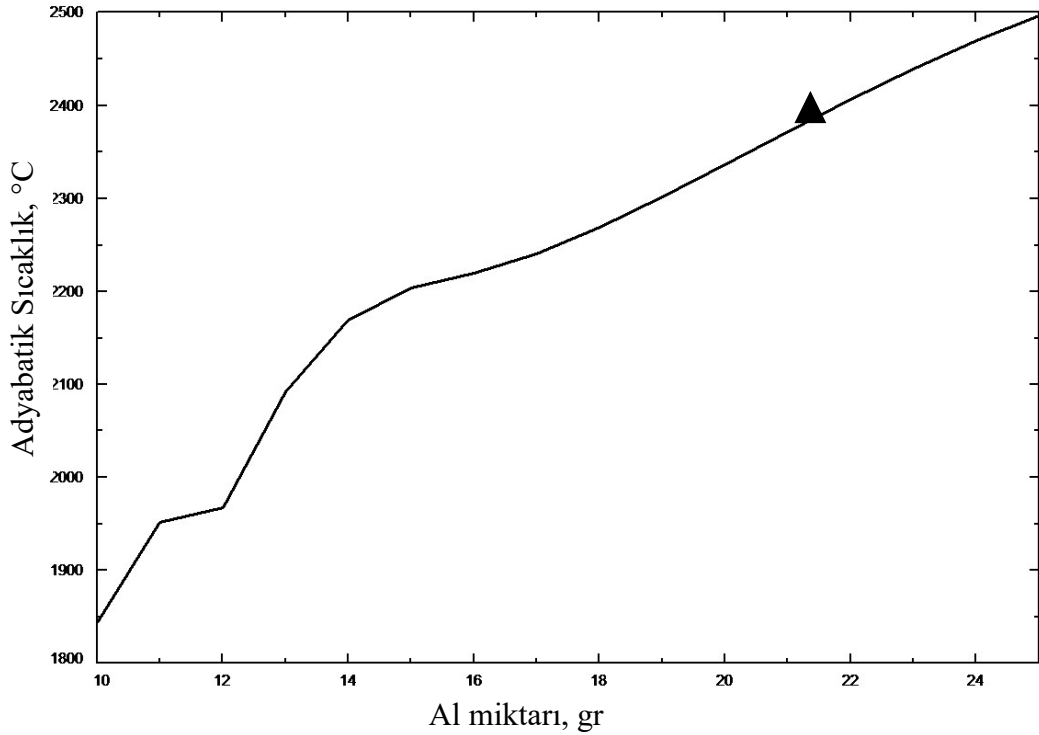


Şekil 3.4 : WCB10 deney sisteminde Al miktarının alaşım metallerine etkisi.

WCB10 deney sisteminde kobalt-tungsten-bor miktarlarındaki değişiklik ile azalan alüminyum miktarına bağlı olarak adyabatik sıcaklıkta bir düşüş meydana geldiği ve 2394.86 °C olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.5 : WCB10 deney sisteminde Al miktarının cüruf ve gazlara etkisi.

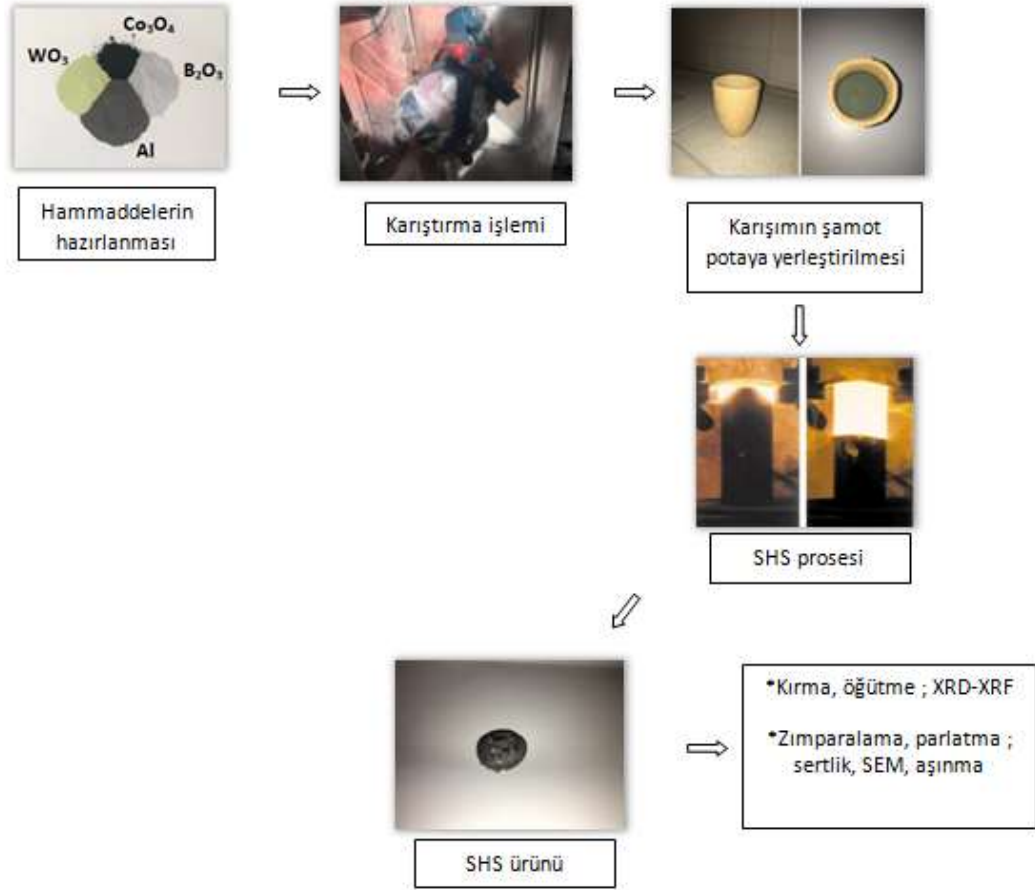


Şekil 3.6 : WCB10 deney sisteminde Al miktarının adyabatik sıcaklığa etkisi.

3.4 Deneylerin Yapılışı

Deney çalışmalarının başlangıç aşamasında öncelik olarak 0,001 g hassasiyetli Sartorius marka tartı ile hammaddeler (WO_3 , Co_3O_4 , B_2O_3 , Al) 10 farklı deney için hesaplanan oranlarda tartılmıştır. Tartılan hammaddeler 105 °C’de 45 dakika kurutulup ardından WAB marka karıştırıcı ile 45 dakika süreli bir karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işleminin ardından hammadde karışımı şamot pota içerisine yerleştirilmiş ve güç kaynağına bağlı olan bakır kabloya tungsten (W) direnç telinin sarımı yapılarak tungsten direnç telinin pota içerisindeki toz karışımına daldırılması sağlanmıştır. Bu aşamada bakır kablonun toz karışımı ile temas etmediğinden, yalnızca tungsten direnç telinin toz karışımı ile temasta olduğundan emin olunması gerekmektedir. Güç kaynağını çalıştırıp deneyin başlamasını sağlayacak kadar voltajın potaya iletilmesi sağlanmıştır. Reaksiyonun başlamasının hemen ardından güç kaynağı kapatılıp havalandırma sistemi açılarak pota normal koşullarda soğumaya bırakılmıştır. Reaksiyonun başlaması için ne kadar voltajın yeterli olduğu ve reaksiyonun başlaması ile bitişi arasındaki süre not edilmiştir. Soğuyan şamot potanın bir çekiç yardımı ile kırılmasının ardından potanın dibinde oluşmuş SHS ürünü, onu bir katman olarak çevreleyen cüruflardan temizlenmiştir. Cüruftan temizlenen SHS ürünü verimlilik hesabının yapılabilmesi için hassas tartıda tartılmıştır. Ardından soğuyan numune tekrar bir çekiç yardımı ile kırılarak birkaç parçaya ayrılmıştır, bu parçalardan bir tanesi XRD ve XRF analizi için halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiş olup diğer bir tanesi bakalite alınarak sertlik, SEM ve aşınma analizi süreçleri için sırasıyla zımpara ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. SHS prosesinin akış şeması Şekil 3.7’de verilmiştir.

Termodinamik hesaplamalar yardımı ile oluşturulan deney sistemlerindeki mol oranları dikkate alınarak belirlenen hammadde ağırlıkları ise Çizelge 3.3’de paylaşılmıştır.



Şekil 3.7 : SHS prosesinin akış şeması.

Çizelge 3.4 : W-Co-B üretimi için yapılan SHS deneylerindeki hammadde ağırlıkları.

Deney No	WO ₃ (g)	Co ₃ O ₄ (g)	B ₂ O ₃ (g)	Al (g)
WCB1	53.9	10.03	13.01	23.04
WCB2	52.91	11.15	12.89	23.04
WCB3	51.36	12.75	12.87	23.02
WCB4	49.50	14.73	12.75	23.02
WCB5	47.88	16.83	12.09	23.19
WCB6	46.83	17.77	12.31	23.10
WCB7	44.14	19.66	13.67	22.53
WCB8	42.54	21.27	13.74	22.44
WCB9	41.01	22.92	13.67	22.40
WCB10	38.83	24.20	15.29	21.67



4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

Bu bölümde, 3.bölümde anlatılmış olan kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi yöntemi ile üretilen numunelerin son ürün ağırlığı ile modelleme bilgileri kullanılarak hesaplanan üretim verimliliği, numunelere X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve X-ışınları floresans spektrometre (XRF) metodları kullanılarak sırasıyla faz ve elementel analizleri, numuneden ayrıştırılan cürufların XRF ile elementel analizi, seçilmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenen mikroyapı analizleri, tüm numunelerin Vickers mikrosertlik testleri ve seçilen numunelere uygulanan aşınma testinin sonuçları paylaşılmış ve irdelenmiştir.

