

## Mekanik Alaşım ile WC Tozlarının Sentezi ve İlişkin Karakterizasyon Çalışmaları

Nihan Özkan AYTEKİN<sup>1,2</sup>, Duygu AĞAOĞULLARI<sup>1</sup>, M.Lütfi ÖVEÇOĞLU<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Istanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Partikül Malzemeler Laboratuvarları (PML), 34469 Maslak, İstanbul, Türkiye*

<sup>2</sup>*Ataşehir Adıgüzel Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Ataşehir, İstanbul, Türkiye*

e-posta: nianozkan@hotmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1792-6825>, bozkurtdur@itu.edu.tr ORCID ID:

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 25.09.2019

### Öz

**Anahtar kelimeler**  
Mekanik Alaşım, Tungsten karbür; Yüksek enerjili bilyalı öğütücü; Karakterizasyon

Bu çalışmada, WC tozları, elementel tungsten ve karbon tozları kullanılarak mekanik alaşım yöntemi ile sentezlenmiştir. Mekanik alaşım deneyleri, farklı öğütme süreleri için (15 dk ila 15 sa) oda sıcaklığında yüksek enerjili bilyalı öğütücüde (1200 devir/dk) yapılmıştır. Öğütmeden sonra, tozlar Ar gaz akışı altında 1000°C'de ve 1 sa süreyle tavlansmıştır. Tavlama öncesi ve sonrasında mekanik olarak sentezlenen tozlar, X-ışını difraktometresi (XRD), stereo mikroskop (SM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı spektrometre (EDS) ile incelenmiştir. Mekanik alaşımlanmış ve tavlansmış tozların partikül boyut analizleri gerçekleştirilmiş, ayrıca bu tozların termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre/termogravimetri analiz cihazı (DSC/TGA) ile incelenmiş, ortalama yoğunluğu ise Quantachrome™ gaz piknometresi ile 15.1 g/cm<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür. Stokiyometrik oranda elementel tungsten ve karbon tozlarının 15 sa süreyle mekanik alaşımlanmasının ardından 1000°C'de 1 sa süreyle tavlansmasıyla ortalama partikül büyüklüğü 305 nm olan WC tozları elde edilmiştir.

<http://orcid.org/0000-0002-0623-5586>, ovecoglu@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1536-4961>

Geliş Tarihi: ; Kabul Tarihi:

## Synthesis of WC Powders by Mechanical Alloying and Related Characterization Studies

### Abstract

**Keywords**  
Mechanical alloying; Tungsten carbide; High energy ball milling; Characterization

In this study, WC powders were synthesized by mechanical alloying method using elemental tungsten and carbon powders. Mechanical alloying experiments were carried out in a high energy ball mill (1200 rpm) at room temperature for different milling times (15 min to 15 h). After milling, powders were annealed under Ar gas flow at 1000°C for 1h. Before and after annealing, mechanically synthesized powders were investigated using a X-ray diffractometer (XRD), stereo microscope (SM), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Particle size analyses were conducted on the mechanically alloyed annealed powders. Also, thermal properties of these powders were examined using a differential scanning calorimeter/thermogravimetric analyzer (DSC/TGA) and their average density was measured as 15.1 g/cm<sup>3</sup> by Quantachrome™ gas pycnometer. WC powders with average particle size of 305 nm were obtained by mechanical alloying of elemental tungsten and carbon powders in stoichiometric ratio for 15 h followed by annealing at 1000 °C for 1 h.

## 1. Giriş

Mekanik alaşımlama, toz parçacıklarının kırılma, kaynaklanma ve yeniden tekrarlı olarak kırılma-kaynaklanma sürecini içeren yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemidir. (Benjamin 1970, 1974, Benjamin and Bomford 1977). Düşük maliyet, uygulama kolaylığı, basit teknolojik ekipman gerekliliği gibi avantajları sayesinde çeşitli gelişmiş nanokompozit tozları üretmenin etkili ve pratik bir yolu olarak kabul edilmiştir (El-Eskandarany 2005, Kim et al. 2007). Mekanik alaşımlamanın çok önemli bir özelliği, katı hal reaksiyonlarını ve borür, karbür, nitrür ve silisit gibi intermetalik fazların sentezini tetiklemesidir. Sıra dışı benzersiz özellikleri, geçiş metali karbürlerinin çok ilginç ve önemli endüstriyel uygulamalarda kullanılmalarını sağlar. Örneğin, tungsten karbür (WC) yüksek ergime noktasına, çok yüksek sertliğe, düşük sürtünme katsayısına, düşük reaktiviteye, yüksek oksidasyon direncine ve iyi termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir (Lukovic et al. 2015). Bu üstün , WC'yi, genellikle WC-Co sert malzemeleri formunda olan kesici takımların ve aşınmaya dayanıklı parçaların, çizilmeye dayanıklı malzemelerin, havacılık parçaları için erozyona dayanıklı kaplamaların, tel çekme, ekstrüzyon ve presleme kalıplarındaki dirençli parçaların, polimer elektrot membran yakıt hücreleri için platin benzeri katalitik materyallerin ve mikroelektronikte ince film difüzyon bariyerlerinin üretimi gibi çeşitli uygulamalar için uygun hale getirir (Ubadhyaya 2001, 2008, Voevodin et al. 1999, Fang 2005, Pansare et al. 2007, Kim and Kim 2004, Lin 2005, Hara et al. 2007, Rees et al. 2008, Lukovic et al., 2015, Singh and Pandey 2013, 2015, Lin et al. 2013, Jiang et al. 2004). WC tozu sentezi için bir dizi farklı yöntem olmasına rağmen, bunların neredeyse tamamı tungsten karbürizasyonu veya tungsten oksitin tungstene karbotermal olarak indirgenmesine ve daha sonra tungstenin karbürizasyonuna dayanmaktadır (Kim et. al 2004; Jin et al. 2011). WC'nin, 1400-1600°C sıcaklıkta W tozu ve siyah

