

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KESİCİ KARBÜR HURDALARINDAN
BİLEŞENLERİN PİROMETALURJİK YOLLA GERİ
KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Engin ŞAHİN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Enstitü Bilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kenan YILDIZ

Ağustos 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KESİCİ KARBÜR HURDALARINDAN
BİLEŞENLERİN PİROMETALURJİK YOLLA GERİ
KAZANIMI**

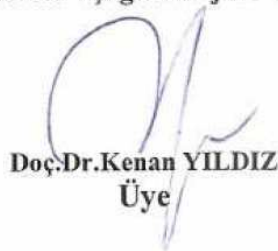
YÜKSEK LİSANS TEZİ

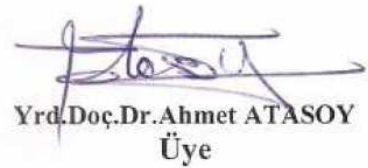
Met. ve Malz. Müh. Engin ŞAHİN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Enstitü Bilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME

Bu tez 11 / 08 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Fatih ÜSTEL
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Kenan YILDIZ
Üye


Yrd. Doç. Dr. Ahmet ATASOY
Üye

ÖNSÖZ

Çalışmamda benden desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Doç.Dr. Kenan YILDIZ, Prof.Dr. Fatih ÜSTEL ve Doç.Dr. Ahmet TÜRK'e ayrıca Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Araştırma Uygulama Laboratuvarı çalışanlarına, numune temininde ve kesiminde yardımlarını esirgemeyen Selçuk Makine ve çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez 110M201 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a maddi katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
METALİK TOZLARIN ÜRETİMİ VE ŞEKİLLENDİRİLMESİ.....	7
2.1. Toz Metalurjisi.....	7
2.2. Tozların Hazırlanması.....	8
2.2.1. Mekanik yöntemler.....	9
2.2.2. Fiziko kimyasal yöntemler.....	12
2.3. WC-Co Üretimi.....	14
2.3.1. Tozların hazırlanması.....	15
2.3.2. Tozların şekillendirilmesi.....	15
2.3.3. Sinterleme.....	15
2.3.3.1. Katı faz sinterlemesi.....	18
2.3.3.2. Sıvı faz sinterlemesi.....	20
2.3.3.3. Basınç yardımı ile sinterleme.....	27

BÖLÜM 3.	
WC-Co HURDALARININ GERİ DÖNÜŞÜMÜ.....	29
3.1. Sementid Karbürlerin Geri Dönüşümü.....	29
3.2. Geri Dönüşüm Yöntemleri.....	32
3.2.1. Soğuk akım prosesi.....	32
3.2.2. Çinko prosesi.....	33
3.2.3. Kimyasal proses.....	36
3.3. WC-Co Hurdalarının Geri Dönüşümüyle İlgili Örnek Çalışmalar...	41
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	44
4.1. WC ve Hazırlanması.....	44
4.2. Ön Çalışma.....	46
4.3. Çinko Ergitme Prosesi.....	49
4.4. Numune ve Toz Karakterizasyon İşlemleri.....	51
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	52
5.1. WC-Co Hurdalarının Karakterizasyonu.....	52
5.2. Çinko Ergitme Prosesi Çalışmaları.....	56
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
6.1. Sonuçlar.....	82
6.2. Öneriler.....	83
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	88

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SEM	: Tarama elektron mikroskobu
XRD	: X-Işını difraksiyon spektroskopisi
W	: Volfram
WC	: Volfram karbür
Co	: Kobalt
Ar	: Argon
TiC	: Titanyum karbür
HSS	: Yüksek hızlı çelik
CBN	: Kübik bor nitrür
PCD	: Sentetik çok kristalli elmas
Mpa	: Mega pascal
Gpa	: Giga pascal
HIP	: Sıcak izostatik presleme
Zn	: Çinko
HCl	: Hidroklorik asit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Volframın tüketim alanları.....	2
Şekil 1.2.	Volframın tane boyutu ve sertlik grafiği.....	5
Şekil 2.1.	Pervaneli hametag öğütücüsünün şeması.....	10
Şekil 2.2.	Santrifüj (D.P.G) yöntemi.....	12
Şekil 2.3.	Sinterleme sırasında por yapısının değişimi.....	17
Şekil 2.4.	Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması.....	19
Şekil 2.5.	Sinterlemeye bağlı olarak oluşan boyun teşekkülüne ait SEM fotoğrafı.....	20
Şekil 2.6.	Sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram.....	22
Şekil 2.7.	Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki ilişki.....	23
Şekil 2.8.	Sıvı fazda sinterlenmiş bir volfram ağır alaşımına ait optik mikroskop görüntüsü.....	24
Şekil 3.1.	Çeşitli semente karbür hammaddelerinin verileri.....	30
Şekil 3.2.	Semente karbür hurda hazırlanması akış şeması.....	31
Şekil 3.3.	Yoğunluğa göre semente karbür hurdasının sınıflandırma şeması.....	32
Şekil 3.4.	Çinko prosesi akım şeması.....	34
Şekil 3.5.	Çinko prosesinin şematik diyagramı.....	35
Şekil 3.6.	Zn-Co faz diyagramı.....	36
Şekil 3.7.	Bağlayıcı liç prosesi.....	38
Şekil 3.8.	Nitrat prosesi.....	39
Şekil 3.9.	Erimiş alkali ortamda oksidasyon.....	39
Şekil 3.10.	Sodyum hipoklorit prosesi.....	40

Şekil 4.1.	WC-Co torna kalemı.....	44
Şekil 4.2.	Parçalara ayrılmış torna kalemı.....	45
Şekil 4.3.	Tel erozyon tezgahı.....	45
Şekil 4.4.	Döküm sonrası SEM fotoğrafı.....	46
Şekil 4.5.	1 Nolu nokta EDX analizi.....	46
Şekil 4.6.	2 Nolu nokta EDX analizi.....	47
Şekil 4.7.	3 Nolu nokta EDX analizi.....	47
Şekil 4.8.	Mapping için SEM fotoğrafı.....	48
Şekil 4.9.	Zn ve W görüntüleri.....	48
Şekil 4.10.	Co ve C görüntüleri.....	49
Şekil 4.11.	Çinko ergitme prosesi.....	49
Şekil 4.12.	Kullanılan fırın düzeneği.....	50
Şekil 4.13.	Fırın içi görüntüsü.....	50
Şekil 4.14.	DeneySEL rejim grafiği.....	51
Şekil 4.15.	SEM cihazı.....	51
Şekil 5.1.	WC-Co hurdasının SEM fotoğrafı (X10000).....	52
Şekil 5.2.	Orijinal numunenin yüzeyinden alınan EDX analizi.....	53
Şekil 5.3.	WC-Co hurdasının nokta analizlerinin alındığı SEM fotoğrafı (X10000).....	54
Şekil 5.4.	Şekil 5.3deki 1 nolu bölgenin EDX analizi.....	54
Şekil 5.5.	Şekil 5.3 deki 2 Nolu bölgenin EDX analizi.....	55
Şekil 5.6.	Şekil 5.3 deki 3 Nolu bölgenin EDX analizi.....	55
Şekil 5.7.	700°C 1 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	56
Şekil 5.8.	700°C 3 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	57
Şekil 5.9.	750°C 1 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	58
Şekil 5.10.	750°C 3 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	59
Şekil 5.11.	800°C 1 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	60
Şekil 5.12.	800°C 2 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	61
Şekil 5.13.	800°C 3 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	62
Şekil 5.14.	700°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X25 b) X10000.....	63

Şekil 5.15.	700°C de 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X10000)	64
Şekil 5.16.	700°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafı ve 1 nolu noktasının EDX analizi.....	65
Şekil 5.17.	Şekil 5.29 daki 2 nolu bölgesinin EDX analizi.....	66
Şekil 5.18.	700°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	67
Şekil 5.19.	700°C de 3 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500)...	68
Şekil 5.20.	750°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	69
Şekil 5.21.	750°C de 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500).....	70
Şekil 5.22.	750°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	71
Şekil 5.23.	750°C de 3 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500).....	72
Şekil 5.24.	800°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	73
Şekil 5.25.	800°C de 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500).....	74
Şekil 5.26.	800°C de 2 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	75
Şekil 5.27.	800 °C de 2 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500)....	76
Şekil 5.28.	800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafı ve EDX analizi (X500).....	77
Şekil 5.29.	800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafı ve 1 nolu bölgesinin EDX analizi.....	78
Şekil 5.30.	Şekil 5.15 deki 2 nolu bölgenin EDX analizi.....	79
Şekil 5.31.	700°C de 3 saat bekletilmiş numunenin XRD analizi.....	80
Şekil 5.32.	800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin XRD analizi.....	81