4.1 Verimlilik Analizi

Tüm deney sistemleri için FactSage modellemesinde beklenen son ürün ağırlıkları ile SHS prosesi ile üretilen nihai ürünlerin ağırlıkları dikkate alınarak modellemeye göre verimlilik hesaplamaları yapılmıştır. Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere oluşturulan deney sistemlerinin verimliliği %83 ile %91 aralığında değişkenlik göstermektedir.

Çizelge 4.1 : Numunelere ait XRF analizi (birbirlerine göre ağırlıkça oranı).

Deney No	Modelleme Ürünü (g)	Nihai Ürün (g)	Verimlilik (%)
WCB1	52,32	45	86
WCB2	52,27	43,2	83
WCB3	52,12	44,9	86
WCB4	51,97	47,2	91
WCB5	52,04	43,3	83
WCB6	51,86	42,9	83
WCB7	51,10	45	88
WCB8	50,93	45,3	89
WCB9	50,83	44,8	88
WCB10	50,03	42,9	86

4.2 Kimyasal Analiz

Tüm deney sistemlerinde üretilen numuneler için toz partikül halinin, cüruflar için ise bulk (katı) halinin X-ışınları Floresans spektrometre yöntemi ile kimyasal analizleri yapılmış ve malzemelerin yapısında bulunan element miktarları bilgisine ulaşılmıştır. Çizelge 4.2’de üretilen numunelerin, Çizelge 4.3’e ise cürufların elementel analizine yer verilmiştir. Deney sistemleri oluşturulurken amaçlandığı üzere yapı içerisine katılan tungsten miktarında azalma meydana gelirken kobalt miktarında artış olduğu görülmektedir. Bor elementinin çok hafif bir element olması dolayısıyla XRF analizinde bor miktarı saptanamamaktadır, bu nedenle bor miktarında meydana gelen azalış hakkında yorum yapılamamaktadır. Yapı içerisinde eser miktarda Fe, Cu, Mn, Cr ve Ni elementleri bulunmaktadır, bunun sebebi B_2O_3 tozunun halkalı değirmende öğütülmesi sırasında değirmen içerisinde farklı kompozisyonların kalmış ve değirmenin yeterince iyi temizlenememiş olma ihtimali olarak düşünülmektedir. Ek olarak, yapıya giren Cu elementinin, güç kaynağı ile tungsten direnç telinin bağlantısını sağlayan bakır kablodan da kaynaklanabileceği ihtimali üzerinde durulmaktadır.

Çizelge 4.2 : Numunelere ait XRF analizi (birbirlerine göre ağırlıkça oranı).

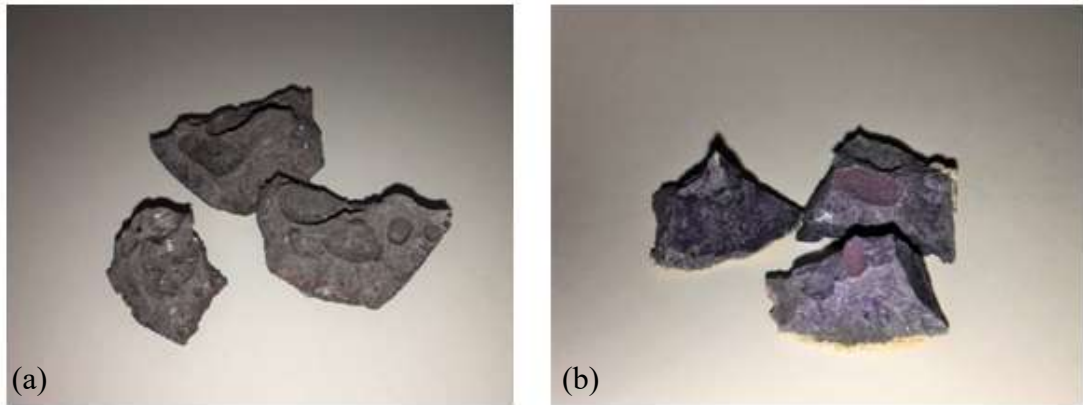
Deney No	W	Co	Fe	Cu	Mn	Cr	Ni
WCB1	57.48	11.85	1.89	1.56	1.22	0.353	0.372
WCB2	56.03	13.22	2.2	1.87	0.298	0.372	0.402
WCB3	54.66	14.97	1.695	1.81	0.237	0.341	0.388
WCB4	53.99	18.08	1.81	-	0.186	0.392	0.375
WCB5	56.51	16.02	0.842	-	0.15	-	0.309
WCB6	55.86	16.71	1.42	-	0.219	0.064	0.331
WCB7	54.14	18.50	1.36	-	0.162	0.172	0.355
WCB8	51.57	21.60	1.36	-	0.099	0.176	0.366
WCB9	50.94	22.21	1.30	-	0.093	0.184	0.336
WCB10	46.97	24.99	2.10	0.933	0.104	0.372	0.471

Yapıda bulunması istenilmeyen, redükleyici olarak kullanılan alüminyumun faz analizlerinde pikine rastlanmamıştır ve XRF sonuçlarından da yola çıkarak yapıdan cüruf ile birlikte uzaklaştığı anlaşılmaktadır. İlk 7 deneyde düşük miktarlarda reaksiyona katılamayan tungsten ve kobalt miktarları mevcut iken WCB8, WCB9 ve

WCB10 numaralı deney sistemlerinde reaksiyona giremeyen tungsten ve kobalt miktarlarında ciddi bir artış olduğu görülmektedir. Yapıdan uzaklaşan kobalt miktarı cüruf görsellerinde de gözle görülür bir değişiklik meydana getirmiştir (Şekil 4.1). Numunelerde olduğu gibi cürufun yapısında da eser miktarda başlangıç hammaddelerimizin içeriğinde bulunmayan Cu, Fe, Cr, Si ve V elementleri yer almaktadır. Si elementinin, bulk numune üzerinden ölçüm alınması sebebiyle cüruf kenarlarından ayrıştırılamayan şamot potanın yapısından geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.3 : Cüruflara ait XRF analizi (birbirlerine göre ağırlıkça oranı).

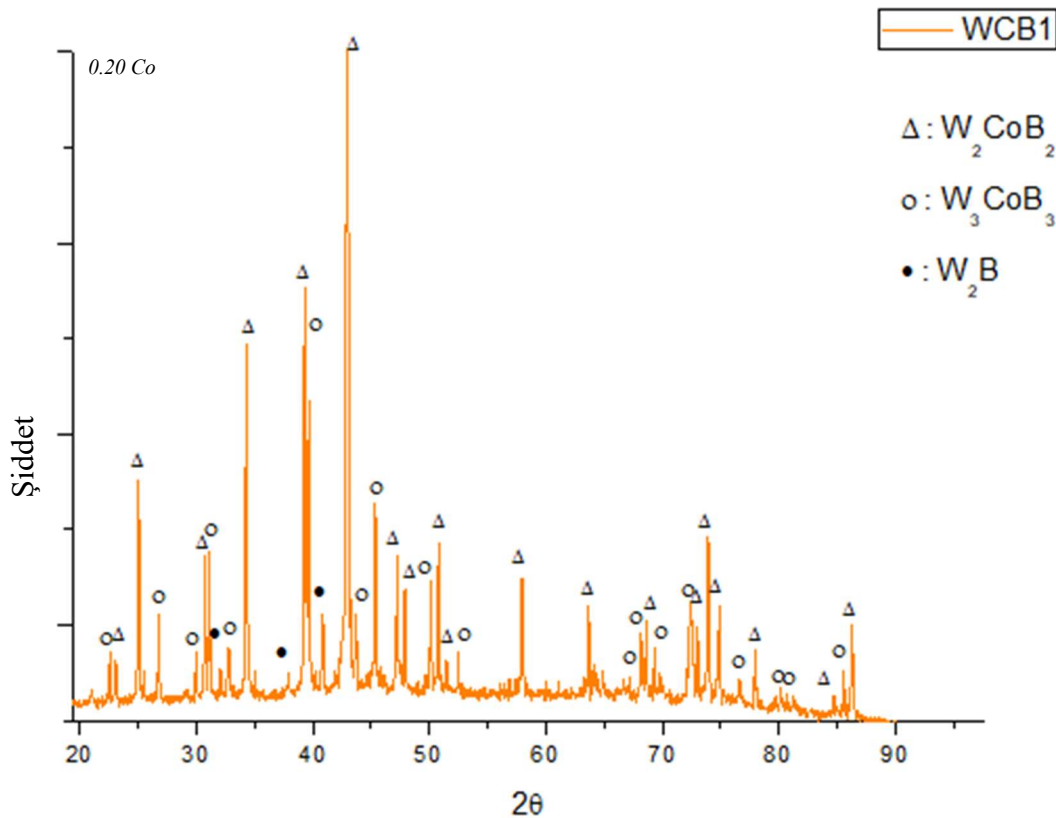
Deney No	W	Co	Al	Cu	Fe	Cr	Si	V
WCB1	4.96	2.17	84.70	1.57	0.827	0.506	3.64	-
WCB2	2.35	1.70	89.70	1.43	0.580	0.352	3.07	-
WCB3	3.44	1.87	85.32	1.21	0.481	-	6.41	0.119
WCB4	5.18	2.28	79.20	-	0.364	0.115	11.77	0.21
WCB5	3.96	2.74	90.25	0.521	0.578	0.386	-	-
WCB6	4.96	2.82	90.06	0.212	0.564	0.339	-	-
WCB7	4.94	4.53	81.06	-	0.793	0.256	6.79	-
WCB8	7.10	5.84	69.75	0.11	0.346	0.093	15.81	-
WCB9	15.57	10.39	70.93	-	0.495	0.154	1.14	0.14
WCB10	24.20	23.02	29.42	0.796	0.687	0.205	-	0.177



Şekil 4.1 : (a)WCB3 ve (b)WCB10 deney sistemlerine ait cüruf numuneleri.