karbon karışımının basit bir şekilde ısıtılmasıyla elde edilebileceği bilinmektedir. Ancak, farklı W ve karbon kaynaklarının kullanımının 1400°C'nin altındaki sıcaklıklarda küçük partiküllü WC tozunun oluşumuna izin verdiğini gösteren çalışmalar vardır (Jelena et al. 2014). Bu çalışmalarda, tungsten kaynağı olarak elementel W, tungsten trioksit ( $WO_3$ ) (Ma and Zhu 2010, Borovinskaya et al., 2004, Jin et al. 2011) ve farklı tungsten tuzları; karbon kaynağı olarak karbon tozu (Zhang et al. 2003, Ma and Zhu 2010, Jin et al. 2011), etilen ( $C_2H_4$ ) (Ma and Zhu 2010), metan ( $CH_4$ ) (Bennet et al. 1974) ve glikoz (Jin et al. 2011, Wang et al. 2009) kullanılmıştır. Ayrıca, mekanik alaşımlama, mekanokimyasal sentezleme (Zhang et al. 2003), gaz-katı reaksiyonları (Bennet et al. 1974), sol-jel prosedürü (Giordano and Antonietti 2011) ve metal alkoksitleri kullanan polimerik öncü yollar (Rees et al. 2008, Jin et al. 2011, Medeiros et al. 2001, Boo et al. 2008) gibi WC tozunun sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Yüksek redüksiyon veya karbürizasyon sıcaklıkları ve faz diyagramındaki dar WC oluşumu nedeniyle, mekanik alaşımlama, son yıllarda WC sentezinde kullanılan yöntemler içinde alternatif bir teknik haline gelmiştir (Calka, 1993). Bununla birlikte, mekanik alaşımlama ve mekanokimyasal sentezleme yöntemleri, WC tozlarının, uçucu ya da uçucu olmayan yan ürünler varlığında oda sıcaklığında doğrudan sentezlenmesini sağlar. Örneğin, El-Eskandarany vd. (2000) 432 ksn yüksek enerjili bilyalı öğütme yoluyla elementel W ve C tozlarından tek fazlı nanokristal WC tozları üretmiştir. Öveçoğlu ve Özkal (2004), atritörde yapılan 20-30 sa süren öğütmelerden sonra WC fazının elementel W ve grafit (C) tozlarından sentezlenmesini araştırmışlardır. Bolokang vd. (2010), elementel W ve C'den hareketle farklı öğütme parametreleri (bilya/toz ağırlık oranı, öğütme hızı ve süresi) kullanarak, karbonca-zengin ve karbonca-fakir bileşimlerdeki WC ve  $W_2C$  tozlarını mekanik alaşımlama ile elde etmişlerdir.

Bu çalışmada, elementel tungsten ve karbon tozlarından oda sıcaklığında WC tozlarını

sentezlemek için, yüksek enerjili bilyalı öğütme koşulları ve mekanik alaşımlama yöntemi kullanılmıştır. Mekanik alaşımlamanın ardından tozlar, 1000°C'de tavlanaarak faz, mikroyapı ve termal özellikleri açısından karakterize edilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Elementel W (Alfea Aesar™, %99,95 saflıkta, 43 µm büyüklüğünde ) ve C (grafit, Alfea Aesar™, %99 saflıkta 45 µm büyüklüğünde ) tozlarının stokiometrik harmanları tungsten karbür tozlarını oluşturmak üzere, WAB™ T2C Turbula karıştırıcıda 1 sa süre ile homojenleştirilmiştir. 9,8 g'lık W ve C toz karışımları, yüksek enerjili bilyalı değirmen kullanılarak mekanik olarak öğütülmüştür. Öğütme hızı 1200 devir/dk'dır. Öğütme süresi en fazla 15 saate kadar değişmektedir. Deneylerde kullanılan yüksek enerjili bilyalı öğütücü Şekil 1'de gösterilen Spex™ 8000D karıştırıcı/öğütücüdür, Şekil 2'de temsil edilen 50 ml kapasiteli WC kavanozları ve 6,5 mm çapındaki WC bilyaları, öğütme ortamı olarak kullanılmıştır. Toz/bilya ağırlık oranı 10:1'dir. Tozların kavanozlara doldurulması ve boşaltılması, Ar gazı atmosferi (Linde™, % 99,999 saflıkta) altında ve eldivenli havasız ortam kabininde (Plaslabs™) gerçekleştirilmiştir. Tozun kirlenmesini ve yüzey oksidasyonunu önlemek için eldivenli havasız ortam kabini 10<sup>-2</sup>Pabasinca kadar vakumlanır ve Ar gazıyla yeniden doldurulur. Öğütme işleminden sonra tozlara MTI™ QTF-1200X tüp fırında 1000°C'de 1 sa süre ile tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir.



