

Araştırma Makalesi / Research Article

Nanokristal WO₃ Tozunun H₂ Atmosferindeki İndirgenme Davranışı**Şenol Çetinkaya***İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,34320, Avcılar / İstanbul.
e-posta:senol-c@istanbul.edu.tr*

Geliş Tarihi: 11.11.2016 ; Kabul Tarihi: 17.05.2017

Özet

Bu çalışma, nanokristal WO₃ tozunun H₂ atmosferindeki pirometalurjik indirgenme davranışını incelemeyi amaçlamaktadır. WO₃ indirgenme kinetiği, 800, 900 ve 1000 K'de 370 cm³/dk H₂ gaz akışında çalışılmıştır. İndirgenme mertebesini tespit edebilmek için kütle ölçümleri ve X-Işınları Kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Fraksiyonel dönüşüm değerleri, sıcaklık ve süre ile artmıştır. Deneysel sonuçlar, tam indirgenmenin 1000 K'de ~15 dk içinde gerçekleştiğini göstermiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizinden bu şartta elde edilen ürünün 100±30 nm ortalama partikül boyutuna sahip küresel nanoyapılı tungsten partiküllerinden oluştuğu anlaşılmıştır. Ayrıca, indirgenme işleminin aktivasyon enerjisi ~84 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. İndirgenme işleminin kimyasal kinetikler tarafından kontrol edildiği anlaşılmıştır. Deneysel bulgular, başlangıç oksit tozu olarak nanokristal WO₃ kullanılması durumunda indirgenmenin daha kolay gerçekleştiğini ve indirgenme sonrası elde edilen metalik tungsten tozunun da nanoboyutta olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimelerNanokristal WO₃ Tozu;
Kati-Gaz Reaksiyonları;
İndirgenme Kinetiği;
Tungsten; Pirometalurji**Reduction Behavior of Nanocrystalline WO₃ Powder in H₂ Atmosphere****Abstract**

This work purposes to examine pyrometallurgical reduction behavior of nanocrystalline WO₃ powder in a flowing H₂ atmosphere. WO₃ reduction kinetics was investigated at 800, 900 and 1000 K at H₂ flow rate 370 cm³/min. Mass measurements and X-Ray Diffraction (XRD) analyses were performed to detect the extent of reduction. Fractional conversion values raised with temperature and time. Experimental results revealed that full reduction was obtained at 1000 K within ~15 min. Scanning Electron Microscope (SEM) analysis on the sample prepared at this condition revealed spherical nanosized tungsten particles with mean particle sizes of 100±30 nm. In addition, activation energy of the reduction process was determined to be ~84 kJ/mole. It has been understood that the reduction process was controlled by chemical kinetics. Experimental findings demonstrate that if the nanocrystalline WO₃ is used as the starting oxide powder, the reduction is easier and the metallic tungsten powder obtained after the reduction is also nanosized.

KeywordsNanocrystalline WO₃
Powder; Solid-Gas
Reactions; Reduction
Kinetics; Tungsten;
Pyrometallurgy

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Nanoboyutlutozlar, düşük sıcaklıklarda bile sinterlenebilmekte, mükemmel mekanik özellikler ve süperplastisite göstermektedir. Ayrıca, bu tür tozlardan üretilen malzemeler, üstün optik, elektronik, ısıl, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir (Lines, 2008). Bu avantajları nedeniyle nanoboyutlutozlar ile ilgili yapılan araştırmalar malzeme biliminde önemli bir yere sahiptir.

Tungsten (W), yüksek yoğunluk, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek elastisitemodülü, yüksek sertlik, yüksek mukavemet, düşük buhar basıncı, düşük ısıl genleşme ve iyi korozyon direnci gibi üstün özellikler gösteren bir metaldir. Bu özellikleri sebebiyle tungsten, radyasyon kalkanları, ısıtıcı elemanlar, denge ağırlıkları gibi birçok parçada ana bileşen olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kesici takım ve kalıp gibi aşınma dirençli parçalarda sıklıkla

kullanılan tungsten karbür (WC) üretiminde de kullanılmaktadır (CetinkayaandEroglu 2015).