4.3 Faz Analizi

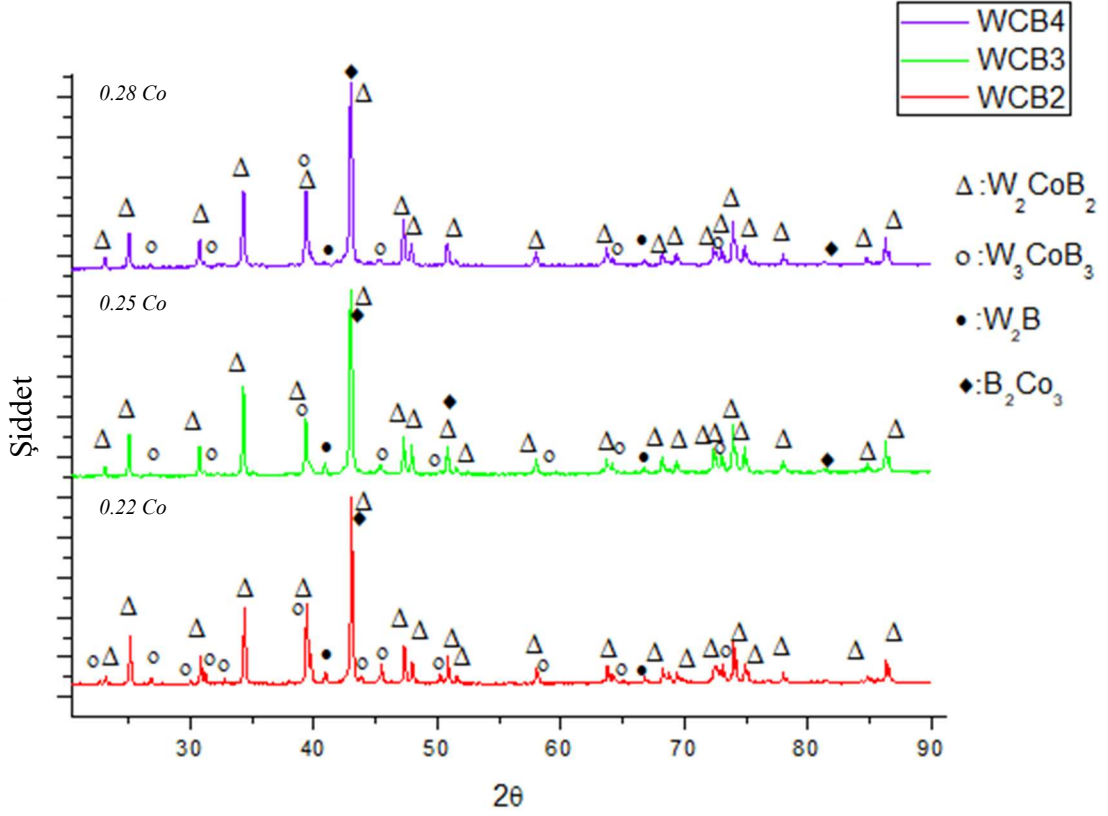
FactSage ile modellemesi yapılarak oluşturulan 10 deney sistemine ait tüm numunelerin bir kısmı toz haline getirilmiş ve toz numuneden X-ışınları difraksiyonu metodu ile faz analizi yapılmıştır. Şekil 4.2 W_2CoB_2 üçlü borürünün SHS yöntemi ile üretilebilirliğinin araştırıldığı birinci deneye ait faz analizini göstermektedir. Ağırlıkça % 53,9 WO_3 , % 10,03 Co_3O_4 ve % 13,01 B_2O_3 hammaddeleri kullanılarak % 23,04 Al ile redüklenen WCB1 deney sisteminin faz analizinde görüldüğü üzere daha önce SHS ile üretilmemiş olan W_2CoB_2 üçlü borür sistemi başarıyla üretilmiştir. Bileşim içerisinde tungsten ve bor miktarlarının kobalt miktarına oranla daha fazla olması nedeniyle de W_2CoB_2 bileşiğine ek olarak yapıda W_3CoB_3 ve W_2B borürleri de oluşmuştur. Ancak ağırlıklı olarak şiddetli pikler W_2CoB_2 fazına ait olup W_2B fazının düşük miktarda oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2 : WCB1 deney sistemine ait XRD analizi.

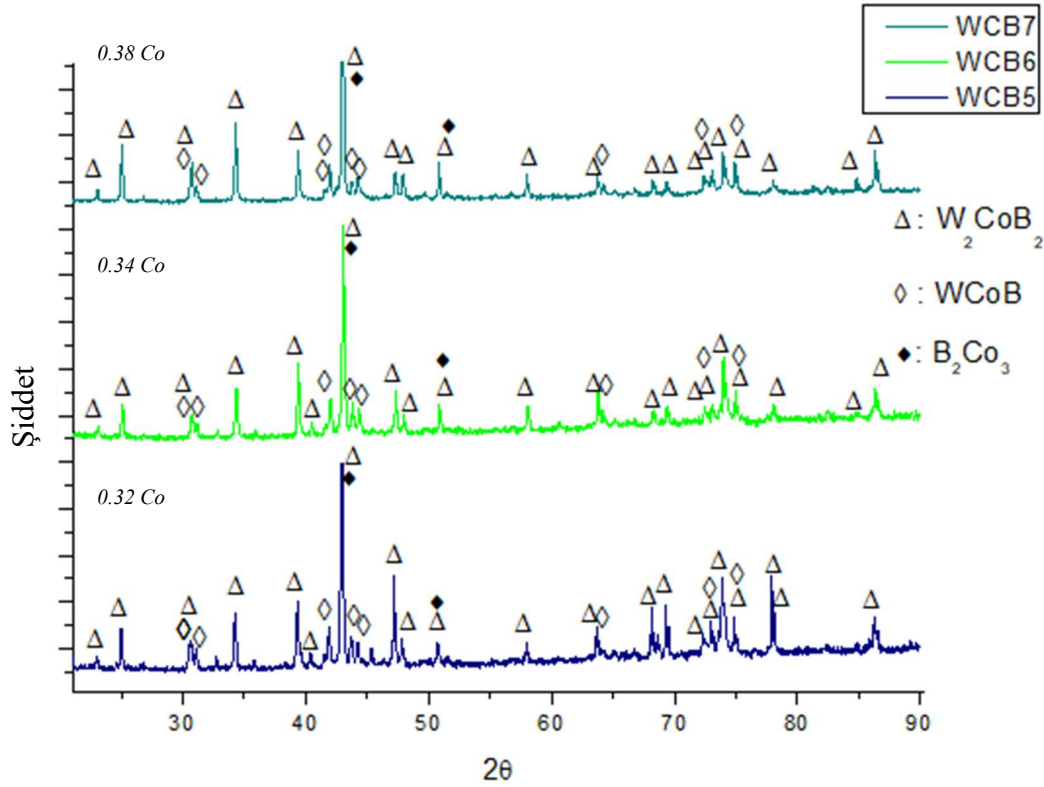
W_2CoB_2 üçlü sisteminin üretiminin gerçekleştirilmesinin ardından yapıdaki kobalt miktarı artırılarak tungsten ve bor miktarlarının azaltılması esasına dayanarak deney sistemleri geliştirilmiştir. Sırasıyla kobalt miktarları ağırlıkça % 11,15, % 12,75 ve % 14,73 olarak belirlenen WCB2, WCB3 ve WCB4 numaralı deney sistemlerine ait faz

analizleri Şekil 4.3'te paylaşılmıştır. WCB1 deney sisteminde de pikleri çok yoğun olmayan W_2B bileşiğinin azalan tungsten ve bor miktarları ile neredeyse kaybolduğu, W_3CoB_3 piklerinin şiddetinde de azalma meydana geldiği gözlemlenmektedir. XRD analizi ile artan kobalt miktarına bağlı olarak yapıda B_2Co_3 fazının da oluştuğu belirlenmiştir.