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Toz metalurjisinin çözdüğü problemler.....	8
Tablo 2.2.	Sinterleme kademeleri.....	16
Tablo 3.1.	HT prosesi ve Çinko prosesindeki Geri dönüştürülmüş tozun parça boyutu ve birleşim değışikliklerinin Karşılaştırılması.....	38

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Pirometalurji, Yeniden Kazanım, Karbür

Günümüzde WC ve kobalt malzemesinin geri kazanımına yönelik yaklaşımlar sadece ekonomik faktörler yönünden değil çevresel ve ekolojik faktörler nedeniyle de önem kazanmıştır. Dünyada kesici uçların imalatında kullanılan volfram karbürün (WC) üçte biri hurdalardan sağlanmaktadır. Son yıllarda WC ve Co geri kazanımına yönelik geliştirilen bir teknikle, sert metal uçların hurdaları bir ergimiş metal (Zn) banyosunda çözüldürülerek geri kazanılmaya çalışılmaktadır. Bu durum, sert metal uçlarının asit ve uçurma proseslerine alternatif bir şekilde daha ekonomik ve çevreye duyarlı olarak geri kazanımını mümkün kılmaktadır. Bu çalışmada WC-Co hurdalarının ergimiş Zn banyo prosesi ile geri kazanımı incelenmiştir. WC-Co hurdaları, farklı sıcaklık (700, 750 ve 800°C) ve sürelerde (1, 2 ve 3 saat) ergimiş çinko banyosunda tutularak kobaltın çözünmesi sağlanmış, daha sonra 1000°C de çinko buharlaştırma ile WC ve Co tozları elde edilmiştir. Üretilen tozlar SEM-EDX ve XRD ile analiz edilmiştir.

RECOVERY OF CONSTITUENTS FROM CARBIDE CUTTING TOOL SCRAPS BY PYROMETALLURGICAL METHOD

SUMMARY

Key Words: Pyrometallurgy, Recycling Reuse, Carbide

In nowadays, the approaches for recovering of WC and Co materials are not only economically important but also ecologically significant due to the environmental factors. In the world, the one third of the consumption of WC in cutting tools is being produced from their scraps. In recent years, a new technique for recovering of WC and Co using melted zinc (Zn) bath has been studied from hard cutting tool scraps. This case will make possible to recycle economically and environmentally the hard cutting tools, in contrast to acid leaching and evaporation methods. In this study, it was investigated to recycle the WC-Co scraps with melted zinc process. Co was dissolved in melted zinc bath at different temperatures (700, 750 and 800°C) and different times (1, 2 and 3 h), and then WC and Co powders were recovered after evaporation of zinc at 1000°C. The powders produced were analyzed with SEM-EDX and XRD analysis.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Volfram karbür ilk defa Fransız kimyacı Henri Moissan tarafından 1890'li yıllarda sentezlenmiştir [1]. İki çeşit volfram karbür vardır: 2800 °C ayrışan WC ve 2750 °C de ergiyen W₂C. Ötektik WC ve W₂C alaşımından çekme kalıbı yapmak için ilk teşebbüsler malzemede bir çok hataların olması ve bu nedenle malzemenin kırılabilirliğinin artması sebebi ile başarısız olmuştur. 1923 yılında Schroeter tarafından toz metalurjisi yönteminin kullanımı tamamen pekiştirilmiş bir ürün elde edilmesine imkan sağlamıştır. Schroeter çok ince WC tozlarını çok az miktarda demir, nikel ve kobalt tozları ile harmanlamış ve tozları daha sonra yaklaşık 1300 °C de sinterlenecek parçalara preslemiştir. Kobaltın çok iyi bağlayıcı malzeme olduğu bulunmuştur. Yıllar sonra WC-Co malzemesi metal kesimi, maden, yapım, kaya delme, metal şekillendirme ve aşınma parçaları gibi uygulamalar dahil olmak üzere geniş bir uygulama alanında kullanılan çok çeşitli sementit karbürler üretmek için iyileştirilmiştir. Tüm karbür üretiminin yaklaşık olarak %50 si metal kesme uygulamaları için kullanılmaktadır.

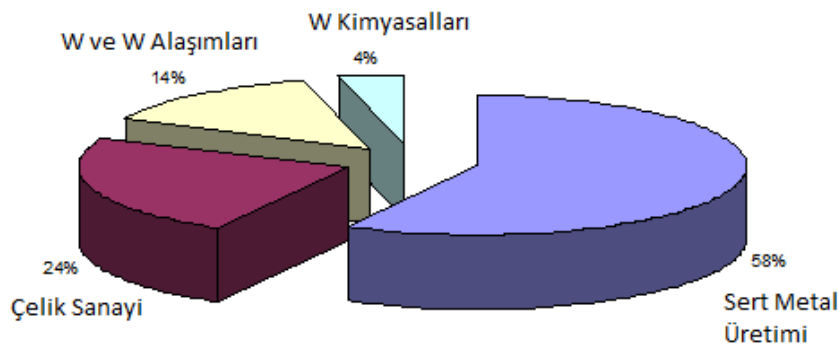
İşlem, kontrollü toz üretimini, metalik bağlayıcı (genellikle %3-13 Co) karbürün briketlenmesini, kobaltın ergimesi ve karbür partikülleri ile kısmen alaşım yapmasına izin verecek bir sıcaklıkta koruyucu bir ortamda sinterlenmesini içerir. Kobaltın sıvı matrisi ve kısmen çözülmüş volfram karbür sert parçacıkları birbirini bir arada tutan bir bağ yaparlar ve bu bağ onların metal işleme malzemesi olarak kullanımını sağlayan tokluk, süneklik ve mukavemet gibi özelliklerinin kaynağıdır.

Karbür, kesici uç olarak ilk defa I. Dünya savaşı sırasında Almanya'da elmasa alternatif olarak kullanılmıştır. 1930'lu yıllarda karbür kesici uçların performansını ve kalitesini artırmak için çeşitli ilaveler keşfedilmiştir. O zamandan beri farklı malzeme ve işleme işlemlerine uygun birçok sementit

(sinterlenmiş) karbür geliştirilmektedir. Sementit karbürler görünüşte çeliklere benzerler fakat çok serttirler ve hemen hemen onları çizebilecek tek malzeme elmadır [2].

TiC ve diğer kübik karbürlerin (TaC, NbC, HfC, vb) bu sert metal sistemine ilavesi ile ciddi performans artışı gözlenmiştir. İlerleyen zamanlarda, üretilen bu sert metallere TiC, TiN, TiCN, Al₂O₃, HfC, HfN, ZrN, AlON ve bunların çeşitli kombinasyonları ile çok tabakalı kaplamalar uygulanmıştır. Farklı uygulamalar (madencilik, inşaat, vb) için sementit karbürlerin geliştirilmesi ihtiyacı hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu malzemeler 1000 °C civarındaki sıcaklıklarda, yüksek darbe yüklerinde, termal şok, abraziv aşınma ve şiddetli yorulma gibi çok ağır çevresel koşullarda kullanılmaktadır. WC-Co tipi sementit karbür sahip olduğu fiziksel, mekanik ve performans özellikleri nedeni ile bu şartlar altında kullanılabilen tek sert metaldir. Buna rağmen; sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma dayanımı özelliklerinin uygun kombinasyonda geliştirilmesi ihtiyacı önemli oranda mevcuttur [3,4].

Volframın kullanım alanları Şekil 1.1 'de görölmektedir. Üretilen volframın % 58'i sert metal üretiminde, % 24'ü çelik sanayinde, % 4'ü volfram kimyasallarında ve % 14'ü volfram ve volfram alaşımları olarak tüketilmektedir [5].