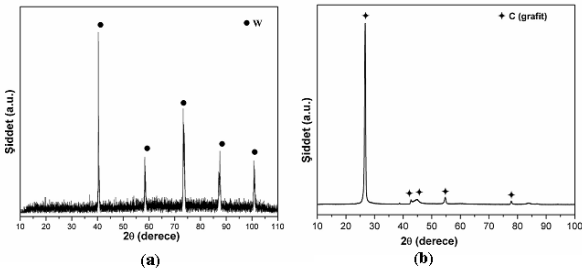
Şekil 1. Deneylerde kullanılan yüksek enerjili bilyalı öğütücü (Spex™ 8000D).



Şekil 2. Deneylerde kullanılan WC kavanozu ve WC bilyaları.

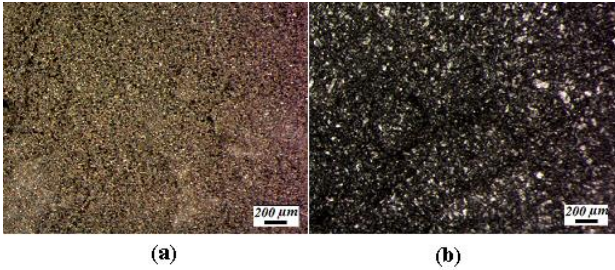
Harmanlanmış, mekanik alaşımla yöntemiyle sentezlenmiş ve tavllanmış tozların faz analizleri, CuK<sub>α</sub> radyasyonuna (λ=0.154 nm, 40 kV ve 40mA) sahip olan bir Bruker™ D8 Gelişmiş Seri X-ışını difraktometresi (XRD) kullanılarak yapılmıştır. Kristalin fazlar, Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) toz kırınım dosyaları kullanılarak tanımlanmıştır. Zeiss™ AxioCam ERc5s yüksek çözünürlüklü dijital fotoğraf makinesiyle birleştirilmiş V12 stereo mikroskobu (SM), harmanlanmış ve öğütülmüş tozların genel görüntülerini çekmek için kullanılmıştır. Öğütülmüş ve tavllanmış tozların termal analizleri, bir TA™ Instruments SDT Q600 diferansiyel taramalı kalorimetre/termogravimetrik analiz cihazı (DSC/TGA) ile yapılmıştır. Termal deneyler, alümina potada ve Ar atmosferi altında 10°C/dk'lık ısıtma ve soğutma hızı ile 1100°C'ye kadar gerçekleştirilmiştir. Mikroyapısal karakterizasyonlar, JEOL™ JC-6000 Neoscope taramalı elektron mikroskobu (SEM, 15 kv ile çalıştırılmıştır) ve enerji dağılımlı spektrometre (EDS) ile yapılmıştır. Bu karakterizasyon için, tozlar etanol çözeltisinde (Merck™, % 99,9 saflıkta) süspansiyon haline getirilmiş, bir plaka üzerine şırınga edilip kurutulmuştur. Son olarak, numunelerin iletkenliğini artırmak için numunelerin yüzeyi Polaron™ SC7620 püskürtmeli kaplayıcı ile ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır. Mekanik alaşımlanmış tozların parçacık büyüklükleri, bir Microtrac™ Nano-esnek parçacık büyüklüğü analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Parçacık büyüklüğü ölçümlerinden önce, Bandelin Sonopuls™ ultrasonik homojenizatör, damıtılmış su içindeki tozların homojenleştirilmesi için 15 dk süresince kullanılmıştır.

Mekanik alaşımlama yöntemiyle sentezlenmiş ve tavllanmış tozların ortalama yoğunluğu Quantachrome™ gaz piknometresi ile ölçülmüştür. Deneyde kullanılan elementel tungsten ve grafit tozlarının XRD spektrumları Şekil 3'de gösterilmiştir. Tozlar hiçbir safsızlık izi olmayan kristal W (Bravais kafesi: Kübik,  $a=b=c=0.316$  nm ICDD Kart No:04-0806) ve C (Bravais kafesi: Basit hekzagonal,  $a=b=0.247$  nm,  $c=0.672$ , ICDD Kart No:41-1487) piklerini göstermiştir.



Şekil 3.(a) Tungsten ve (b) grafit elementel ham maddelerin XRD analizleri.

Tungsten ve grafit tozlarının stereo mikroskop görüntüleri ise, sırasıyla Şekil 4a ve 4b'de verilmiştir. Parlak parçacıklara sahip tungsten tozları ve neredeyse siyah görünen grafit tozları görülmektedir.



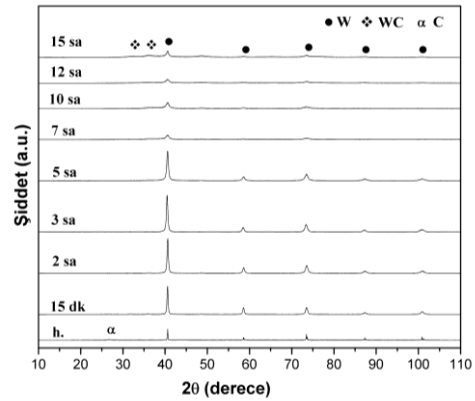
Şekil 4. (a) Tungsten ve (b) grafit elementel tozlarının SM görüntüleri.