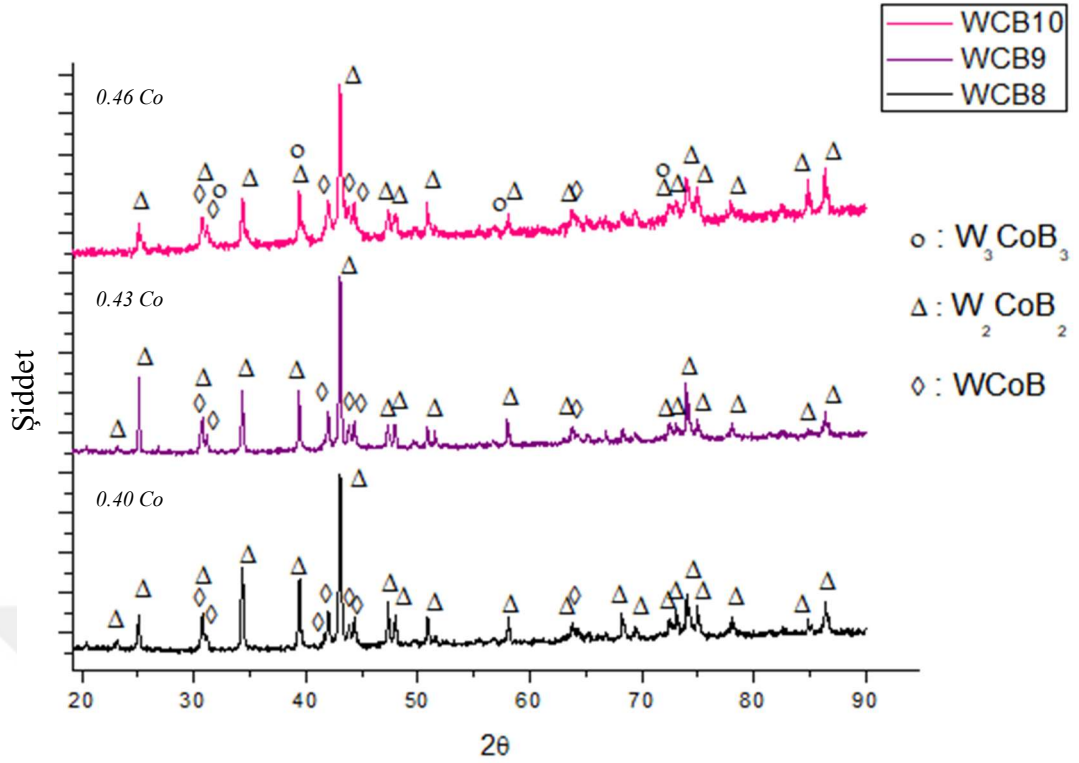
Şekil 4.3 : WCB2, WCB3 ve WCB4 deney sistemlerine ait XRD analizi.

Kobalt miktarlarının ağırlıkça % 16,83, % 17,77 ve % 19,66 olarak belirlendiği sırasıyla WCB5, WCB6 ve WCB7 deney sistemlerinin Şekil 4.4'te paylaşılan faz analizinde görüldüğü üzere önceki deney sistemlerinde pik şiddetleri azalan W_2B ve W_3CoB_3 bileşikleri yerlerini yeni oluşan $WCoB$ üçlü sistemine bırakmışlardır. Bu durumun sebebi olarak azalan tungsten ve bor miktarlarına karşılık yapıda bağ yapacak kobalt miktarının artmış olması gösterilebilir. B_2Co_3 bileşiğinin halen yapı içerisinde mevcut olduğu da faz analizi sayesinde tespit edilmiştir.



Şekil 4.4 : WCB5, WCB6 ve WCB7 deney sistemlerine ait XRD analizi.

Şekil 4.5'te ise WCB8, WCB9 ve WCB10 deney sistemlerinin XRD analizine yer verilmiştir ve sırasıyla sisteme eklenen kobalt ağırlıkça % 21,27, % 22,92 ve % 24,20 miktarlarına kadar yükseltilmiştir. Artan kobalt ve azalan tungsten-bor miktarlarının bir sonucu olarak B_2Co_3 fazının artık yapı içerisinde mevcut olmadığı dikkat çekmektedir. Ek olarak, WCB8 ve WCB9 deney sistemlerinde yapıda yalnızca W_2CoB_2 ve $WCoB$ bileşikleri mevcutken WCB10 deney sisteminde yeniden W_3CoB_3 fazının da oluştuğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin ise özellikle WCB10 deney sistemine ait cürufun elementel analizinde reaksiyona giremeyen ve saçılmalar nedeniyle cüruf ile yapıdan uzaklaşan kobalt miktarının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapı içerisinde bağ yapacak kobalt miktarı azaldığı için W_3CoB_3 fazı tekrar oluşmuştur.



Şekil 4.5 : WCB8, WCB9 ve WCB10 deney sistemlerine ait XRD analizi.

4.4 Mikroyapı Analizi

EDS ile hafif elementlerin analizinde birtakım doğal fiziksel problemler mevcuttur. Bunlar; düşük floresans verimi, absorpsiyon ve ağır elementlerin L, M, N çizgileri ile piklerin üst üste gelmesi olarak özetlenebilir. Düşük enerjilerinden dolayı, üretilen çoğu X-ışını numune yüzeyine ulaşmadan absorplanır. Bununla birlikte, dedektöre doğru hareket etmeyi başarabilen fotonlar da dedektör giriş penceresi ve dedektörün diğer bileşenleri tarafından emilebilir. Ek olarak, düşük foton enerjileri nedeniyle hafif elementler için çok düşük hızlanma voltajları (≤ 5 kV) tercih edilmelidir. Fakat numunede bulunan diğer elementlerin K çizgileri bu voltajda ortaya çıkmayacaktır. Bu nedenle düşük voltaj ile çalışmakta sorunu tam anlamıyla çözmemektedir. Tüm bu sebepler dolayısıyla EDS analizlerinde bor elementinin yapı içerisindeki oranının tam ve doğru olarak okunamama problemi yaşanmaktadır.

WCB3 (0,25 Co) ve WCB10 (0,46 Co) deney sistemlerinin numunelerine taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile geri saçılmış elektron (backscattered electron: BSE) modu kullanılarak mikroyapı analizi yapılmıştır. Hem SEM ile mikroyapı görüntüleri alınmış hem de genel ve nokta EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

WCB3 deney sistemine ait genel ve nokta elementel analizlerinin sonuçlarına sırasıyla Çizelge 4.4 ve 4.5'te yer verilmiştir.

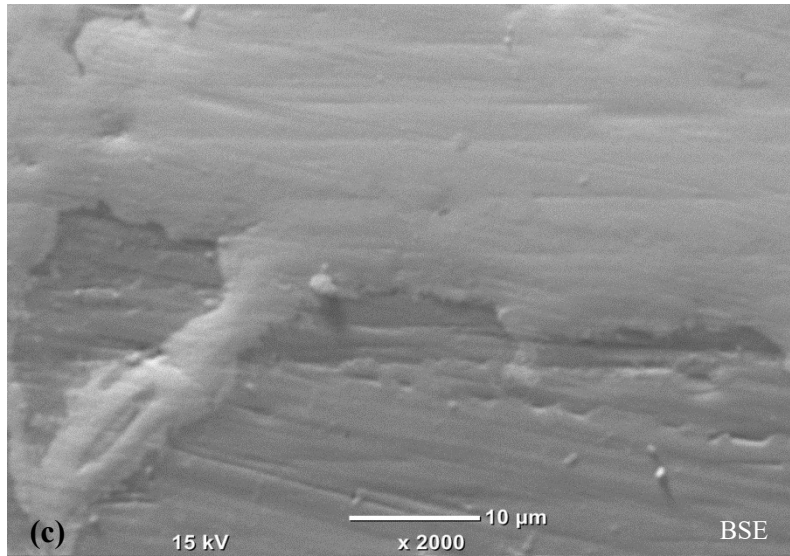
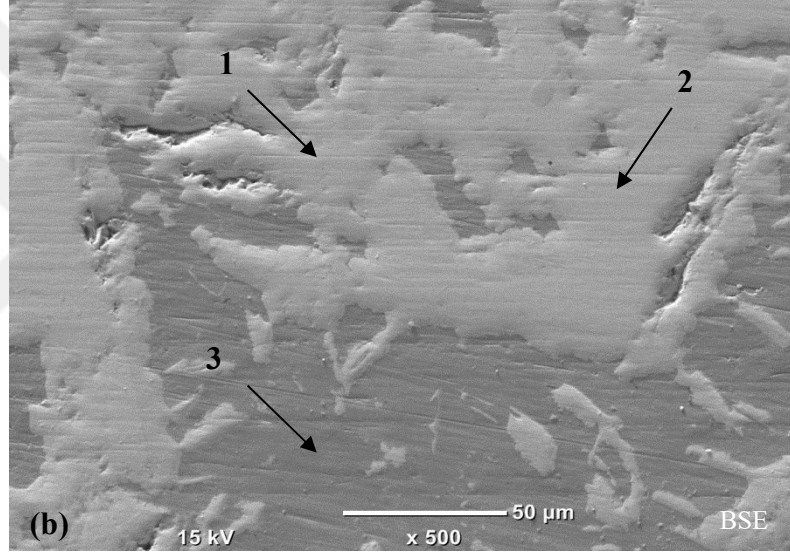
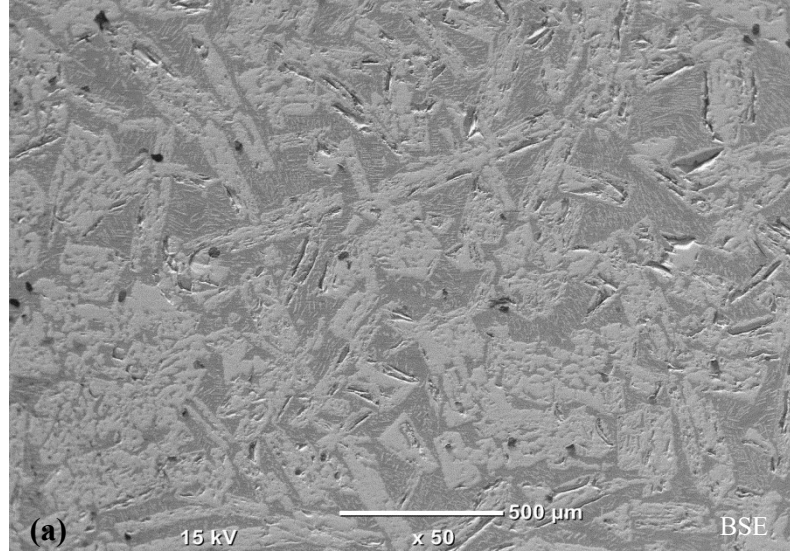
Çizelge 4.4 : WCB3 deney sistemine ait genel EDS analizi.