Şekil 1.1. Volframın tüketim alanları [6]

Semente karbürlerin, bu kadar çabuk kullanım alanı bulmasının ve hızla yayılmasının en önemli sebebi bu malzemenin çok geniş kimyasal, fiziksel ve mekanik özellik aralıklarına sahip bir malzeme olmasıdır. Bileşenlerinin değişik oranlarda ayarlanması ile pek çok değişik uygulamada kullanılacak özelliklerde semente karbürler elde edilebilmektedir. Karbür ve bağlayıcı faz oranı değiştirilerek sertlik ve tokluk, bağlayıcı bileşimi değiştirilerek korozyon direnci, karbürün tane boyutu değiştirilerek sertlik, tokluk ve mukavemet, ikinci bir karbür fazı ilavesi ile de aşınma direnci gibi mekanik ve kimyasal özelliklerde sınırsız çeşitlilik oluşturulabilir.

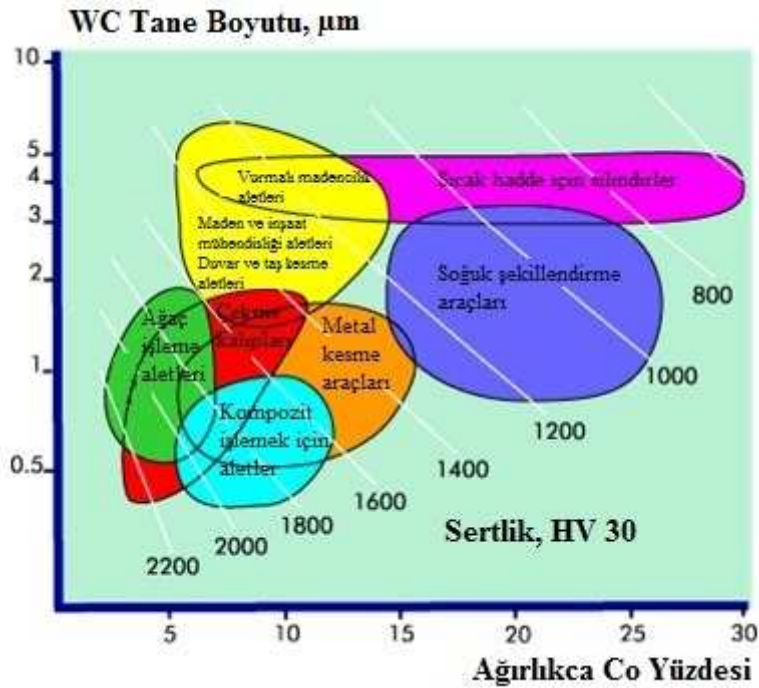
Semente karbürlerin kullanım alanları dikkate alındığında, 0.4-7 µm tane boyutuna sahip WC ve %3-30 arasında kobalt içeren karışımlar en önemli yere sahiptir. Bu ikili sistem baz alındığında WC-Co'ın uygulama alanları iki genel başlık altında toplanabilir. Sertmetal endüstrisinde kullanılan volframın %13'ü, dünya toplam volfram üretiminin %6'sı yer altı madenciliği, yol inşaatları ve onarımı, kaya delme, tünel açma uygulamalarında kullanılmaktadır. Tüketimi belirleyen temel uygulama ise kömür madenciliğidir. Bu uygulamaların aşındırıcı karakterinden dolayı WC-Co'ın yüzeyine herhangi bir kaplama uygulanmaz ve ortalama tane boyutu 30 µm'e kadar çıkmaktadır. Bu sınıfa giren WC-Co, polikristalin elmas kesici uçlara destek olarak veya kaya delme ve petrol çıkarımında kullanılan elmas kesiciler için matris alaşımı olarak da kullanılmaktadır. Diğer uygulamalar ise çoğu metal şekillendirme uygulamalarını, tel çekme, öğütücü, rodlar, yarma bıçakları, yapısal bazı uygulamaları ve sızdırmazlık uygulamalarını kapsar. Dökme demir, sertleştirilmiş çelik, paslanmaz çelik, demirdışı metal, nikelli yüksek mukavemet alaşımları, ahşap, plastik, kompozit v.b. malzemelerin şekillendirilmesi için kullanılan semente karbürler ikinci grubu oluştururlar. Bu grupta yer alan sert metallerin tane boyutu 1-2 µm arasında değişmektedir [5].

Uygulama alanlarına baktığımızda, üretilen sert metallerin %67'sinin kesici uçlarda kullanıldığını görürüz. Madencilik, petrol arama ve tünel endüstrisindeki kullanımı %13 civarındadır. Bu oran ağaç işçiliğinde %11 iken inşaat sektöründe %9 mertebesindedir. Takım uçlarında seksenli yıllara kadar yüksek hız

çeliklerinin kullanımı daha fazla iken bu oran günümüzde %50 sert metal bileşikleri, %45 HSS, %4 seramik ve %1 CBN ile PCD' dir [7].

Volfram toz metalurjisinin geçmişi ve özellikle sert metal endüstrisi, sanayi işlemleri için mevcut tane boyutunun giderek genişleyen çeşitliliği ile karakterize olmaktadır. Aynı zamanda, WC tozunun her tanesi için tane boyutu dağılımını daha daralmaktadır. Mevcut WC tanelerinin spektrumunun genişlemesi için en önemli neden, kobalt içeren ve bazı karbür katkıları ile bu varyasyonun sağlanmasının yanı sıra, WC-Co sert metallerinin sertlik, tokluk, mukavemet, elastiklik modülü gibi özellikleri, aşınma direnci ve termal iletkenliğin WC tane boyutu vasıtasıyla büyük ölçüde değiştirilebilirliği. 1920'li yılların ortalarında, sert metal endüstrisinin ilk günlerinde mevcut WC tane boyutunun spektrumu 2 ile 5 µm arasındayken, sert metallerde şimdi kullanılan WC tozlarının tane boyutu 0,15µm ile 50µm arasındadır, bazı çok özel uygulamalar için 150µm bile olabilir.

Şimdi mevcut çok çeşitli tane boyutu esas alındığında, sadece çok sert ve aşınmaya dayanıklı değil aynı zamanda çok sağlamdırlar, sert metaller ileri teknoloji araçları için yaygın uygulamaların yanı sıra aşınma parçaları ve madencilik araçlarındaki birçok mühendislik sektörü içinde üretilebilir. Özellikle petrol sektöründe sement karbür aletleri ile çelik araçların artan substitüsyonuna sebep olan gelişmiş performans ile taş ve madencilik kesme araçları için hızlı bir gelişme olmuştur. Çok iri taneli metallerin kullanımı özellikle bu uygulama alanında büyümektedir. Sement karbürdeki volfram hacminin büyük bir bölümü küçük ürünlerden (tükenmez kalem için kullanılan toplar gibi) çelik endüstrisinde kullanılan hadde makinası için sıcak rulolar veya kalıplar, baskı kalıpları gibi geniş ve ağır ürünlerin çeşitli sayıda üretildiği aşınma parçası uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu aşınma parçaları ve maden araçlarının çoğu diğer karbürlerle herhangi bir ek yapmadan direkt WC-Co sert metallerle yapılmıştır. İnce ve ultra ince taneli WC sert metaller tahta ve demir dışı borular, dökme demir için kesici araçlar ve talaşsız şekillendirme için araçlar, aşınma parçalarının alanında daha da önemli hale gelmektedir.



Şekil 1.2. Volframın tane boyutu ve sertlik grafiği [8]

İlk mikronaltı (küçük partikül) sertmetaller 1970'li yılların sonlarında piyasaya sürüldü ve bu zamandan beri mikro yapılı sert metaller daha da kaliteli hale gelmiştir. Tanecik sayısı daha yüksek olan sert metallerle ilgili genel ilgi sertlik ve aşınma direnci miktarının WC tanecik sayısının düşüşüyle ilgili olduğu düşüncesinden ortaya çıktı. Yüksek miktarda sementid karbür içeren kaliteli WC sertmetaller, bilgisayar ve elektronik sanayisi için baskılı devre kartlarındaki ince delikleri delmek için kullanılan matkaplar için özel bir uygulamadır [8].