Tungstenin geleneksel üretiminde başlangıç malzemesi olarak tungsten oksit kullanılmaktadır. Tungsten oksidin ana kaynağı volframit ((Fe,Mn)WO₄) veya şelit (CaWO₄) cevherleridir. İkincil kaynak olarak ise tungsten içeren hurda malzemeler kullanılmaktadır. Tungsten oksit, bu kaynakların hidro/pirometalurjik işlemlerden geçirilmesi sonucu elde edilmekte ve sonrasında tungsten oksidinhidrojen atmosferinde yüksek sıcaklıkta indirgenmesi sonucu tungsten metali üretilmektedir (Lassnerand Schubert 1999).

Literatürde WO₃'in H₂ atmosferinde indirgenmesine yönelik çok sayıda çalışma olmasına rağmen nanoboyutlu oksit tozu kullanılması durumundaki indirgeme davranışı için yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma, nanokristal WO₃ tozunun H₂ atmosferindeki pirometalurjik indirgenme davranışını incelemeyi amaçlamaktadır.

2. Materyal ve Metot

İndirgeme deneylerinin yapıldığı deney düzeneği, Ar (% 99,999) ve H₂ (% 99,99) gazlarından, gaz akış hızlarını tespit edebilmek amacıyla akış ölçerlerden (Dwyer) ve içerisinde indirgeme reaksiyonlarının gerçekleştirildiği 20 mm iç çapa sahip kuvars tüp bulunan fırın (Ströhlein) sisteminden oluşmaktadır.

Deneysel çalışmalarda, ~10⁻³ mol (~230mg) WO₃ tozu (≥ % 99,5 safiyette) kullanılmıştır. Kullanılan oksit tozunun partikül boyutunun <100 nm olduğu üretici firma (Sigma-Aldrich) tarafından rapor edilmiştir. İndirgeme çalışmaları öncesinde, WO₃ tozundaki olası nem gidermek için 100 °C sıcaklıktaki etüvde 10 dk kurutma yapılmış ve sonrasında ±10⁻⁴ g hassasiyete sahip Sartorius BP110S marka analitik terazide tartımlar gerçekleştirilmiştir. Alümina kayıkta içerisinde bulunan ve tüp fırın merkezine yerleştirilen WO₃ tozu, ~25 K/dk ısıtma hızı ve 85 cm³/dk Ar gaz akış hızı şartlarında 800, 900 ve 1000 K'e ısıtılmıştır. İstenilen indirgenme sıcaklıklarına ulaşıldıktan sonra Ar gaz akışı kesilmiş ve sisteme değişik sürelerde H₂ gazı (370 cm³/dk) beslemesi yapılmıştır. Çalışılan indirgenme süreleri sonrasında, koruyucu bir

atmosfer sağlamak için Ar gaz akışı (85 cm³/dk) altında soğutma yapılmış ve sonrasında sentezlenen ürünlerin kütleleride sıcaklığında tespit edilmiştir. Değişik indirgenme sürelerinde elde edilen ürünler için fraksiyonel dönüşüm (X) değerleri (1) no'lu eşitlik kullanılarak belirlenmiştir.

$$X(t) = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (1)$$

Eşitlik (1)'de gösterilen m_o , kullanılan oksit tozunun kütlesini; m_t , t süre sonunda elde edilen ürünün kütlesini; m_f ise WO₃'ten W'e dönüşümün tamamlandığı durumdaki ulaşılması gereken teorik kütleyi ifade etmektedir.

İndirgenmiş ürünlerin faz tanımlamaları, Rigaku D/Max-2200/PC marka X-Işınları Kırınım (XRD) cihazında; morfolojik analizleri ise Jeol 6335 marka Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) yapılmıştır. Ürünlerin kristal boyutları, (2) no'ludenklemler ile gösterilen Scherrer formülü kullanılarak tespit edilmiştir.