WCB3 Kompozisyonu (%Ağ.)	Element	%Ağ.	%mol
51,36WO ₃ +12,75Co ₃ O ₄ +12,87B ₂ O ₃ +23,02Al	B K*	4.56	28.80
	Co K	45.38	52.60
	W M	50.06	18.60
	Toplam	100.0	100.0

Çizelge 4.5 : WCB3 deney sistemine ait nokta EDS analizi (%Ağ.).

Nokta	B	Co	W	Faz
1	-	45.22	54.28	W ₃ CoB ₃
2	-	42.41	57.59	W ₂ CoB ₂
3	-	95.22	4.78	B ₂ Co ₃

XRD analizlerine istinaden WCB3 deney sisteminde olması beklenen fazlar W₂CoB₂, W₃CoB₃, W₂B ve B₂Co₃'tür. Şekil 4.6'da yer verilen mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri göz önünde bulundurularak faz tayini çalışmaları yapılmıştır. W₂CoB₂ ve W₃CoB₃ fazları % kütlece birbirine yakın değerler sergilemektedirler, bu nedenle aralarında keskin bir renk farklılığı olmayabilir. Ancak diğer fazlara göre daha ağır fazlar oldukları için beyaz bölgelerde iki fazın bir arada yer aldığı tahmin edilmektedir. 3 numaralı koyu renkli bölgede ise hem borun okunmaması ve tungsten oranının çok düşük olması hem de kobalt miktarının ağırlıkça % 95 değerlerine ulaşması sebebiyle B₂Co₃ fazının yer aldığı düşünülmektedir. Ek olarak, WCB3 deney sisteminde W₂B fazının da yer aldığı bilinmekteydi, ancak pik şiddetlerinin düşük olması ve nokta EDS analizlerinin yapı içerisinde bulunduğu yerlere denk gelmemesi sebebiyle analiz sonuçlarında yer almamaktadır. Ancak çok az da olsa beyaz bölgeler arasında yer alabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.6 : WCB3 deney sistemine ait SEM görüntüleri (a) x50, (b) x500, (c) x2000.

WCB10 deney sistemine ait genel ve nokta elementel analizlerinin sonuçlarına sırasıyla Çizelge 4.6 ve 4.7’de yer verilmiştir.

Çizelge 4.6 : WCB10 deney sistemine ait genel EDS analizi.

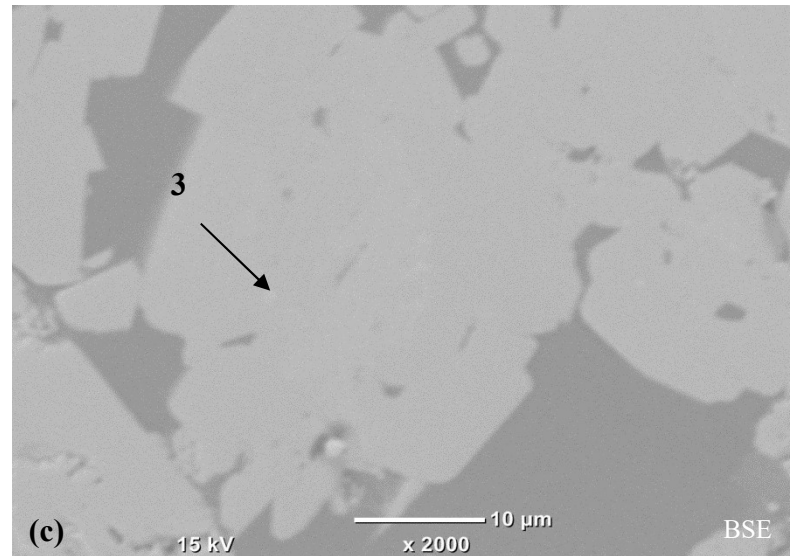
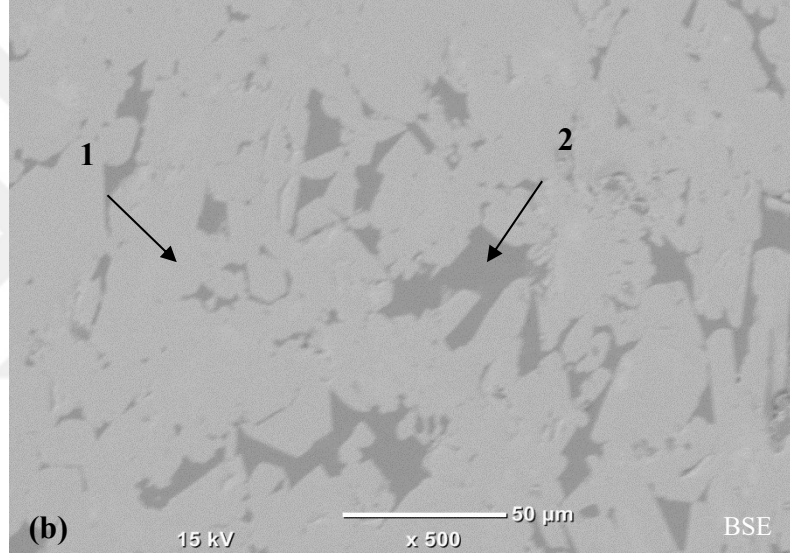
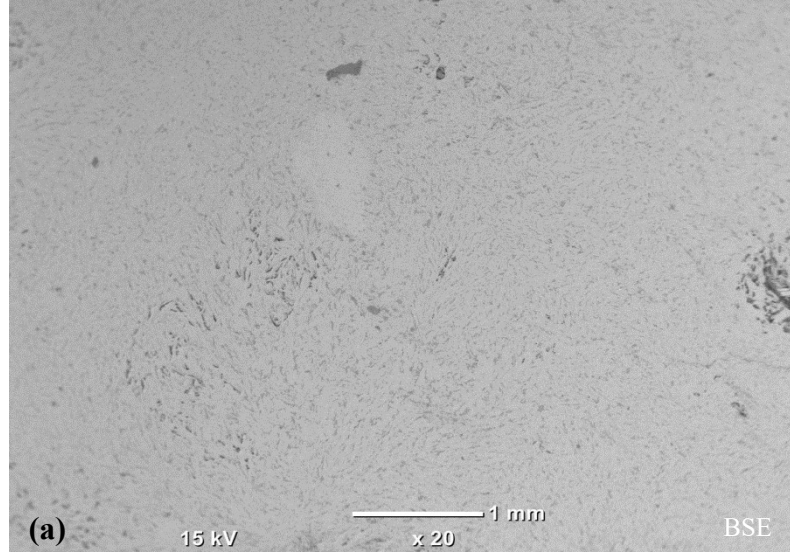
WCB3 Kompozisyonu (%Ağ.)	Element	%Ağ.	%mol
38,83WO ₃ +24,2Co ₃ O ₄ +15,29B ₂ O ₃ +21,67Al	B K*	4.10	35.96
	Co K	13.34	21.46
	W M	82.56	42.58
	Toplam	100.0	100.0

Çizelge 4.7 : WCB10 deney sistemine ait nokta EDS analizi (%Ağ.).

Nokta	B	Co	W	Faz
1	34.81	12.47	52.71	W ₂ CoB ₂
2	53.92	28.69	17.38	WCoB
3	22.08	18.58	59.34	W ₃ CoB ₃

XRD analizleri ile birlikte WCB10 deney sisteminde yer almasını beklediğimiz fazlar W₂CoB₂, WCoB ve W₃CoB₃ üçlü sistemleridir. EDS analizleri sonucunda mikroyapı görüntülerinin XRD analizlerini destekler nitelikte olduğu gözlenmiştir. BSE modunda görüntüleme işlemi yapıldığı için öncelikle koyu renkli fazın daha düşük ağırlığa sahip olan WCoB fazı olduğu yorumu yapılabilmektedir. Faz analizleri dolayısıyla bilindiği üzere W₃CoB₃ fazı sistem içerisinde çok düşük şiddetlerde yer almaktadır, bu nedenle mikroyapı görüntülerindeki küçük açık renkli bölgelerin W₃CoB₃ fazına ait olduğu tahmin edilmektedir. Yapı içerisinde yoğun olarak olduğu bilinen W₂CoB₂ fazının ise beyaz renkli bölgeler olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.7).

WCB3 deney sisteminin mikroyapı analizinde yapıda B₂Co₃ matrisi yer alırken artan kobalt ve azalan tungsten-bor miktarları ile mikroyapının değiştiği gözlemlenmiştir. Kompozisyon değiştikçe yapıdaki matrisin neredeyse kaybolduğu ve yalnızca intermetaliklerden oluşan bir yapıya dönüştüğü görülmektedir.