Kesici uç olarak kullanılan sementid volfram karbürün kullanım sonrası nispeten kolay toplanabiliyor olmaları, hurda olarak dahi yüksek ekonomik değerlere sahip olmaları nedeniyle geri kazanımı kaçınılmazdır. Ekonomik nedenlerin yanı sıra bir diğer neden tüm dünyada giderek artan çevre bilinci ile rezervlerin tüketilmesindense, kullanılmış hurda geri kazanımına gidilmesidir.

Diğer taraftan sert metal üretiminde bağlayıcı faz olarak kullanılan kobalt, hem ekonomik olarak değerlendirilmesi gereken bir bileşen iken, hem de doğal

koşullarda amorf özellik gösterdiğinden dolayı, hurdalardan çözünerek yer altı sularına karışmakta ve mutlaka geri dönüştürülmek zorundadır. Kısaca, sert metal bünyesinde bulunan volfram ve kobalt stratejik öneme sahiptir ve geri dönüştürülmeleri gerekmektedir.

Volfram karbür geri kazanımı, pirometalurjik ve klasik hidrometalurjik yöntemlerle yapılabilir fakat elde edilen metalin saflığının yüksek olması ve karmaşık proses adımlarına ihtiyaç duymaması açısından elektrolitik esaslı geri kazanım proseslerinin diğer yöntemlere göre daha fazla avantaj sağlama olasılığı söz konusudur. Şimdilik laboratuvar boyutunda yürütülen çalışmalardan elde edilen ön veriler ve bulgular, elektrolitik yöntemlerle sert metal hurdaların değerlendirilmesinde koşulların uygun ayarlanması durumunda, kesici uçtaki volfram karbür oksidasyonu ve bağlayıcı faz olarak kullanılan kobaltın çözümlendirilmesinin aynı adımda yapılabileceğini göstermektedir [5].

BÖLÜM 2. METALİK TOZLARIN ÜRETİMİ VE ŞEKİLLENDİRİLMESİ

2.1. Toz Metalurjisi

Toz Metalurjisi ürünlerinin ana hammaddesi tozlardır. Üretilmesi planlanan şekilli ve bir işlevi (fonksiyonu) yerine getirecek olan parçaların istenilen özelliklerde ve mukavemet değerlerinde üretilebilmesi için arzu edilen niteliklerde tozlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bir tozun hangi yöntemle üretildiğinin bilinmesi ilk olarak o tozun tane boyutu, boyut dağılımı ve şekli gibi fiziksel özellikleri ile kimyasal safiyeti ve safsızlık nitelikleri hakkında kullanıcıya ön fikirler verebilir. Tozu üretilecek malzemenin ergime sıcaklığı, gevrek veya tok oluşu, bileşik veya saf halde bulunuşu gibi önemli birkaç faktör göz önünde bulundurularak toz üretim tekniği belirlenir. Bunlar, ilgili malzemenin sıvı veya katı fazda küçük parçacıklara ayrıştırılması esasına dayalı mekaniksel yöntemler, bileşik formdaki malzemelerin indirgenmesi prensibine dayalı kimyasal yöntemler ve yine bileşik formdaki malzemenin ayrıştırılması prensibine dayalı elektro-kimyasal yöntemler olmak üzere üç ana grupta değerlendirilmektedir [9].

Toz metalurjisi aşağıdaki malzemelerin imal problemini tamamen ortadan kaldırmıştır.

1. Sünek hale getirilmiş refrakter metaller.
2. Amalgamlarda kullanılan plastik metaller.
3. Sert ve tok alaşımlar (Bunlar metalsel karbürler ve bir yardımcı metalden ibarettir).
4. Bileşenleri birbiri ile zor karışan veya hiç karışmayan elektrik kontak malzemeleri.
5. Gözenekli yataklar [10].

Tablo 2.1. Toz metalurjisinin çözdüğü problemler [11]

Problem	Kullanılan malzeme	Toz metalurjisini gerektiren sebepler
Sünek ve refrakter malzeme hazırlanması	Volfram Molibden Tantal Niobyum	1) Çok yüksek ergime sıcaklığı, eritme ve döküm zorlukları. 2) Refrakter metal ve fırındaki reaksiyonlar. 3) Ergimiş metalde, büyük oranda gazların eritme kabiliyeti.
Tok metalsel bağlayıcılarla set refrakter malzeme karışımı	Sert alaşımlar	1) Sert bir mamul ve tok bir metalsel bağlayıcı 2) Sıvı halde ayrışabilen karbürler
Gözenekli malzemelerin elde edilmesi	Gözenekli yataklar, madensel filtreler matkaplar	1) Eritme veya döküm yolu ile elde edilmesi imkansız olan, muntazam gözenekli yapılar 2) Hacim ve ölçüleri geniş limitler arasında değişmesi istenen gözenekler.

2.2. Tozların Hazırlanması

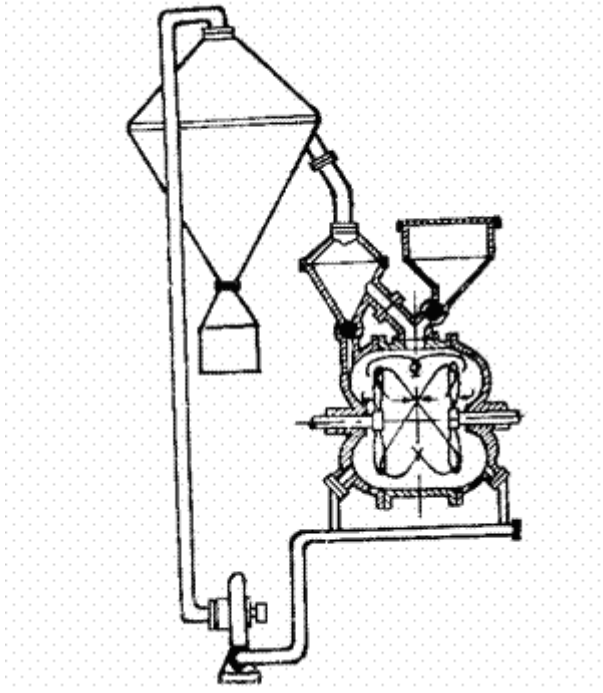
Toz metalürjisinde kullanılan malzeme madenler, alaşımlar, madensel metalloid tozların karışımlarıdır. Bu tozların hazırlanmasında sanayide bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler mekanik ve fiziko-kimyasal olarak iki kısma ayrılır. Bu tozlar arasında tane büyüklüğü, tane şekli ve granülometrik intizam bakımından önemli farklar bulunmaktadır [12].

2.2.1. Mekanik yöntemler

Kaba ve ince öğütme işlemi basit bir yöntem olup metalin tornalama, planyalama, frezeleme ve eğeleme gibi işlemlerde mekanik olarak küçük zerreler haline getirilmesinden ibarettir. Fakat bu şekilde elde edilen demir ve magnezyum tozlarının toz metalurjisinde önemli bir uygulaması yoktur.

Hammadde kafi derecede kırılkan ise, kaba bir öğütmeden sonra ince bir öğütme yapılır. Çimento endüstrisindeki gibi sert maddelerin öğütülmesinde kullanılan tesisat, toz metalurjisinde malzeme miktarı az olduğundan fazla kullanılmaz. Malzemenin cinsine göre sert porselenden bilyeli öğütücüler veya sert alaşım ile kaplı çelik öğütücüler kullanılır. Ancak az sayıda metal (mangan, krom, antimon, bizmut gibi) bilyeli öğütücülerde öğütülebilirler. Bu mahzur muhtelif usullerle giderilebilir. Mesela mümkün olduğu kadar yüksek safiyette bir demir cevherinden, direkt redükleme ile elde edilecek gözenekli demir, bilyeli öğütücülerde istenildiği kadar ince bir toz haline getirilebilir. Redükleme esnasında elimine edilmeyen ve toza karışan gayri safiyetlerin mevcudiyetlerini unutmamak gerekir. Diğer taraftan, elektroliz yolu ile, kırılkan ve küçük taneli elektrolitik demir de elde edilebilir. Bu da bilyeli bir öğütücüde istenen incelikte bir toz haline getirilebilir. Böylece elde edilen demir tozu özellikle yüksek frekans bobinlerinin nüvelerinde kullanılır.