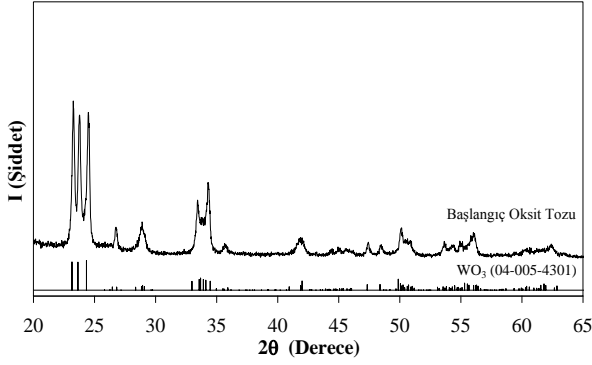
$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2)$$

Eşitlik (2)'de t , kristal boyutunu; λ , Cu_{K α} radyasyonuna ait dalga boyunu (0,15418 nm); θ_B , kırınım açısını ve β , radyan cinsinden yarı yükseklikteki pik genişliğini ifade etmektedir. Yarı yükseklikteki pik genişliği değerleri saptanırken ~0,2°'lik cihazdan kaynaklanan pik genişlemesi de göz önünde bulundurulmuştur.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Başlangıç Oksit Tozunun Karakterizasyonu

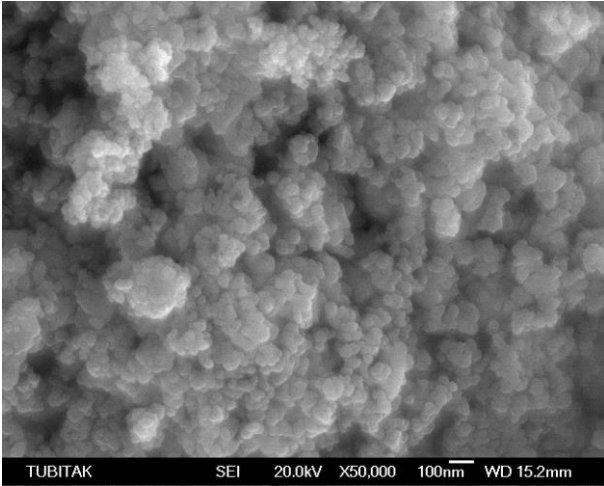
Şekil 1'de başlangıç oksit tozunun X-Işınları Kırınım (XRD) deseni verilmektedir.



Şekil 1. Başlangıç oksit tozuna ait XRD deseni.

XRD desenine bakıldığında, başlangıç oksit tozuna ait kırınım açıları ve pik şiddetlerinin WO₃'e ait standart kırınım deseni (PDF No 04-05-4301) ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu durum, kullanılan başlangıç oksit tozunun stokiyometrik WO₃ olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 2'de başlangıç oksit tozunun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmektedir. SEM fotoğrafından oksit tozunun morfolojisinin küresel partiküllerden oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, ilgili görüntüden kullanılan oksit tozunun ortalama partikül boyutunun 28±7 nm olduğu tespit edilmiştir.

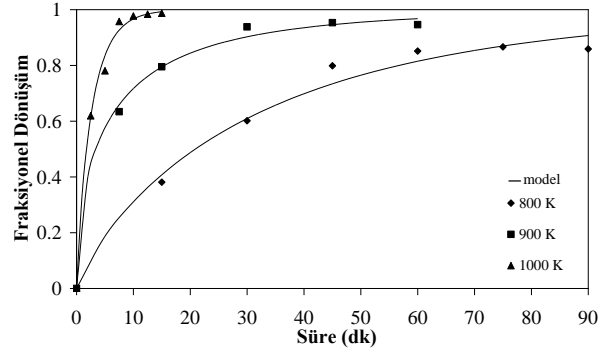


Şekil 2. Başlangıç oksit tozuna ait SEM görüntüsü.