### 3. Bulgular

Şekil 5, harmanlanmış ve 15 saate kadar çeşitli sürelerde mekanik alaşımlanmış W ve C tozlarının XRD analizlerini göstermektedir. 7 sa mekanik alaşımlamadan sonra, W pikindeki düşüşle birlikte WC nüvelenerek XRD grafiğinde görülmeye başlamıştır.  $W_xC$  veya  $WC_x$  fazının oluşumuna dair hiçbir kanıt olmadığı açıkça görülmektedir. 15 sa öğütülmüş tozlarda WC (Bravais kafesi: Basit

hekzagonal,  $a=b=0.291$  nm,  $c=0.284$  nm, ICDD Kart No:51-0939) pikine ait şiddetin diğer sürelerde alaşımlanan tozlardan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Uzun öğütme sürelerinden sonra WC pikleri açıkça tespit edilebildiği gibi, 15 saate kadar öğütülmüş tozların XRD analizinin baskın W fazından oluştuğu açıkça görülmüştür. WC sentezinin tamamlanması için öğütme süresinin daha fazla olması gerektiği XRD analizinden ve literatürdeki bilgilerden anlaşılmaktadır (Öveçoğlu ve Özkal 2004, Wang 1997). Çünkü öğütme sırasında harcanan kinetik enerji, WC fazını W ve C element tozlarından tamamen sentezlemek için gerekli yer değiştirme reaksiyonlarını sağlaması için yeterli değildir.

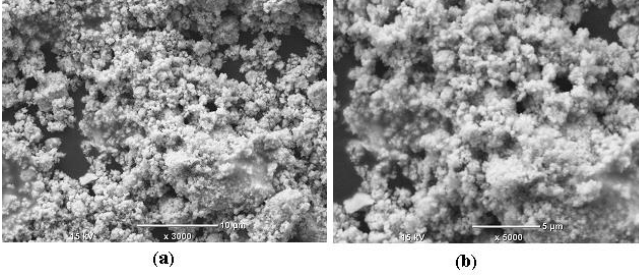
W ve C kullanılarak 15 sa boyunca mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüleri farklı büyütme için Şekil 6 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Parçacıklar eş eksenli veya küresel olarak görülmektedir. Ayrıca bazı bölgelerdeki küçük parçacıklar, kümeleşerek aglomerasyona neden olmuş ve daha büyük parçacıkları oluşturmuşlardır. W ve C kullanılarak 15



Şekil 5. Harmanlanmış (h.) ve 15 saate kadar çeşitli sürelerde (15 dk, 2, 3, 5, 7, 10, 12, 15 sa) mekanik alaşımlanmış W ve C tozlarının XRD analizleri.

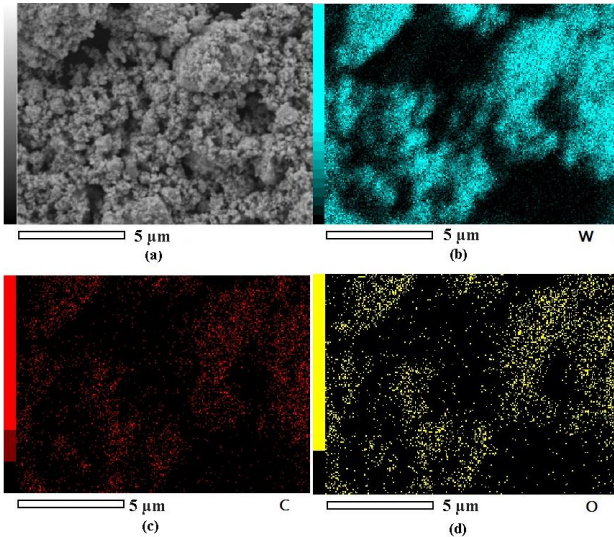
sa boyunca mekanik alaşımlanmış tozların SEM görüntüleri farklı büyütme için Şekil 6 (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Parçacıklar eş eksenli veya küresel olarak görülmektedir. Ayrıca bazı bölgelerdeki küçük parçacıklar, kümeleşerek aglomerasyona neden olmuş ve daha büyük parçacıkları oluşturmuşlardır. Aglomerelerin

boyutu 10  $\mu\text{m}$ 'ye kadar çıkarken, aglomerelerin içine hapsolmuş küçük parçacıkların 1  $\mu\text{m}$ 'den daha düşük boyutlarda olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 6.** 15 sa mekanik alaşımlanmış elementel W ve C tozlarının (a) 3000X büyütmede (b)5000X büyütmedeki görüntüleri.

Şekil 7a-d, 15 sa mekanik alaşımlanmış elementel W ve C tozlarının SEM görüntülerini ve ilgili görüntülerden alınan W, C ve O haritalarını temsil etmektedir. W haritası (Şekil 7b), C haritası (Şekil 7c) ile büyük oranda örtüşmektedir. Bu da WC fazının varlığına işaret etmektedir. Ayrıca, Şekil 7d'de, oksijen varlığı açıkça gözlenmektedir. Bu durumun, numunenin laboratuvar koşullarında saklanması veya analizler sırasındaki muamelesi sebebiyle oluşan oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Şekil 7.** 15 sa mekanik alaşımlanmış elementel W ve C tozlarının (a) SEM görüntüsü ve SEM görüntüsünden elde edilen (b) W, (c) C ve (d) O haritaları.