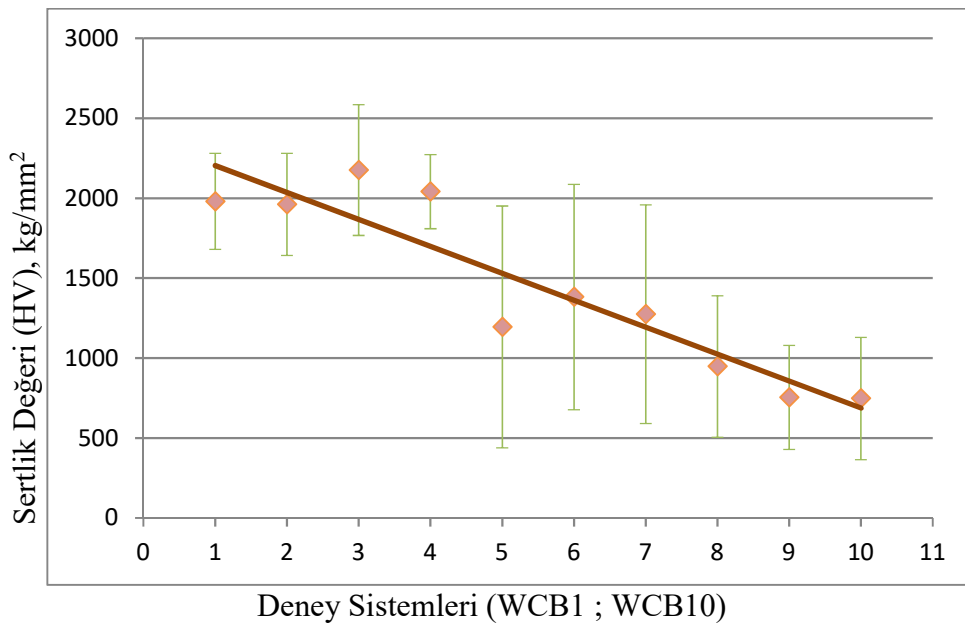


Şekil 4.7 : WCB10 deney sistemine ait SEM görüntüleri (a)x20, (b)x500, (c)x2000.

4.5 Sertlik Analizi

Her deney sistemi için bakalite alınan ve zımparalama, parlatma işlemlerine tabi tutulan numunelere 200 gram yük altında Vickers mikrosertlik testi yapılmıştır. Tüm numuneler için yapılan 10 ölçüm sonucu ve ortalama sertlik değerlerine Çizelge 4.8’de yer verilmiştir.

Faz analizlerinin sonuçları incelenirken W_2CoB_2 fazının en yüksek pik şiddetlerine WCB3 sistemi ile ulaşıldığı görülmüştü, sertlik sonuçları da kontrol edildiğinde en yüksek ve homojen sertlik değerlerine WCB3 sistemi ile ulaşıldığı da anlaşılmaktadır. Yapıdaki kobalt miktarını artırıp tungsten ve bor miktarları düşürüldüğünde sistemlerin sertlik değerlerinin azaldığı ve homojen bir dağılım sergilemediği gözlenmektedir. WCB5 ile birlikte yapıdaki sertlik değerlerinde ciddi düşüşler meydana gelmektedir. Bunun sebebi yapıdaki W_3CoB_3 fazının kaybolup WCoB fazının oluşmasıdır. Sertlik ölçümleri sırasında da mikroskop ile yapının incelemesi yapıldığında WCB5, WCB6, WCB7 ve WCB8 sistemlerinde farklı faz bölgeleri oluştuğu ve bölgelerin sertlik değerlerinin birbirinden çok farklı olduğu gözlenmiştir. WCB3 deney sistemi, WCB10 deney sistemine oranla tungsten ve borca zengindir, bu nedenle sertlik değeri de daha yüksektir. Ancak WCB10 deney sisteminde bor tüm yapıya dağılmış haldedir ve yapıdaki tungsten-bor oranı da azaldığı için daha yumuşak bir faz olduğu tahmin edilen WCoB fazı oluşmaktadır. Şekil 4.8’de sertlik sonuçları ortalamaları standart sapmaları ile birlikte belirtilmiştir.



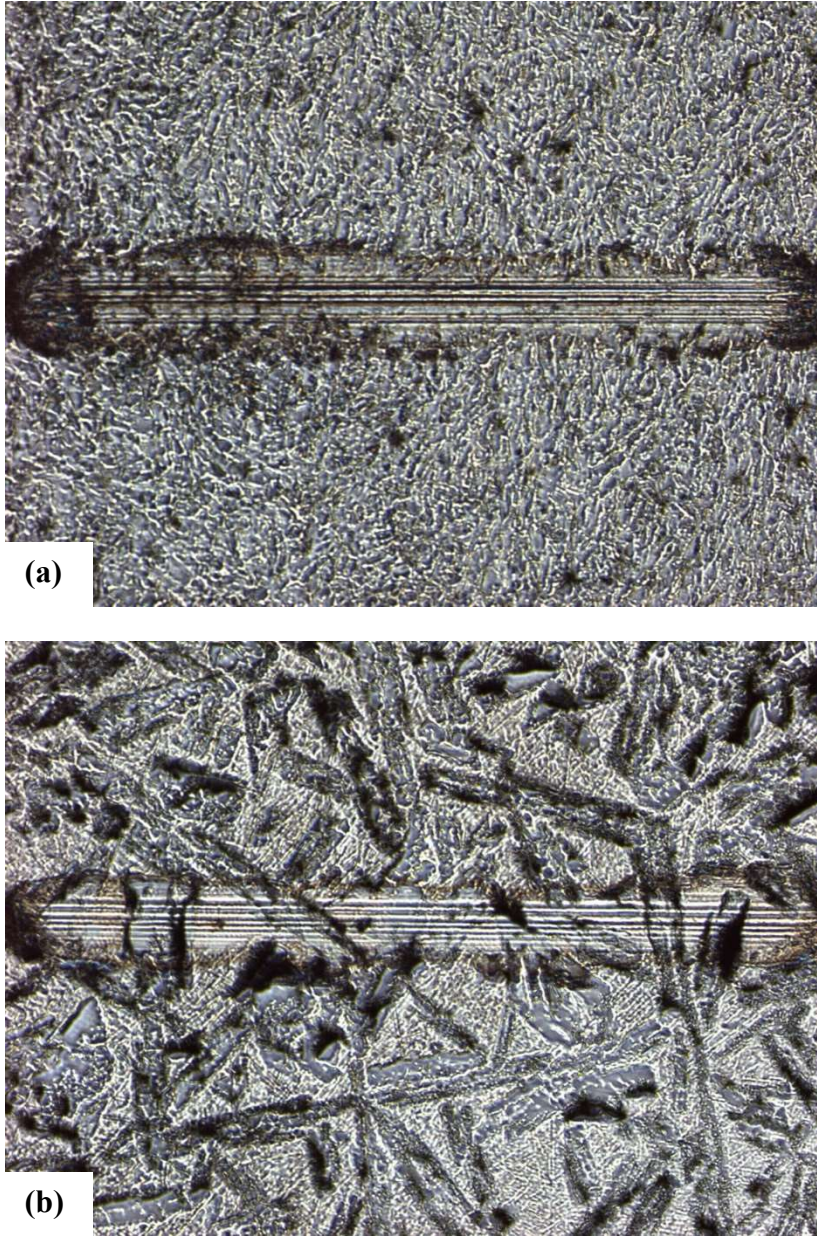
Şekil 4.8 : Tüm deney sistemlerine ait sertlik testi sonuçları ve standart sapmaları.

Çizelge 4.8 : Sertlik testi sonuçları ve standart sapmaları (HV0.2).

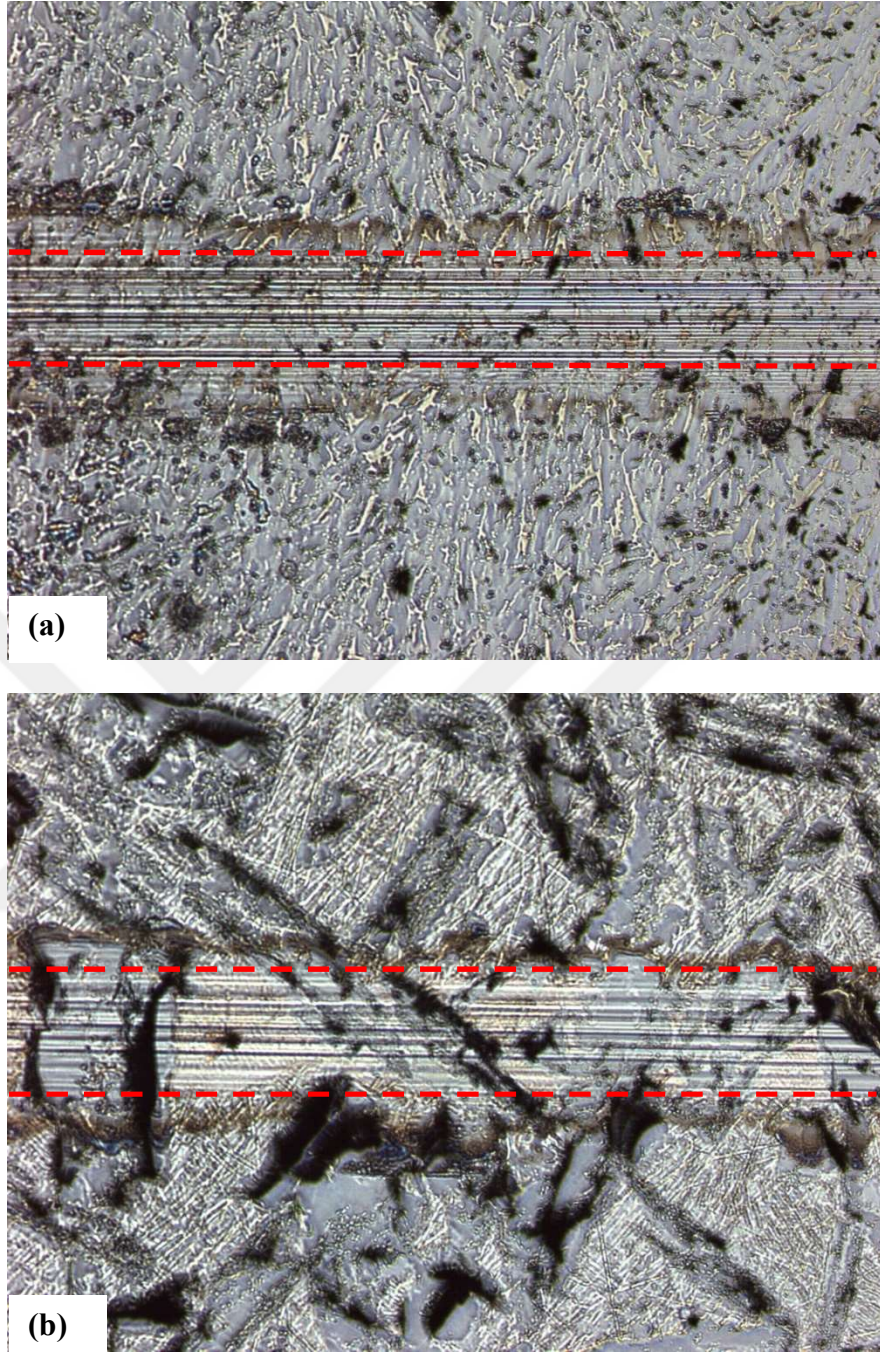
Sertlik Testi No	WCB1 (HV)	WCB2 (HV)	WCB3 (HV)	WCB4 (HV)	WCB5 (HV)	WCB6 (HV)	WCB7 (HV)	WCB8 (HV)	WCB9 (HV)	WCB10 (HV)
1	1573	2095,1	1580,2	2059,3	1671,7	488,6	753,9	999,8	570,6	473,6
2	1958,6	1566	2233,9	1981,8	548	2556,3	611,9	1040,5	528,5	923,5
3	1761,6	2392,7	2824	2085,7	483	1865,5	2500	1120,9	822,1	431,3
4	2416	2306,7	2584,2	2215	650	563,3	1096,7	614,9	1423,7	1104,4
5	1638,5	2292,2	2522,7	1840,6	1354,1	1936,2	1581,2	1564,9	493,1	410,6
6	1794,8	1618	2408,2	1629,8	874,4	1885,5	663,1	639,4	628,1	512,4
7	2136,6	1823,9	1798,6	2473,5	596	1583,3	1950,3	617,9	1250	1141,5
8	2196,2	1704,7	1718,7	2098,2	2801,9	657,2	583,1	1784,9	550,8	521
9	1915,4	2154,6	2088,8	2171,1	1006,7	1417,6	1977,5	546,3	551,2	475,8
10	2406,2	1658,3	1999,3	1856,3	1965,7	866,4	1029	544,7	721	1478,2
Ortalama (HV)	1979,69± 300	1961,22± 319	2175,86± 409	2041,13± 232	1195,15± 756	1381,99± 705	1274,67± 683	947,42± 442	753,91± 325	747,23± 382