3.2. Nanokristal WO₃ Tozunun İndirgenmesi

3.2.1. Sıcaklık ve sürenin etkisi

H₂ atmosferinde 800, 900 ve 1000 K'de 0-90 dk arasında değişen izotermal bekleme süreleri sonrası elde edilen fraksiyonel dönüşüm değerleri ve bunlara uygun model eğrileri Şekil 3'te görülmektedir. İndirgeme işleminin modellenmesi Bölüm 3.2.5'te detaylı bir şekilde irdelenecektir.

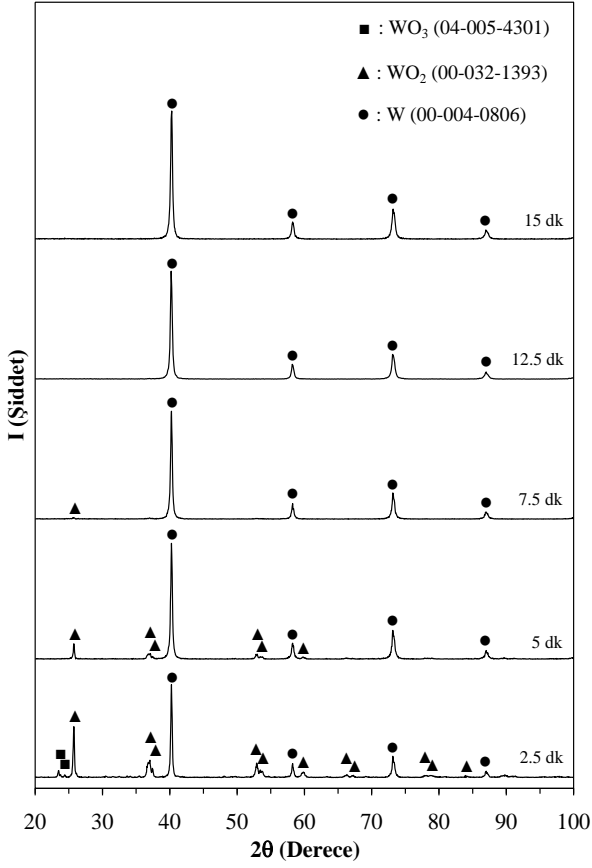


Şekil 3. Nanokristal WO₃ tozunun H₂ atmosferinde 800, 900 ve 1000 K'de indirgenmesi sırasında izotermal bekleme süresinin fraksiyonel dönüşümüne etkisi.

Şekil 3'te görüleceği üzere, artan sıcaklık ile fraksiyonel dönüşüm değerleri artmaktadır. Ayrıca, dönüşümün çalışılan tüm sıcaklıklarda artan süre ile arttığı ve sonrasında esas itibarıyla sabit kaldığı görülmektedir. Elde edilen maksimum fraksiyonel dönüşüm değerleri 800, 900 ve 1000 K'de sırasıyla 0,86, 0,95 ve ~1 olarak tespit edilmiştir. Fraksiyonel dönüşüm değerlerinden çalışılan şartlarda tam indirgenmenin 1000 K'de ~15 dk içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.

3.2.2. Faz analizleri

Faz analizleri tam indirgenmenin elde edildiği sıcaklık olan 1000 K'de elde edilen ürünler için yapılmıştır. Şekil 4'te 1000 K'de değişik sürelerde elde edilen ürünlerin X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir.

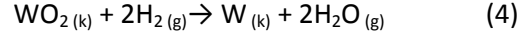
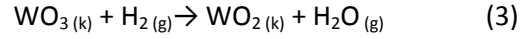


Şekil 4.1000 K'de değişik indirgenme süreleri sonrasında elde edilen reaksiyon ürünlerinin XRD desenleri.