Şekil 8 içindeki çizelge mekanik alaşımlanmış elementel W ve C tozlarının SEM görüntüleri üzerinde işaretlenen bölgelerin faz dağılımlarını

nicelik olarak göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre, beyaz ve parlak bölgelerden oluşan mikroyapı ağırlıklı olarak W elementinden oluşmaktadır (özellikle B ve D bölgeleri). Stokiyometrik WC fazının bileşiminde yaklaşık % 93 oranında W ve % 7 oranında C bulunmaktadır: B ve D bölgeleri ise WC fazının stokiyometrik bileşimi ile uyum göstermektedir. Ayrıca, bu noktalar çok düşük bir oksijen içeriğine sahiptir. Mikro yapıdaki diğer açık gri bölgeler (A, C ve E), diğer bölgelerden nispeten daha fazla karbon ve oksijen içeriğine sahiptir. Dolayısıyla, mikroyapıda, W ve C fazlarınca zengin farklı elementel bölgeler de bulunmaktadır.

Şekil 9 elementel W ve C tozlarının 15 sa mekanik alaşımlanmasının ardından 1000°C'de 1 sa süreyle tavlanan tozların XRD grafiğini göstermektedir. Bu grafiğe göre ortamda tek fazın WC olduğu görülmektedir. Bu da WC fazını W ve C element tozlarından tamamen sentezlemek için gerekli yer değiştirme reaksiyonlarının oluşmasına neden olacak, mekanik öğütme esnasında karşılanamayan kinetik enerjinin numunenin 1100°C'ye ısıtılmasıyla karşılandığını göstermektedir.

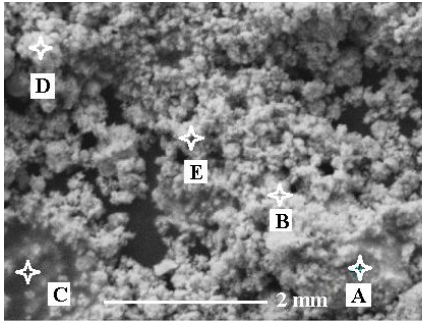
Şekil 10 (a) ve (b) sırasıyla 15 sa mekanik alaşımlanmış elementel W ve C tozlarının partikül boyutu grafiği ve SM görüntüsünü göstermektedir. Bu tozların ortalama partikül büyüklüğü dağılımı 50 nm ile 500 nm arasında, ortalama partikül büyüklüğü ise 75 nm olarak bulunmuştur. Şekil 10 (b) ve (d) ise 15 sa mekanik alaşımlanmasının ardından 1000°C'de 1 sa süreyle tavlanan elementel W ve C tozlarının partikül boyutu grafiği ve SM görüntüsünü temsil etmektedir. Tavlanan tozların ortalama partikül boyutu artmış bulunmaktadır. Ortalama 90 ile 900 nm parçacık büyüklüğü dağılımı ile birlikte partikül büyüklüğü 305 nm olarak bulunmuştur. SM görüntülerinde tavlanan tozların renginin koyulaştığı dikkat çekmektedir. 1000°C'de 1 sa süreyle tavlanan tozların yapısında sadece WC fazı bulunduğu (Şekil 9), SM görüntüsünde tozların renginin siyah olması beklenen bir durumdur.

Bunun yanı sıra 15 sa mekanik alaşımlanmış ve ardından 1 sa süreyle 1000°C'de tavllanmış tozun yoğunluğu Quantachrome™ gaz piknometresi ile

ortalama olarak  $15.1 \text{ g/cm}^3$  olarak ölçülmüştür. Bu değer tungsten karbürün gerçek yoğunluk değerine ( $15.63 \text{ g/cm}^3$ ) oldukça yakındır (Int Kyn. 1).

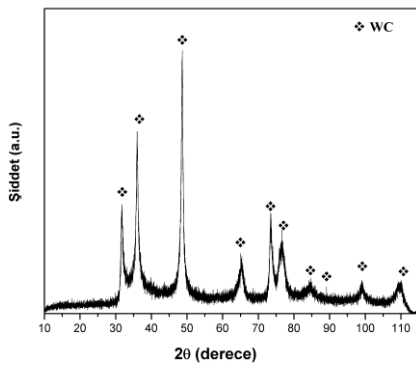
15 sa mekanik alaşımlanmış ve tavllanmış tozların DSC/TGA analizi sonrasında elde edilen sıcaklık-ağırlık değişimi eğrileri Şekil 11'de verilmektedir. 15 sa mekanik alaşımlanmış tozun yapısında WC ve W fazları olması dolayısıyla (Şekil 5),  $1100^\circ\text{C}$ 'ye kadar yapılan ısıtma işlemi süresince,  $700^\circ\text{C}$ 'den sonra ağırlıkta azalma görülmektedir. Bu toza yapılan XRD analizi sonrasında tozun yapısında  $\text{WO}_2$  ve W fazlarının varlığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla, 15 sa mekanik alaşımlama ile elde edilen küçük miktardaki WC  $1100^\circ\text{C}$ 'ye kadar stabil değildir. Toz yapısında bulunan W'nin bir kısmı oksidasyon sonucunda W alt oksite, WC ise dekompoze olarak  $\text{WO}_2$  veya W'ye dönüşmüştür (Şekil 12 (a)). WC'nin karbon içeriği ise Boudouard reaksiyonu uyarınca