4.6 Aşınma Testi Sonuçları

WCB3 ve WCB10 deney sistemlerine ait numuneler aşınma testine tabi tutulmuştur. 2 mm iz uzunluğu boyunca alümina bilya tarafından 4 N yük uygulanması suretiyle numune yüzeyinde bir kayma mesafesi yaratılması prensibine dayanmaktadır. Aşınma testi ardından numune yüzeyindeki hacim kaybı hesaplanarak numuneye ait aşınma direnci hesaplanmaktadır.



Şekil 4.9 : (a) WCB3 (0.25 Co) ve (b) WCB10 (0.46 Co) deney sistemlerinin x 50 büyütmede aşınma izleri.



Şekil 4.10 : (a) WCB3 (0.25 Co) ve (b) WCB10 (0.46 Co) deney sistemlerinin x 100 büyütmede aşınma izleri.

WCB3 ve WCB10 deney sistemlerinin aşınma testi sonrasında x50 ve x100 büyütmede SEM görüntülerine Şekil 4.9 ve 4.10'da yer verilmiştir. Şekil 4.10'da görüleceği üzere WCB10 deney sistemi numunesinin aşınma bölgesi WCB3'e göre daha geniştir, dolayısıyla hacim kaybı da WCB3'e göre daha yüksektir. Hacim kaybının yüksek olması aşınma direncinin düşük olması anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.9’da yer alan aşınma testi sonuçları da SEM görüntülerinin yorumları ile birbirini doğrulamaktadır. Ek olarak, aşınma direnci ile sertlik sonuçlarının doğru orantılı olduğu ve yüksek sertlik değerine sahip olan WCB3 deney sisteminin aşınma direncinin de yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.9 : Aşınma testi sonuçları.

Deney No	Aşınma Oranı (Wear Rate)	Sürtünme Katsayısı
WCB3	$4.87 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	0.354
WCB10	$9.38 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	0.379

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile W_2CoB_2 -Co borür bazlı kompozitlerin üretilebilirliği ve artan kobalt miktarına bağlı olarak yapıda meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.
2. Yapılan çalışmalarda hammadde olarak WO_3 , Co_3O_4 , B_2O_3 tozları, redükleyici olarak ise Al tozu kullanılmıştır.
3. SHS deneylerinin öncesinde uygun deney koşullarının belirlenmesi amacıyla FactSage 7.0 termokimyasal veri tabanı programı ile termodinamik simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu veri tabanını kullanarak, deney sistemlerine ait adyabatik sıcaklık değerleri, reaksiyonlar nedeniyle açığa çıkan ısı ve enerji değerlerine ve elde edilecek sonuç ürünlere ulaşılmıştır. Simülasyon çalışmaları sonucunda elde edilen değerlerden, reaksiyonların kontrollü bir şekilde gerçekleşerek kendiliğinden ilerleyebileceği görülmüştür.
4. SHS deneylerinin ilk aşamasında W_2CoB_2 üçlü borür sistemi oluşturulmak istendiği için molar bileşim 0,4;0,2;0,4 olarak belirlenmiştir. Daha sonraki deney sistemlerinde tungsten ve bor miktarları azaltılırken kobalt miktarı arttırılmış olup bu değişimin elde edilen alaşımlar üzerinde verim ve bileşim açısından etkisi incelenmiştir. Artan kobalt miktarı ve bir miktar azalan Al oranı ile verimde çok büyük değişiklikler meydana gelmemiş olup % 83 – 91 aralığında metal kazanımı sağlanmıştır.
5. Numunelerin kimyasal analizi ile şarjda arttırılan kobalt miktarının nihai üründe de arttığı, buna bağlı olarak şarjda azaltılan tungsten miktarının nihai üründe azaldığı görülmüştür. Nihai üründe bulunması istenmeyen redükleyici olarak kullanılan alüminyumun ise yapıda yer almadığı tespit edilmiştir. Cürufların kimyasal analizi ile redükleyici alüminyumun yapıdan Al_2O_3 olarak uzaklaştığı görülmüştür. Artan kobalt miktarına bağlı olarak son deney aşamalarına ait cüruflarda önceki deneylere kıyasla daha fazla miktarda kobaltın yer alması da incelenmiştir.

6. Faz analizi ile kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi kullanılarak literatürde ilk kez W_2CoB_2 üçlü borür sisteminin başarıyla üretildiği tespit edilmiştir. W_2CoB_2 üçlü borür sistemine ek olarak yapı içerisinde W_3CoB_3 ve $WCoB$ üçlü borür sistemlerinin de olduğu gözlemlenmiştir. Artan kobalt ve azalan tungsten-bor miktarlarına bağlı olarak WCB2, WCB3 ve WCB4 numaralı deney sistemlerinde W_2CoB_2 , W_3CoB_3 , B_2Co_3 ve W_2B fazları oluşmuştur. Kobalt miktarının daha da artması ve yapı içerisindeki tungsten-bor oranının azalması ile WCB5, WCB6, WCB7, WCB8 ve WCB9 numaralı deney sistemlerinde W_3CoB_3 , B_2Co_3 ve W_2B fazları kaybolarak yerini $WCoB$ fazına bırakmıştır. Kobalt miktarının artmasına bağlı olarak deney sırasındaki saçılmanın artması ile WCB10 numaralı deney sisteminde W_2CoB_2 ve $WCoB$ fazlarına ek olarak W_3CoB_3 fazının yeniden olduğu görülmüştür.

7. WCB3 ve WCB10 deney sistemlerine yapılan mikroyapı analizinin de faz analizini doğrular nitelikte olduğu tespit edilmiştir. WCB3 deney sisteminin mikroyapı görüntüsünde B_2Co_3 matrisi içerisinde W_2CoB_2 ve W_3CoB_3 fazlarının yer aldığı görülmüş olup W_2B fazının da bu bölgeler içerisinde yer aldığı öngörülmüştür. WCB10 deney sisteminin mikroyapı görüntüsünde ise matrisin neredeyse kaybolduğu ve yapının yalnızca W_2CoB_2 , W_3CoB_3 ve $WCoB$ intermetaliklerinden olduğu gözlemlenmiştir.

8. Tüm deney sistemlerine 2 N yük altında uygulanan Vickers mikrosertlik testleri sonucunda en yüksek sertlik değerine WCB3 deney sisteminde, en düşük sertlik değerine ise WCB10 deney sisteminde ulaşıldığı görülmüştür. Yapı içerisindeki kobalt miktarı artırılıp tungsten ve bor miktarları azaltıldığında sertlik değerlerinde de bir düşüşün meydana geldiği tespit edilmiştir. WCB3 deney sisteminin sertlik değerinin daha yüksek olmasının sebebinin, yapı içerisinde daha fazla miktarda bor olması ve borür bir matrisin meydana gelmesinin olabileceği öngörülmektedir. WCB10 deney sisteminde ise bor tüm yapıya dağılmış halde bileşikler oluşturmuştur ve diğer üçlü sistemlere oranla daha yumuşak bir faz olduğu tahmin edilen $WCoB$ fazının da oluşması ile sertlik değerinde azalma meydana geldiği öngörülmektedir.