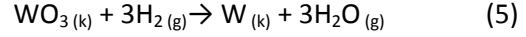
İlgili XRD deseninden 2,5 dk'lık indirgeme süresinin sonrasında elde edilen ürünün majör fazlarının W ve WO₂ olduğu; minör fazının ise reaksiyona girmemiş WO₃ olduğu anlaşılmaktadır. Reaksiyon süresinin 5 dk'ya çıkarılması sonucunda üründe reaksiyona girmemiş WO₃'ün kalmadığı ve WO₂ fazına ait pik şiddetinin azalıp W fazına ait pik şiddetinin ise arttığı tespit edilmiştir. 7,5 dk'lık indirgeme sonrasında yapıda tam indirgenmiş ürünün (metalik W) yanında eser miktarda WO₂ kaldığı görülmektedir. Daha yüksek indirgeme sürelerinde (12,5 dk ve 15 dk) elde edilen ürünlerin kırınım desenleri ise sadece W fazına ait kırınım piklerinden oluşmaktadır. XRD analiz sonuçları, 1000 K'de indirgenmenin tamamlandığını göstermektedir.

3.2.3. Reaksiyon mekanizması

Deneysel sonuçlar nanokristal WO₃ tozunun H₂ atmosferinde indirgenmesi sırasında WO₃ → WO₂ → W adımlarından geçtiğini göstermektedir. Bu durum aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterilebilir.

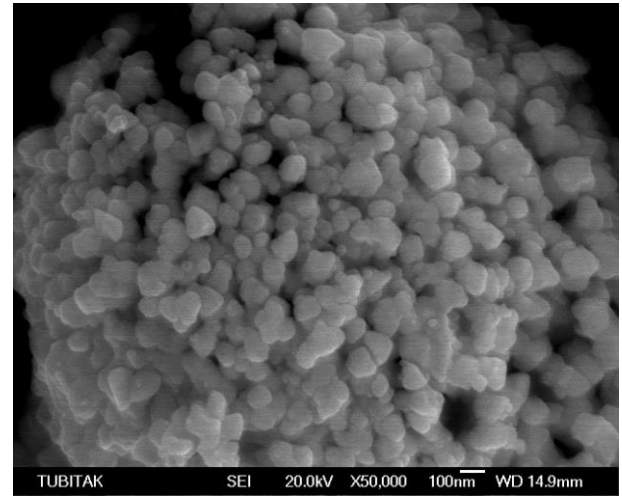


Net reaksiyon ise (3) ve (4) no'lu reaksiyonların toplamı olan (5) no'lu reaksiyon ile ifade edilebilir.



3.2.4. Morfolojik analiz

Şekil 5'te tam indirgenmenin gerçekleştiği şarttaki (1000 K - 15 dk) ürüne ait SEM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 5.1000 K'de 15 dk indirgeme süresi sonrası elde edilen reaksiyon ürününe ait SEM görüntüsü.

İlgili SEM görüntüsünden ürün morfolojisinin küçük boyutlu ve küresele yakın partiküllerden oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM fotoğrafından alınan ölçümler sonucunda ürünün ortalama partikül boyutunun 100±30 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, indirgenme işlemi sırasında partikül geometrisinde belirgin bir değişim olmazken partikül boyutunda ise sinterleşme nedeniyle çok az miktarda kabalaşma olduğunu göstermektedir. Fakat, indirgenmiş ürünün partikül boyutu hala nanoyapılıdır. Ayrıca, Scherrer formülü kullanılarak bu ürüne ait XRD deseninden indirgenmiş ürünün kristal boyutunun ise ~55 nm olduğu hesaplanmıştır. SEM analizi ile tespit edilmiş ortalama partikül boyutunun XRD analizi sonrasında hesaplanmış kristal boyutundan büyük olması, indirgenmiş ürünün polikristal yapıda olduğuna işaret etmektedir.