Sünek metallerin bilyeli öğütücülerde öğütülmelerine imkan yoktur, zira öğütme esnasında iri taneler sadece yuvarlaklaşmakta, küçük taneler ise öğütücü cidarlarına ve bilyelere yapışmaktadır. Tok bileşenli metallerin pervaneli öğütücülerde arzu edilen granülometrik terkipte bir toz haline getirilebilmeleri önemli bir ilerlemedir. Bu usule "Hametag" usulü denir. Bu usul tok metallerin (demir, bakır, alüminyum gibi) tozların hazırlanmasında, kaba toz haline getirilmiş kırılkan alaşım ve metallerin ince olarak öğütülmelerinde kullanılır. Hametag öğütücünün şematik görünümü Şekil 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.1. Pervaneli hametag öğütücüsünün şematik görünümü [12]

Pervaneli öğütücü, içinde karşılıklı iki mil üzerinde sert manganlı çelikten veya sinterlenmiş sert alaşımdan birer pervane bulunan bir kaptan ibarettir. Bu pervaneler ters yönde çok yüksek ve eşit hızlarda dönerler. Toz haline getirilecek malzeme böylece öğütülürken meydana gelen iki ters ve çok hızlı gaz akımında toz haline gelmiş partikülleri sürükler. Öğütücüler otomatik olarak yüklenebilirler. Toz partiküllerinin oksitlenmesine mani olmak için genellikle azot gibi redükleyici veya inert bir atmosfer altında çalışabilir. Pervanelerin şekillerine, boyutlarına ve dönüş hızlarına bağlı olarak muhtelif şekilli taneler ve farklı granülometride tozlar elde edilir. Bu tozların kendine has sıkıştırılabilme özellikleri vardır. Kullanılma sahalarına örnek olarak: makine parçaları ve gözenekli yatak imalinde kullanılan bakır tozları gösterilebilir.

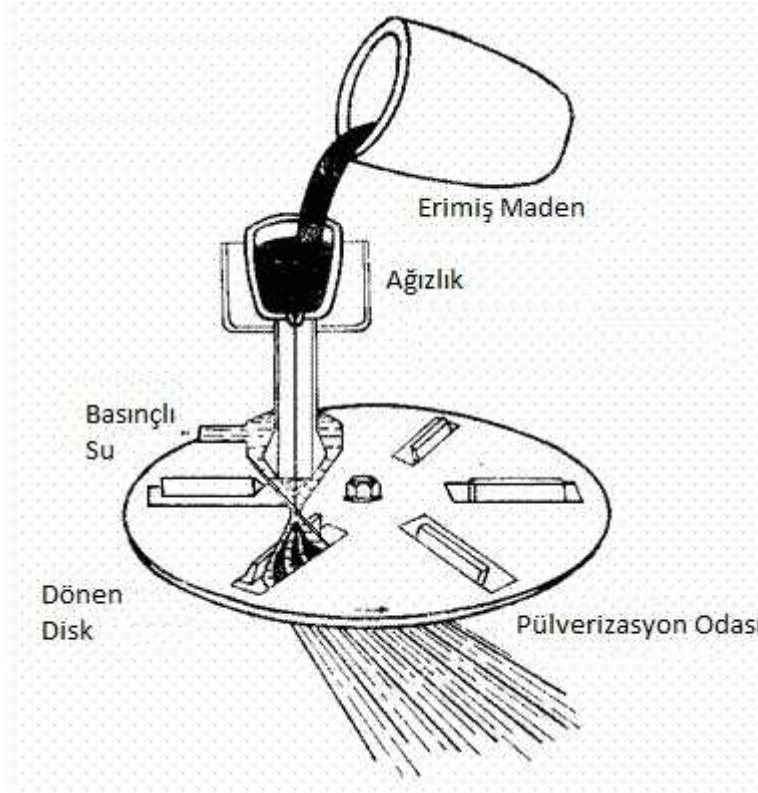
Yukarıda sözü geçen toz hazırlama usullerinin avantajları, basitlikleri ve ucuz olmaları; dezavantajları ise elde edilen tozlarda, öğütülen maddeden ileri gelen gayri safiyetlerin bulunmalarıdır.

Granülasyon ve pülverizasyon işlemi ise metalik tozların hazırlanmasında kolay tatbik edilen ve çok ucuz bir yöntemdir. Granülasyon, suda granülasyon veya ergimiş metalin katılaşması esnasında karıştırılarak elde edilen granülasyon diye ikiye ayrılır. Su içine ergimiş metalin dökülmesiyle elde edilen granülasyon eskiden beri bilinmektedir. Örnek olarak ergimiş kurşun su ile dolu bir kaba bir elekten geçirilerek dökülür. Kurşun damlaları daha havada düşerken önemli bir soğumaya uğrarlar. Kurşuna arsenik ilave ederek damlaların uzaması önlenir.

Birçok metal katılaştırırken karıştırıldıklarında toz haline gelirler. Bu yöntem, kaba alüminyum tozlarının elde edilmesinde kullanılır. Ergimiş alüminyum soğuması esnasında mekanik olarak karıştırılır. Kadmiyum, çinko, kalay tozları da bazen bu şekilde elde edilir. Tozun hazırlanması denge diyagramının likidüs ve solidüs eğrileri arasındaki sıcaklık aralığında olur.

Pülverizasyon yöntemlerinden biri, sıvıyı dar bir püskürtücüden fişkırtmak ve fişkiran metal hüzmesi üzerine su buharı, basınçlı hava veya başka bir gaz akımı yollamaktan ibarettir. Böylece sıvı metal toz haline getirilirken aynı zamanda da partiküllerin çabuk soğumaları sağlanır. Tozun oksidasyonu azdır. Tanelerin boyut ve şekilleri su buharının, basınçlı hava veya gazın hızı ayarlanarak değiştirilebilir. Bu yöntem bilhassa alüminyum, bakır ve demir tozlarının elde edilmesinde kullanılır.

Diğer bir yöntemde ise; suyla çevrelenmiş ince bir metal malzemesi, yüksek hızla dönen ve kanatları olan bir disk vasıtasıyla santrifüj kuvvetinden faydalanarak ince partiküllere ayrılır (Şekil 2.2.). Bu yöntemle bileşenleri karışabilen bütün alaşımlar toz haline getirilebileceği gibi aynı yöntem bileşenleri sadece sıvı halde karışabilen alaşımlara da tatbik edilebilir(Fe-Cu ve Cu-Pb alaşımları) [12].



Şekil 2.2. Santrifüj (D.P.G) yöntemi [12]

2.2.2. Fiziko kimyasal yöntemler

Gaz fazından itibaren hazırlanması yönteminde genellikle kaynama sıcaklıkları düşük olan metal tozlarının eldesinde kullanılan gaz fazından itibaren hazırlanması yönteminde, önce metali buharlaştırmak ve akabinde yoğunlaştırmaktan ibarettir. Çinko tozu bu yöntemle hazırlanır. Çinko oksidinin karbon ve karbon monoksit vasıtasıyla redüklenmesiyle elde edilen çinko, buharlaştırılır. Elde edilen buhar yoğunlaştırılır. Karbon monoksit atmosferinin içinde az miktarda karbon dioksit ve oksijen bulunmalıdır. Böylece yoğuşan çinko partikülleri ince bir oksit tabakasıyla kaplanır. Bu ise partiküllerin aglomerasyonunu önler.

Çinko partikülleri küresel olup dış görünüşleri karbonil metallere benzer. Karbonil yöntemi, özellikle sanayide saf demir ve nikel tozlarının hazırlanmasında kullanılır. Yüksek basınç altında demir ve nikel mineralleri karbon oksidi ile

muamele edilir; bunlardan en önemlileri demir pentakarbonil $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ve nikel tetrakarbonil $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 'dir.