9. WCB3 ve WCB10 deney sistemlerine uygulanan aşınma testi sonuçlarında WCB3 deney sisteminin aşınma oranı $4.87 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ iken WCB10 deney sisteminin aşınma oranı $9.38 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak ölçülmüştür. Bu durumda aşınma oranı daha düşük olan WCB3 deney sisteminin aşınma direncinin WCB10 deney sistemine

oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, aşınma testi sonuçlarının sertlik testi sonuçları ile uyumlu olduğu da görölmüştür.

10. Literatürde henüz W-Co-B üçlü borürleri için yeterince deneysel çalışma kaynağı bulunmamaktadır. Bu nedenle tungsten karbür-kobalt sistemlerine alternatif bir uygulama alanı olabilmeleri için W-Co-B üçlü sistemi hakkında detaylı çalışmalar devam ettirilmelidir. Farklı görüntüleme teknikleri kullanılarak özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi ve incelenebilmesi sağlanmalıdır.





KAYNAKLAR

- [1] **Cantor, B., Dunne, F., Stone, I.** (2004). *Metal and Ceramic Matrix Composites*. IOP Publishing Ltd. London.
- [2] **Cuevas, A.C., Becerril, E.B., Martinez, M.S., Ruiz, J.L.** (2018). *Metal Matrix Composites : Wetting and Infiltration*. Springer. Switzerland.
- [3] **Balci, Ö. ve Ağaoğulları, D.** (2011). Mineral çeşitli metal borürlerin mekanokimyasal sentezleme ve mekanik alaşımlama yöntemleri ile üretimi. *Metalurji*, 160, pp. 26-30. Erişim adresi https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi160/d160_2630.pdf
- [4] **Ma, K., Cao, X. Ve Xue, X.** (2019). Mechanical properties, microstructure, and grain orientation of hot pressed WB₂ ceramics with Co as a sintering additive. *Ceramics International*. Erişim adresi <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.196>
- [5] **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, WB₂, W₂B₅. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 110-111, 75-86.
- [6] **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, pp. 232-237.
- [7] **Yiğitbaşıoğlu, H.** (2004). Türkiye için önemli bir maden : bor. Erişim adresi <http://dergiler.ankara.edu.tr/dergiler/33/825/10467.pdf>
- [8] **Yakovlev, V.I., Sobachkin, A.V., Sitnikov, A.A.** (2013). Application of self-propagating high-temperature synthesis and mechanoactivating treatment for producing multi-component composite alloying materials. *Applied Mechanics and Materials*. Vol 379. pp. 173-177.
- [9] **Natarajan, N., Krishnaraj, V., Davim, J.P.** (2015). *Metal Matrix Composites : Synthesis, Wear Characteristics, Machinability Study of MMC Brake Drum*. Springer. Portugal.
- [10] **Kainer, K.U.** (2006). *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. Wiley-VCH. Germany.
- [11] **Nishida, Y.** (2001). *Introduction to Metal Matrix Composites : Fabrication and Recycling*. Springer. Japan.
- [12] **Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A., Lavernia, E.J.** (1991). Particulate reinforced metal matrix composites – a review. *Journal of Materials Science*, 26, pp. 1137-1156.

- [13] **Hull, D., Clyne, T.W.** (1981). *An Introduction to composite materials*. Cambridge University Press. England.
- [14] **Lynch, C.T., Kershaw, J.P.** (1972). *Metal Matrix Composites*. CRC Press. US.
- [15] **Kalemtaş, A.** (2014). Metal matrisli kompozitlere genel bir bakış. *Putech&Composites*, 22, pp. 18-30.
- [16] **Naplocha, K.** (2018). Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of intermetallic matrix composites. *Intermetallic Matrix Composites- Properties and Applications*. pp. 203-220.
- [17] **Habashi, F.** (1997). Boron, in *Handbook of extractive metallurgy*, Vol. 4, pp. 1985-2028. Wiley-VCH, New York.
- [18] **Matkovich, V.I., Samsonov, G.V., Hagemulleri P., Lundstorm, T.** (1977). *Boron and Refractory Borides*. Springer-Verlag, New York.
- [19] **Dearnley, P.A., Schellewald, M., Dahm, K.L.** (2005). Characterisation and wear response of metal-boride coated WC-Co. *Wear* 259. pp. 861-869.
- [20] **Omran, J.G., Sharifitabar, M., Afarani, M.S.** (2018). On the self-propagating high-temperature synthesis of tungsten boride containing composite powders from WO_3 - B_2O_3 -Mg system. *Ceramics International*. Erişim adresi <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.044>
- [21] **Desmaison, J., Desmaison, M.** (1999). Boride/nitride composites : synthesis and properties. *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. pp. 267-284.
- [22] **Kandpal, B.C., Kumar, J., Singh, H.** (2014). Production technologies of metal matrix composite : a review. *International Journal of Research in Mechanical Engineering and Technology*. Vol. 4. pp. 27-32.
- [23] **Shabalin, I.L.** (2014). Tungsten. *Ultra-high temperature materials*. pp. 237-316.
- [24] **Kiessling, R.** (1947). The crystal structures of molybdenum and tungsten borides. *Acta Chem. Scand.* pp. 893-916.
- [25] **Chretien, A., Helgorsky, J.** (1961). Borides of molybdenum and tungsten, MoB and WB; New compounds. *Compt. Rend. (Paris)*. pp. 742-744.
- [26] **Rudy, E., Benesovsky, F., Toth, L.** (1963). The investigation of the ternary systems of the group V and VI metals with boron and carbon. *Z.Metallkd.* Vol 54. pp. 345-353.
- [27] **Rudy, E., Windisch, S.** (1965). Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-B-C-Si Systems. Part I. Related Binary Systems. Vol. 3. Systems Mo-B and W-B. *Tech.Rep.AFML-TR-65-2, Part I, Vol. III*.
- [28] **Portnoi, K.I., Romashov, V.M., Levinskii, Y.V., Romanovich, I.V.** (1967). Phase diagram of the system tungsten-boron. *Poroshk. Met.* Vol 5(53). pp. 75-80.
- [29] **Romans, P.A., Krug, M.P.** (1966). Composition and crystallographic data for the highest boride of tungste. *Acta Crystallogr.* Vol 20. pp. 313-315.

- [30] **Yamamoto, H., Morishita, M., Miyake, Y., Hiramatsu, S.** (2017). Determination of gibbs energy of mixing of tungsten-boron binary system by electromotive force measurement using solid electrolyte. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol 48, pp. 1703-1714.
- [31] **Duschanek, H., Rogl, P.** (2007). Critical assessment and thermodynamic calculation of the binary system boron-tungsten (B-W). *Journal of Phase Equilibria*. Vol 16, pp. 150-161.
- [32] **Zhang, T., Yin, H., Zhang, C., Zhang, R., Jiang, X., Zheng, Q., Qu, X.** (2019). First-principles study on the mechanical properties and electronic structure of V doped WCoB and W₂CoB₂ ternary borides. *Materials*. Vol. 12, p. 967.
- [33] **Tavadze, G.F., Shteinberg, A.S.** (2013). *Production of Advanced Materials by Methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Springer. Georgia. USA.
- [34] **Moghaddam, S.R., Derin, B., Yücel, O., Sönmez, M.Ş., Sezen, M., Bakan, F., Sanin, V., Andreev, D.** (2019). Production of Mo₂NiB₂ based hard alloys by self-propagating high-temperature synthesis. *High Temperature Materials and Processes*. Vol. 38, pp. 683-691.
- [35] **Borovinskaya, I.P.** (1992). Chemical classes of the SHS processes and materials. *Pure & Appl. Chem*. Vol. 64, pp. 919-940.
- [36] **Merzhanov, A.G., Sharivker, S.Y.** (1999). Self-propagating high-temperature synthesis of carbides, nitrides, and borides. *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides*. pp. 205-222.
- [37] **Rezaeezadeh, M., Afarani, M.S., Sharifitabar, M.** (2017). WC-TiC-Al₂O₃ composite powder preparation by self-propagating high-temperature synthesis route. *Ceramics International*. Vol. 43, pp. 15683-15693.
- [38] **Naplocha, K.** (2018). Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of intermetallic matrix composites. *Intermetallic Matrix Composites*. pp. 203-220.
- [39] **Martinez Pacheco, M.** (2007). Self-sustained high-temperature reactions-initiation, propagation and synthesis. (Doktora tezi). Delft University of Technology, Madrid.
- [40] **Subrahmanyam, J., Vijayakumar, M.** (1992). Review Self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Materials Science*. 27. pp. 6249-6273.
- [41] **Yazıcı, S.** (2009). *Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile tungsten borür tozu üretimi*. (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [42] **Chanadee, T., Niyomwas, S., Wannasin, J.** (2012). Novel synthesis of tungsten alloys from metal oxide by self-propagating high-temperature synthesis reaction. *Procedia Engineering*, Vol. 32, pp. 628-634.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ebru Gözütok
Doğum Tarihi ve Yeri : 18/05/1993 Çanakkale
E-posta : ebru.gztok@gmail.com



ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programı

YAYINLAR:

- **Berksoy-Yavuz, A., Mensur-Alkoy, E., Gozutok, E., Dursun, S., Yılmaz, H., Alkoy, S.** (2019). Structural and electrical properties of <001> textured 0.26PIN-0.40PMN-0.34PT ternary system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 (20). pp. 18548-18556.