3.2.5. Kinetik modelleme

Deneysel sonuçlar, nanokristal WO₃ tozunun H₂ atmosferinde indirgenmesi sırasında katı-gaz reaksiyonlarının etkili olduğunu göstermektedir. Literatürde, katı-gaz reaksiyonları için kinetik verilere en uygun eşitliğin bulunabilmesi için birçok fonksiyon kullanılmaktadır. Bu fonksiyonlar genel olarak (6) no'lu eşitlik ile gösterilebilir (Criado et al. 1984).

$$g(x) = k(T) t \quad (6)$$

Bu eşitlikte, g(x) dönüşüm (x) fonksiyonunu veya integral reaksiyon modelini, k(T) sıcaklığa (T) bağlı görünür reaksiyon hız sabitini ve t reaksiyon süresini göstermektedir. Şekil 3'teki kinetik verilere en uygun modelin bulunması için literatürde verilmiş olan değişik fonksiyonlar (Kim et al. 2011; Kim et al. 2008; Szekely et al. 1976) denenmiştir. Bu çalışmada elde edilen kinetik verilere en uygun fonksiyonun (7) ile gösterilen denklem olduğu tespit edilmiştir.

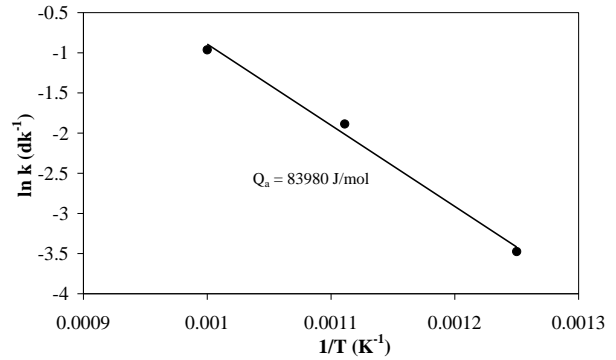
$$[-\ln(1-X)]^{1/m} = k(T) t \quad (7)$$

Eşitlik (7)'de belirtilen matematiksel ifadenin her iki tarafının logaritması alındıktan sonra $\ln[-\ln(1-X)]$ ile $\ln t$ arasındaki grafiğin eğiminden m sabiti ve $\ln t=0$ 'daki $\ln k$ değerinden ise k sabiti hesaplanabilmektedir. Bu işlem, nanokristal WO₃ tozunun H₂ atmosferinde indirgenmesi sırasında elde edilen kinetik verilere (Şekil 3) uygulandığında 800, 900, 1000 K için m sabitleri sırasıyla 0,8441, 0,5582, 0,9124 iken; k sabitleri sırasıyla 0,03097, 0,15161, 0,38151 dk⁻¹ olarak bulunmuştur. Bulunan m ve k değerleri, (7)'de belirtilen model fonksiyonda kullanılarak gösterilen her bir sıcaklık için fraksiyonel dönüşüm-süre model eğrileri elde edilmiştir. Şekil 3'ten deneysel veriler ile kinetik model eğrileri arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir.

Eşitlik (7), Avrami ve Erofeev tarafından önerilen çekirdeklenme ve büyüme kinetiği ile ilişkilidir (House, 2000). Bu çalışmada, nanokristal WO₃ tozu yüzeyinde katı-gaz reaksiyonları sonrası gerçekleşen indirgenme sonucu W çekirdeklerinin oluştuğuna ve büyüdüğüne işaret etmektedir. Literatürde (Kim et al. 2011; Sohnan Won 1985;

Korkmaz et al. 2016) eşitlik (7)'nin değişik sistemlerde yapılan indirgeme çalışmalarında da kullanıldığı rapor edilmiştir.

İndirgenme işleminin görünür aktivasyon enerjisini tespit etmek amacıyla değişik sıcaklıklarda elde edilen hız sabiti değerleri kullanılarak $\ln k$ ile $1/T$ arasında Arrhenius grafiği (Şekil 6) çizilmiştir. Şekil 6'da gösterilen bu grafiğin eğiminden $-Q_a/R$ değeri tespit edilerek indirgeme işleminin aktivasyon enerjisi ~84 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bulunan aktivasyon enerjisi değerinin büyüklüğü kimyasal kinetiklerin indirgenme işlemini kontrol ettiğine işaret etmektedir.