uçucu  $\text{CO}_x$  gazına dönüşmüştür. 15 sa mekanik alaşımlanmış ve tavllanmış tozun yapısında sadece WC bulunmaktadır (Şekil 9). Bu toza yapılan ısıtma işlemi sonrasında sadece  $1000^\circ\text{C}$ 'ye yakın bir sıcaklıkta tozun ağırlığında azalma ortaya çıkmaktadır. Bu ise,  $700^\circ\text{C}$ 'de ağırlığında azalma görülen sadece mekanik alaşımlanmış tozun aksine, tavllanmış WC tozunun içinde serbest C bulunmadığını açıkça göstermektedir. İlaveten, mekanik alaşımlama ile üretilen WC tozunun yapısında yaklaşık  $1000^\circ\text{C}$ 'de bozulma meydana geldiği söylenebilir. DSC/TGA analizleri sonrasında toza yapılan XRD analizi ile yapısında  $\text{W}_2\text{C}$  (Bravais kafesi: Basit heksagonal,  $a=b=0.518$ ,  $c=0.472 \text{ nm}$ ) ve W fazlarının varlığı tespit edilmiştir (Şekil 12 (b)).

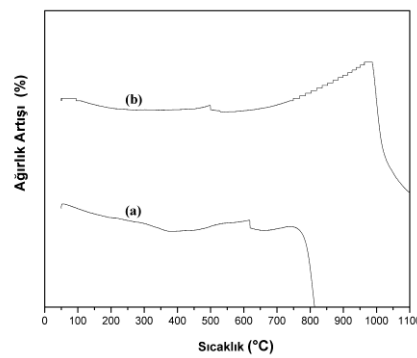


Elementler	A	B	C	D	E
W	57.97	92.52	53.40	92.54	53.30
C	36.34	4.52	37.42	5.55	11.41
O	5.69	2.96	14.13	1.91	5.29

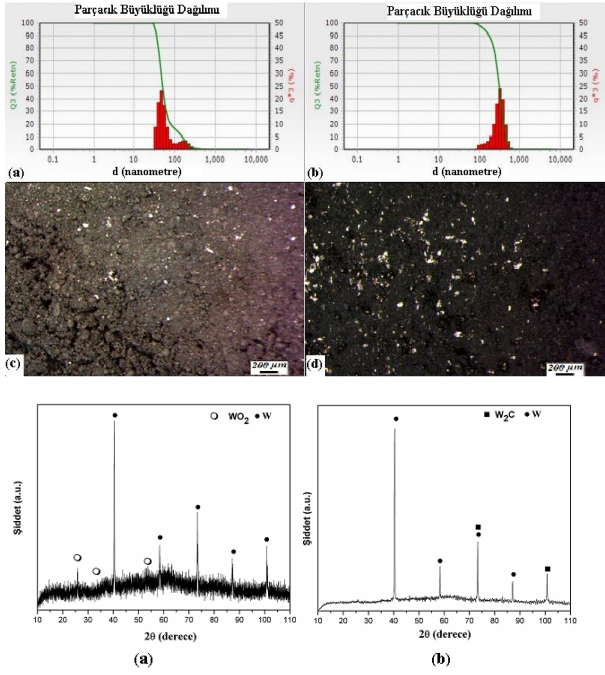
Şekil 8. 15 sa mekanik alaşımlanmış elementel W ve C tozlarının SEM görüntüleri üzerinde işaretlenen bölgelerin faz dağılımları.



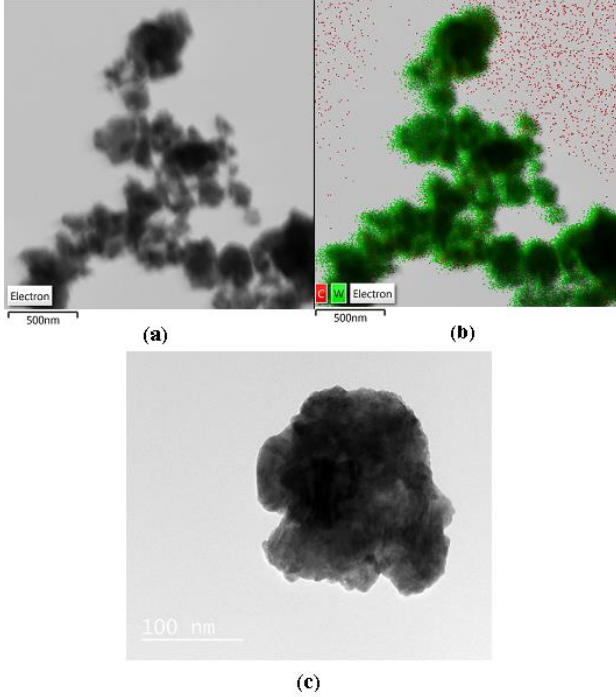
Şekil 9. 15 sa mekanik alaşımlanmanın ardından  $1000^\circ\text{C}$ 'de 1 sa süreyle tavlanan elementel W ve C tozlarının XRD analizi.