Yüksek sıcaklıkta metalik terkiplerin redüklenmesi yöntemiyle hazırlanan volfram ve molibden tozları, elektrik ampulleri ve vakumlu tüplerin imalinde, kobalt tozu ise sert alaşımların elde edilmesinde kullanılır. Bu tozlar tercihen oksitlerin hidrojenle redüklenmesiyle elde edilirler. Aynı yöntemle büyük miktarlarda demir, nikel ve bakır tozları hazırlanabilir. Redükleme sıcaklığı metalin veya metalik terkinin ergime sıcaklığının altında olmalıdır. Oksit partiküllerinin boyutlarının, hidrojenin saflığının ve rutubet derecesinin, redükleme müddet ve sıcaklığının uygun olarak seçilmesiyle toz tanelerinin şekli, büyüklük ve dağılımını belirli sınırlar içinde değiştirmek mümkündür. Genel olarak en ince tozlar düşük sıcaklıkta redükleme ile elde edilir. Toz tanelerinin iriliği, redükleme sıcaklığı ve müddetiyle ve redükleyici gazın içindeki su miktarıyla artar. Redükleyici olarak hidrojen, karbon monoksit, amonyak, metal buharları (alkali metal buharları gibi) kullanılabilir. Endüstride bu işlem devamlı çalışan fırınlarda yapılır. Kullanılan oksit, nikel veya demirden mamul yassı sepetler içinde fırına sokulurken aksi yönde de hidrojen sevk edilir.

Ergimiş veya erimiş tozların redüklenmesi yöntemi ise Metalin tuzlu bir solüsyonunun, redüksiyonla kimyasal olarak çökeltilmesi, metalik tozların hazırlanmasında kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Platin, altın ve gümüş tozları bu yöntemle elde edilir. Diğer bir örnek, çok ince kalay tozlarının çinko talaşları ile, kalay klorürlü bir klorüdrük solüsyonda çökeltilmesidir. Çökeltme gereci olarak alüminyum da kullanılabilir. Redükleme veya alüminyum tozunun oksit tabakalarını elimine etmek ve böylece reaksiyonu mümkün kılmak için bir aktivasyon vasıtası kullanılmalıdır (sulandırılmış bir kloridrik asit, sodyum klorür veya cıva klorürü solüsyonu gibi).

Çökelen metalin sünger gibi bir görünüşü olup öğütme ile kolayca toz haline getirilebilir. Tantal, niobyum, titan ve diğer nadir metallerin (uranyum, toryum, berilyum, zirkonyum) tozlarını hazırlamak için metalin klorür, florür gibi alkali veya alkali toprak bir metalle ergimiş bir tuzunu dekompoze edebiliriz. Elde edilen reaksiyon ürünü suda yıkanıp saf metalik bir toz elde edilir .

Metalsel tozların elektrolitik olarak hazırlanması, ergimiş veya erimiş bir tuzun elektrolizi ile metalik tozların hazırlanması teknikte önemli bir yer işgal eder. Sulu solüsyonların elektrolizi, demir, bakır, kurşun ve kalay tozlarının hazırlanması için bilhassa uygundur. Direkt olarak metalik tozun elde edilmesi için akım şiddetinin büyük, elektrolit solüsyonunun hızlı, banyo sıcaklığının yüksek olması gerekir. Uygun tuz karışımının elektrolizi başlıca vanadyum, niyobyum, tantal, titan, zirkonyum, toryum ve uranyum tozlarının hazırlanmasında kullanılır.

Oksitlerin veya diğer metalik tertiplerin yüksek sıcaklıkta dekompozisyonu ile de metalik tozlar hazırlanabilir. Bir metal hidrürü (kalsiyum hidrür gibi) bir metal bir oksit (titan veya zirkonyum oksit) üzerine tesir ettirerek ve meydana gelen hidrürü ayrıştırarak kullanılan oksidi meydana getiren metalin tozunu elde etmek mümkündür.

Sert alaşımların imalinde kullanılan volfram, molibden, titan ve tantal karbürlerin sert tozları, tozların ise karbonla birlikte 1300°C ile 1900°C arasında ısıtılmalarıyla elde edilir. Karbürler genellikle levhalar halinde çökelirler. Bu levhalar bilyeli veya pervaneli öğütücülerde ince toz haline getirilir.

Ergime dereceleri yüksek nitrürler metal tozunun veya karbon ve metal oksit karışımının azot veya amonyak akımı içinde yüksek sıcaklıkta (1100°C ile 1300°C) ısıtılmasıyla elde edilir. Toz haline saf borür, saf metal tozunun bor ile vakumda 1800°C ila 2200°C arasında ısıtılmasıyla elde edilir [12].

2.3. WC-Co Üretimi

Semente karbürler klasik Toz Metalurjisi yöntemleri ile üretilmektedir. Toz karışımları istenen bileşimde ve tane boyutunda hazırlanır ve metal kalıplar yardımı ile sıkıştırılarak şekillendirilir. Ham mukavemet kazanan kompaktlar, malzemedeki beklenen özelliklere bağlı olarak seçilen sinterleme yöntemleri ile sinterlenir [7].

2.3.1. Tozların hazırlanması

Metalik tozların üretim yöntemleri başlangıç tozlarının dolayısıyla son ürünün özelliklerinin belirlenmesiyle doğrudan ilgilidir. Semente karbürlerde kullanılan WC tozları genellikle volfram oksitlerin karbon karası ile karbotermal redüksiyonu sonucu üretilir. Elde edilen tozlar öğütme işlemlerine tabi tutularak istenilen tane boyutuna ve tane boyut dağılımına getirilir. Toz esaslı malzemelerin tane boyut ve boyut dağılımları malzemenin son özellikleri için çok büyük önem taşır. Bu nedenle tozların üretim aşaması, son ürünün kalitesi için önemli bir parametredir. Elde edilen volfram karbür tozları bir bağlayıcı ile karıştırılarak sinterlemeye hazır hale getirilir. Kobalt iyi ıslatma özelliği nedeniyle, bağlayıcı seçimi için neredeyse alternatifsizdir. Eğer sisteme karbür esaslı takviye katkıları yapılacaksa, bu malzemeler de toz hazırlanma işlemi sırasında toz karışımına ilave edilir [7].

2.3.2. Tozların şekillendirilmesi

Semente karbürler, istenen bileşimde ilaveler yapıldıktan sonra sinterleme aşamasında istenilen mukavemet ve geometriye gelebilmesi için kompakt hale getirilir. Tozlar genellikle tek eksenli preslerde metal kalıplar kullanılarak şekillendirilir. Sıkıştırma basıncına bağlı olarak ham yoğunluk ve sinterleme sonrası yoğunluk değerleri farklılık gösterir. Homojen bir mikroyapı dağılımı elde etmek için preslenen tozların soğuk izostatik preslenmesi gerekir. Şekillendirme işlemi sinterleme sırasında da yapılabilir. Sıcak presleme, toz ekstrüzyonu buna izin veren bazı yöntemlerdir [7].

2.3.3. Sinterleme

Partikül halindeki malzemelerin esaslı olan tozlar akışkanlık özelliğine sahiptirler. Bu özellik tozların çok geniş basınç dağılımlarında otomobil parçalarından geleneksel sofr seramiklerine kadar geniş bir yelpazede şekillendirmelerine olanak tanır. Çeşitli şekil verme prosesleri hedeflenen son ürüne bağlı olarak tozlar için uygulanabilir

niteliktedir. Metal kalıpta kompaktlama, slip döküm, bant döküm, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, izostatik presleme ve haddeleme bu proseslerin en yaygın olanlarıdır.

Tüm bu yöntemler için ortak olan gereklilik, şekillenmiş parçaya belirli bir mukavemet kazandırmak için ısıtma işlemi uygulamaya zorunluluğudur. Seramik esaslı malzemelere uygulanan bu ısıtma işlemi sinterleme olarak bilinir. Sinterleme, ısıtma ile beraber, bir partikülün bir diğerine bağlanarak yapıya daha yüksek bir dayanım kazandırılmasıdır.