Şekil 6. Görünür reaksiyon hız sabitinin 1/T ile değişimi.

Lackner ve diğerleri (1996), tungsten mavi oksit (TBO) partiküllerinin hidrojen gaz akışında tungsten metaline indirgenmesinin ~1273 K'de tamamlandığını, indirgenmenin reaksiyon arayüzeyindeki kimyasal kinetiklerle kontrol edildiğini ve aktivasyon enerjisini 126 kJ/mol olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmada bulunan aktivasyon enerjisinin daha düşük olması nanokristal oksit tozu kullanılması durumunda indirgemenin daha kolay gerçekleşeceğine işaret etmektedir. Tam indirgenmenin daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmiş olması bu durumu doğrulamaktadır. Ayrıca, elde edilen tungsten tozunun hala nanoboyutta olmasında önemli bir avantajdır. Çünkü nanoboyutlu tozlardan üretilen parçalarda daha iyi yoğunlaşma, yüksek fiziksel ve kimyasal özellikler görülmektedir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, nanokristal WO₃ tozunun H₂ atmosferinde indirgenme kinetiği 800-1000 K

aralığında çalışılmış ve fraksiyonel dönüşüm değerlerinin sıcaklık ve süreyle arttığı tespit edilmiştir. Maksimum fraksiyonel dönüşüm değerleri 800, 900 ve 1000 K'de sırasıyla 0,86, 0,95 ve ~1 olarak bulunmuştur. Çalışılan şartlarda tam indirgenmenin 1000 K'de ~15 dk içinde gerçekleştiği anlaşılmıştır. XRD ve SEM analizleri sonrası bu şartta sentezlenen metalik tungsten tozunun kristal boyutunun ~55 nm; partikül boyutunun ise 100±30 nm olduğu saptanmıştır. İndirgenme işlemi için aktivasyon enerjisi değeri ~84 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi değerinin büyüklüğü indirgeme işleminin kimyasal reaksiyon kontrolünde gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Kaynaklar

- Cetinkaya, S. and Eroglu, S., 2015. Thermodynamic analysis and reduction of tungsten trioxide using methane, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **51**, 137-140.
- Criado, J.M., Ortega, A., Real, C. and Torres De Torres E., 1984. Re-examination of the kinetics of the thermal dehydroxylation of kaolinite. *Clay Minerals*, **19**, 653-661.
- House, J.E., 2000. Principles of Chemical Kinetics, 2nd ed. Academic Press, Burlington.
- Kim, B.S., Kim, E.Y., Jeon, H.S., Lee, H.I. and Lee, J.C., 2008. Study on the reduction of molybdenum dioxide by hydrogen. *Materials Transactions*, **49**, 2147-2152.
- Kim, B.S., Lee, J.C., Yoon, H.S. and Kim S.K., 2011. Reduction of SnO₂ with hydrogen. *Materials Transactions*, **52**, 1814-1817.
- Korkmaz, F., Cetinkaya, S. and Eroglu, S., 2016. Thermodynamic analysis and reduction of bismuthoxide by ethanol. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **47B**, 2378-2385.
- Lackner, A., Filzwieser, A., Paschen, P. and Köck, W., 1996. On the reduction of tungsten blue oxide in a stream of hydrogen. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **14**, 383-391.
- Lassner, E. and Schubert, W.D., 1999. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Lines, M.G., 2008. Nanomaterials for practical functional uses. *Journal of Alloys and Compounds*, **449**, 242-245.
- Sohn, H.Y. and Won, S., 1985. Intrinsic kinetics of the hydrogen reduction of Cu₂S. *Metallurgical Transactions B*, **16B**, 831-839.
- Szekely, J., Evans, J.W. and Sohn, H.Y., 1976. Gas-Solid Reactions, Academic Press, New York.