Şekil 11. (a) 15 sa mekanik alaşımlanmış ve (b) ardından  $1000^\circ\text{C}$ 'de 1 sa süreyle tavllanmış elementel W ve C tozlarının DSC/TGA analizi ile elde edilen sıcaklık-ağırlık değişimi eğrileri.



**Şekil 10.** 15 sa mekanik alaşımlanmış elementel W ve C tozlarının (a) partikül boyutu dağılım grafiği (b) parçacık boyutu dağılım grafiği (c) SM görüntüsü, 1000°C'de 1 sa süreyle tavlانmasından grafiği (d) SM görüntüsü



**Şekil 13.** (a) ve (c) 15 sa mekanik alaşımlanmış ve ardından tavlانmış tozların geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü, (b) aynı tozun geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile element analiz haritası.

Şekil 13, 15 sa mekanik alaşımlanmış ve ardından 1000°C'de 1 sa süreyle tavlانmış tozların geçirimli

**Şekil 12.** (a) 15 sa mekanik alaşımlanmış ve (b) ardından tavlانmış tozların DSC/TGA analizi sonrasında XRD analizleri.

elektron mikroskop (TEM) görüntülerini ve element analizini göstermektedir. Şekil 13 (b)'de (a)'daki toz parçacıklarının element analizi haritalama metodu ile görülmektedir. Yeşil ile gösterilen kısımlar tungsten (W) elementini, kırmızı ile gösterilen kısımlar ise karbon (C) elementini temsil etmektedir. Buna göre şekil 13 (b)'den tozların büyük bölümünün tungsten karbürden (WC) oluştuğu anlaşılmaktadır. Şekil 13 (c)'de ise yaklaşık olarak 15 nm büyüklüğündeki parçacığın geçirimli elektron mikroskop görüntüsü verilmiştir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

- Elementel W ve C tozlarından stokiyometrik oranda kullanılarak mekanik alaşımlama yöntemiyle 7 saat sonra WC tozları elde edilmeye başlanmıştır.
- 15 sa süreyle alaşımlanan stokiyometrik orandaki elementel W ve C tozlarının 1000°C 'de 1 sa süreyle tavlانmasından sonra XRD analizinde sadece WC fazına rastlanmıştır.
- Stokiyometrik oranda elementel W ve C tozlarının 15 sa süreyle mekanik alaşımlanmasıyla ortalama partikül

büyüklüğü 75 nm olan tozlar elde edilmiştir. Bu tozların 1000°C’de 1 sa süreyle tavlama sonrasında ortalamada partikül büyüklüğü 305 nm’ye yükselmiştir.

- Mekanik alaşımlama yöntemiyle 15 sa alaşımlanmış ve ardından 1000°C’de 1 sa süreyle tavlama sonrası tozların ortalamada yoğunluğu 15.1 g/cm<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür.
- 15 sa süreyle mekanik alaşımlanan tozların tavlama öncesi ve sonrası termal analizleri incelendiğinde ; tavlama öncesindeki tozlarda 700°C’de tozun ağırlığında azalma ortaya çıkarken, tavlama sonrasındaki tozlarda 1000°C’ye yakın bir sıcaklıkta tozun ağırlığında azalma görülmektedir.
- Özetle; mekanik alaşımlama yönteminin hemen ardından 1000°C’de 1 sa süreyle yapılan tavlama işlemi sayesinde çok daha kısa sürede ve fazladan karbon kaynağı kullanmadan sadece WC fazı karakterize edilmiş tozlar elde edilmiştir.

## Teşekkür

Bu çalışma 37361 proje numarası ile “İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri” tarafından finanse edilmiştir.

## 5. Kaynaklar

- Benjamin J.S., 1970. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metallurgical Transactions*, **1**, 2943.
- Benjamin J.S., Volin T.E., 1974. The Mechanism of Mechanical Alloying, *Metallurgical Transactions*, **5**, 1929-1934.
- Benjamin J.S. and Bomford M.D., 1977. Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying *Metallurgical Transactions*, **8A**, 130.
- Bennet L.H., Cuthill J.R., McAlister A.J., Erickson N.E. and Watson R.E., 1974. Electronic structure and catalytic behaviour of tungsten carbide, *Science*, **184**, 563-565.
- Bolokang S., Banganayi C. and Phasha M., 2010. Effect of C and milling parameters on the synthesis of WC powders by mechanical alloying. *International Journal of Refractory Metals and Hard Material*, **28(2)**, 211-216.