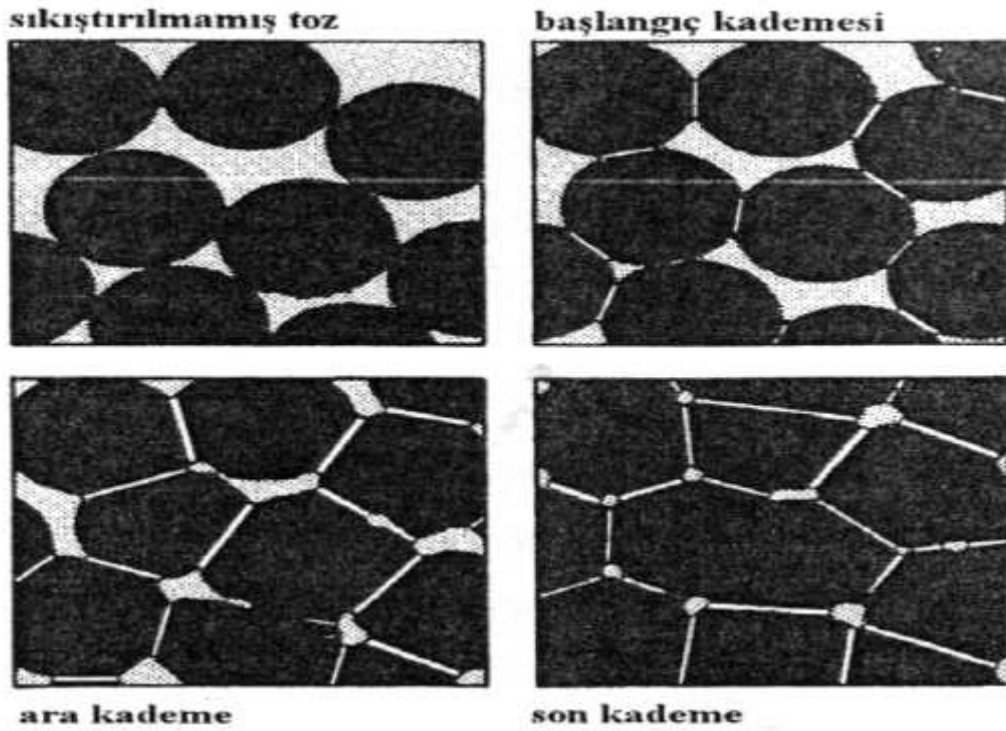
Kabaca mutlak ergime sıcaklığı sinterlemenin meydana geldiği sıcaklığın bir buçuk katıdır. Malzemelerin ergime sıcaklıkları gibi sinterleme sıcaklıkları da oldukça geniş bir dağılım gösterir. Sinterleme, aktive edilmiş atom sayısının fazlalığı ve boş alanların çokluğu nedeniyle yüksek sıcaklıklarda daha iyi gerçekleşir. Buradan hareketle sinterleme işleminde en önemli parametrenin sıcaklık olduğu söylenebilir. Diğer önemli parametreler ise; ısıtma hızı ve proses atmosferi olarak sayılabilir. Tablo 2.2’de sinterleme işleminin kademeleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Sinterleme kademeleri [7]

KADEME	PROSES	YÜZEY ALANI KAYBI	YOĞUNLAŞMA	TANE BÜYÜMESİ
Adhezyon	Kontak Oluşumu	Çok Düşük	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun Büyümesi	Belirgin %50 ye Varan Kayıp	Başlangıçta Azalır	Çok Az
Gelişme	Porların Yuvarlaklaşması ve Büyümesi	Açık Prozitenin Neredeyse Tamamen Yok Olması	Oldukça Fazla	Tane ve Por Boyutunda Artış
Final	Por Kapanması ve Son Yoğunlaşma	Önemsiz Kayıp	Yavaş ve En Fazla	Çok Fazla Tane ve Por Büyümesi

Birçok durum için başlangıç noktası birbirine temas eden partiküllerin bileşimi biçimindedir. Partikül kompaktının üretimine bağlı olarak ilk oluşan bağlar nokta temaslardan ileri seviyede deforme edilmiş ara yüzeylere çeşitlilik gösterir. Sinterleme ile temaslar boyutça büyüme gösterir ve başlangıç aşamasında yüzey alanında oldukça büyük bir azalma meydana gelir. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi bir sonraki adım porların taneler tarafından sarılmasıdır ve bunun sonucunda malzeme yüzeyine doğru uzanan tüp benzeri bir yapı meydana gelir.

Bunu takip eden olay ise daha birçok sinterlenmiş yapının bu kademedeki sinterlenerek benzer yapılar oluşturmasıdır. Kristalin katılarda tane sınırları genellikle açık por yapısına bitişiktir.



Şekil 2.3. Sinterleme sırasında por yapısının değişimi [7]

Zamanla porlar büzülür ve sinterlemede son kademe gerçekleşir. Bu noktada yoğunluk artmasıyla porlar küreselleşir ve yüzeye bağlantıları kalmaz. Bunlara kapalı por denir ve içlerine hapsolan gazı çıkarmak oldukça zordur. Açık porlar tane

büyümesini geciktirmekte daha etkin olduğundan son kademeye geçiş daha az tane sınırı oluşumu verir ve genellikle hızlı tane büyümesi ile sonuçlanır. Tam yoğunluğa yaklaştıkça kompakt tane büyümesi göstermeye devam eder. Bu temel proses için birçok farklı mekanizma ortaya konulabilir ancak söz konusu 3 adım morfolojideki değişimi etkin biçimde ifade etmektedir.

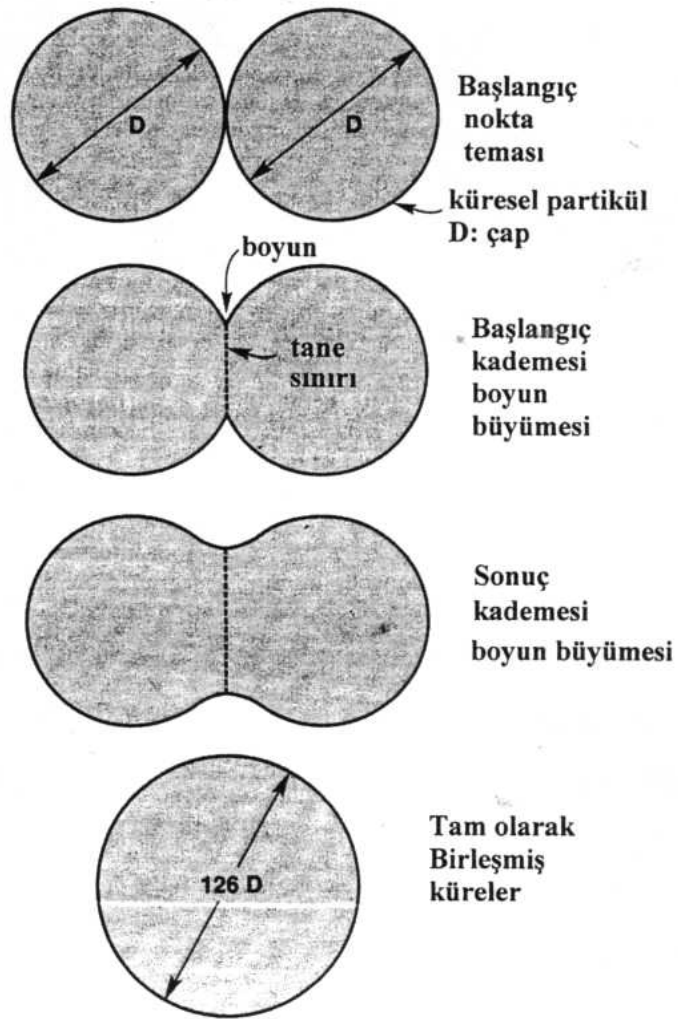
Genel bir bakış açısıyla ele alındığında da sinterleme üretilen malzemenin şeklini, mekanik ve fiziksel özelliklerini, kullanılabilirliğini belirleyen önemli bir prosesdir. Sinterlenmiş malzemeler, döküm ürünlerinden daha değerli ancak işlenmiş malzemelere göre daha az değerlidir. Buna karşın düşük üretim maliyetleri sinterlenmiş malzemelerin yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur. Semente karbürlerin sinterlenmesi genellikle sıvı faz sinterleme prosesiyle gerçekleştirilir. Ancak birçok sinterleme işleminin katı fazda oluştuğu da bilinmektedir [7].

2.3.3.1. Katı faz sinterlemesi

Sinterleme sırasında ısıtma ile birlikte partiküller arasında katı bağlar oluşur. Bağların oluşmasıyla meydana gelen tane büyümesi sonucunda tane sınırları ortadan kalkar ve sonuç olarak serbest yüzeyler indirgenir. Por hacmini azaltmak ise ısıtma süresini uzatarak mümkün olur. Ancak birçok sinterleme sisteminde boyutsal değişiklik istenmese de kompakt boyutunda çekilme meydana gelir. Bu durumda iki farklı endüstriyel sinterleme söz konusudur: Yoğunlaşmaya odaklanmış olanlar ve mukavemet kazandırmaya odaklanmış olanlar. Silisyum nitrid, alümina, semente karbürler, çelikler ve silisyum karbür gibi yapısal malzemeler oldukça yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek tam yoğunluklarına ulaşabilirler. Buna zıt bir durum kapasitörler, filtreler, pil elektrodları, ses emiciler gibi yapılar için söz konusudur. Bu yapılarda kullanılacak malzemeler yoğunlaşmanın en az olduğu biçimde sinterlenir.