- Borovinskaya I.P., Ignat’eva T.I., Vershinnikov V.I. and Sachkova N.V., 2004. Preparation of tungsten carbide nanopowders by self propagating high-temperature synthesis. *Inorganic Materials*, , 1190-1196.
- Calka A., 1993. Synthesis of High Temperature Ceramics by Mechanical Alloying: The Effect of Milling Condition, Proceedings of the 1993 Powder Metallurgy World Congress, Paris, France, 90-95.
- El-Eskandarany M.S., 2005. Fabrication and characterizations of new nano composite WC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials by room temperature ball milling and subsequent consolidation. *Journal of Alloys Compound*, **391**, 228-35.
- El-Eskandarany M.S, Mahday A.A., Ahmed H.A. and Amer A.H., 2000. Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC-Co powders and subsequent consolidations. *Journal of Alloys Compound*, **312(1-2)**, 315-325.
- Fang Z.Z., 2005. Correlation of transverse rupture strength of WC-Co with hardness. *International Journal of Refractory Metals and Hard Material*, **23(2)**, 119-127.
- Giordano C and Antonietti M., 2011. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry, *Nano Today*, **6**, 366-380.
- Hara Y., Minami N., Matsumoto H. and Itagaki H., 2007. New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications. *Applied Catalysis A-General*, **332**, 289-296.
- Jiang G., Zhuang H. and Li W., 2004. Combustion synthesis of tungsten carbides under electric field I. Field activated combustion synthesis, *Ceramics International*, **30(2)**, 185-190.
- Jin Y., Liu D., Li X. and Yang R., 2011. Synthesis of WC nano powders from novel precursors, *International Journal of Refractory Metals and Hard Material*, **29**, 372-375.
- Joo J.B., Kim Y.J., Kim W., Kim P. and Yi J., 2008. Simple synthesis of graphitic porous carbon by hydrothermal method for use as a catalyst support in methanol electro-oxidation, *Catalysis Communications*, **10**, 267-271.
- Kim H.C., Oh D.Y. and Shon I.J., 2004. Synthesis of WC and dense WC-xvol%Co hard materials by high-frequency induction heated combustion method, *International Journal of Refractory Metals and Hard Material*, **22**, 41-49
- Kim J.C. and Kim B.K., 2004. Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor



- condensation process. *Scripta Materialia*, **50**, 969-972.
- Kim J.W., Chung H.S., Lee S.H., Oh K.H., Shim J.H. and Cho Y.W., 2007. Mechanochemical synthesis of TiN/TiB<sub>2</sub>/Ti-silicide nanocomposite powders and their thermal stability. *Intermetallics*, **15**, 206.
- Lin H., Tao B., Xiong J., Li Q., and Li Y., 2013. Tungsten carbide (WC) nanopowders synthesized via novel core-shell structured precursors, *Ceramics International*, **39(3)**, 2877-2881.
- Lin M.H., 2005. Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining. *Ceramics International*, **31(8)**, 1109-1115.
- Lukovic L., Babic B., Bucevac D., Prekajski M., Pantic J., Bascarevic Z. and Matovic B., 2015. Synthesis and characterization of tungsten carbide fine powders, *Ceramics International*, **41**, 1271-1277.
- Ma J, Du Y. 2008. Synthesis of nanocrystalline hexagonal tungsten carbide via co-reduction of tungsten hexachloride and sodium carbonate with metallic magnesium. *Journal of Alloy. Compound*; **448**, 215-218.
- Ma J. and Zhu S.G., 2010. Direct solid-state synthesis of tungsten carbide nanoparticles from mechanically activated tungsten oxide and graphite, *International Journal of Refractory Metals and Hard Material*, **28**, 623-627.
- Medeiros F.F.P., Oliveira S.A., Souza C.P., Silva A.G.P., Gomes U.U. and Souza J.F., 2001. Synthesis of tungsten carbide through gas-solid reaction at low temperatures, *Materials Science Engineering, A* **315**, 58-62.
- Öveçoğlu M.L, Özkal B., 2004. Mechanochemical Synthesis of WC Powders by Mechanochemical Alloying, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 89-92.
- Pansare S.S., Torres W., and Goodwin Jr J.G., 2007. Ammonia decomposition on tungsten carbide, *Catalysis Communications*, **8(4)**, 649-654.
- Rees E. J., Brady C.D.A. and Burstein G.T., 2008. Solid-state synthesis of tungsten carbide from tungsten oxide and carbon, and its catalysis by nickel, *Materials Letters*, **62**, 1-3
- Singh H. and Pandey O.P., 2013. Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore, *Ceramics International*, **39(6)**, 6703-6706.
- Singh H., and Pandey O.P., 2013. Direct synthesis of nanocrystalline tungsten carbide from scheelite ore by solid state reaction method, *Ceramics International*, **39(1)**, 785-790.
- Singh H. And Pandey O.P., 2015. Novel process for synthesis of nanocrystalline WC from wolframite ore, *Ceramics International*, **41(9)**, 10481-10487.
- Voevodin A.A., O'Neill J.P. and Zabinski J.S., 1999. Nano composite tribological coatings for aerospace applications. *Surface Coating Technology*, **116-119**, 36-45.
- Wang G.M. and Campbell S.J., 1997. Synthesis and structural evolution of tungsten carbide prepared by ball milling, *Journal of Materials Science*, **32**, 1461-1467.
- Wang Y., Song S., Maragou V., Shen P.K. and Tsiakaras P., 2009. High surface area tungsten carbide microspheres as effective Pt catalyst support for oxygen reduction reaction, *Applied Catalysis*, **89**, 223-228.
- Zhang F.L., Wang C.Y. and Zhu M., 2003. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling. *Scripta Materialia*,

#### İnternet kaynakları

1-[https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\\_carbide](https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_carbide)  
(12.10.19)