Yoğunlaşma sırasında bağ oluşumu için gerekli sıcaklık malzemeye ve tane boyutuna bağlı olarak değişir. Malzemelerin mutlak sinterleme sıcaklıkları ile mutlak ergime sıcaklıkları arasında daima belirli bir oran vardır ve bu oran sinterleme sıcaklığının ergime sıcaklığına bölünmesi ile hesaplanır. Birçok malzeme için bu

oran 0,5 ile 0,8 arasındaki değerlerde değişir. Kimyasal kararlılığı yüksek olan malzemeler daha yüksek sinterleme sıcaklığına ihtiyaç duyar. Yüksek sıcaklıklarda, uzun bekleme sürelerinde ya da daha küçük boyutlarda taneler kullanıldığında bağlar daha hızlı oluşur ve yoğunlaşma belirgin biçimde ortaya çıkar. Sinterleme sıcaklığında azalma endüstriyel sinterleme proseslerinde de uygulandığı gibi kimyasal ilavelerin katkısıyla gerçekleştirilebilir [7].



Şekil 2.4. Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması [7]



Şekil 2.5. Sinterlemeye bağlı olarak oluşan boyun teşekkülüne ait SEM fotoğrafı [7]

2.3.3.2. Sıvı faz sinterlemesi

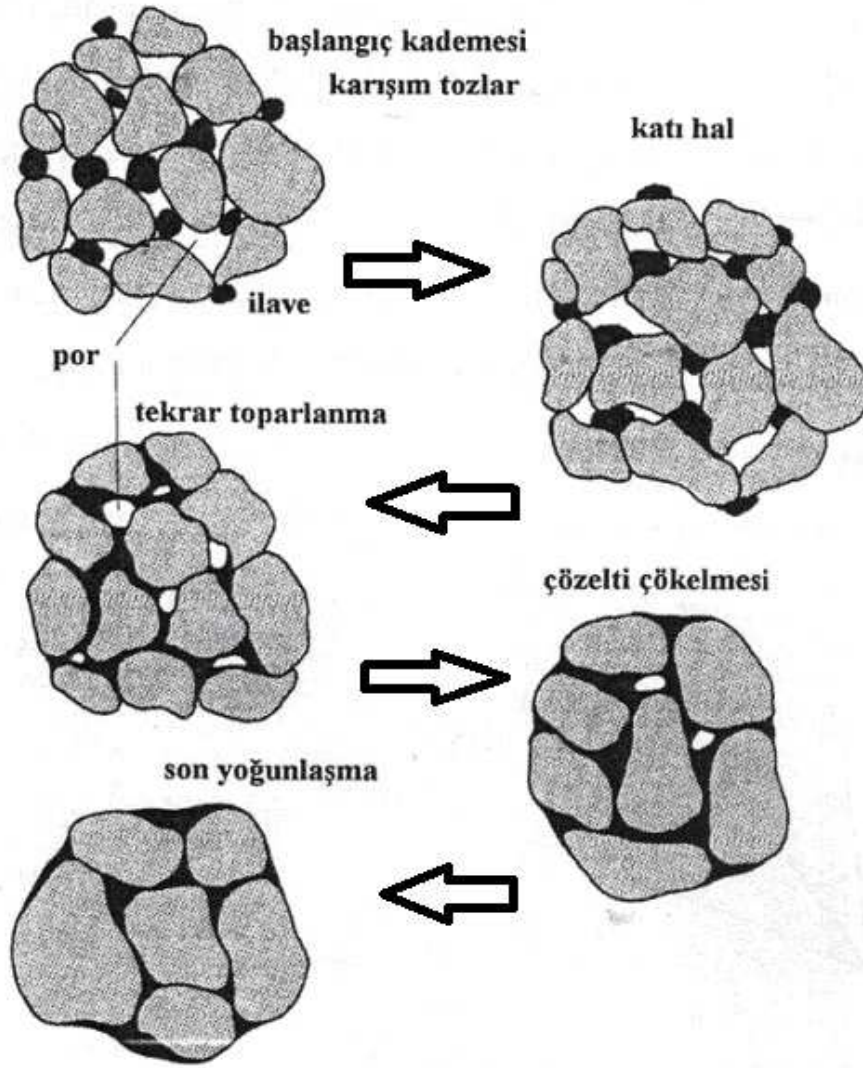
Teknik açıdan bakıldığında, hızlı sinterleme ve basınç gerektirmeden yoğunlaşmanın mümkün olması sebebiyle sıvı faz sinterlemesi oldukça tercih edilen bir sinterleme prosesidir. Oluşan sıvı faz, atomik difüzyonun gelişmesine elverişli olması nedeniyle sinterleme hızını genellikle artırır. Farklı birçok sıvı faz sinterleme biçiminin kullanımı, yaklaşık M.Ö. 4000 tarihine, porselen ve çömlek üretiminin oldukça yaygın biçimde bu yöntemle sinterlenmesine kadar uzanır. Modern sıvı faz sinterleme uygulamalarının gelişimi ile semente karbürler, bronz yataklar ve manyetik alaşımlar 1920'lerde üretilebilmiş, 1930'larda volfram alaşımları üzerinde yoğunlaşan çalışmalar ile sıvı faz sinterlemesine dair önemli bir teorik temel oluşturulmuştur. Günümüzde porselen dişçilik malzemeleri, kesici takım uçları, otomotiv bağlantı elemanları ve refrakter seramikler gibi birçok malzeme bu teknik ile üretilmektedir.

Bu yöntemin kullanımı, bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar zayıf olan sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Sıvı fazın mevcudiyetinden kaynaklanan yüzey gerilimindeki artış sinterleme hızını belirlemede önemli rol oynar. Bu gibi durumlar için üç temel kavram; sıvı içerisindeki katı çözünürlüğü, sıvının katı tanelerini

ıslatma yeteneği ve sıvı içerisindeki katı faz difüzyonudur. WC-Co sistemi incelendiğin de bu üç koşulun sağlandığı görüldü. Semente karbürler için en yaygın kullanılan bağlayıcı metal kobalttır. Volfram karbürü iyi ıslatması ve çözebilmesi kobalt seçiminin başlıca nedenidir. Prosese ait önemli bir diğer karakteristik de düşük sıcaklıktır. Bu, sinterlenmesi çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilen hatta basınç uygulanması gerektiren malzemelerin, sisteme yapılacak modifikasyonlar ile oluşturulacak sıvı faz sayesinde düşük sıcaklıklarda ekonomik ve daha zahmetsiz olarak sinterlenebilmesini sağlamaktadır.

Birçok durumda sıvının katıyı ıslattığı ve katı çözünlüğünün mevcut olduğu bilinmektedir. Katıyı ıslatan sıvının meydana getirdiği kapiler kuvvetler, katı partiküllere ait ara yüzey alanlarını indirgeyerek poroziteyi azaltır. Başka bir deyişle sıvı fazın varlığının yüzey enerjisini indirgemesi yoğunlaşma için itici güç teşkil eder. Sıvılardaki difüzyon hızlarının daha fazla olması nedeniyle, katı hal sinterlemesine kıyasla daha hızlı bir bağlanma ve yoğunlaşma söz konusudur. Ancak sıvılaşmanın yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği durumlarda mikroyapıda kontrolsüz bir kabalaşma oluşabilmektedir. Sıvı faz sinterlemesi özellikle sinterleme sonucunda yoğunlaşma meydana gelen, W-Ni, WC-Co, Si₃N₄-Y₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, TiC-Ni ve Fe-Cu gibi sistemlerde oldukça geniş biçimde kullanılmaktadır. Katı ve sıvı çözünlüklerinin düşük olduğu, W-Cu gibi sistemlerde ise katı hal sinterlemesi daha iyi sonuçlar vermektedir.

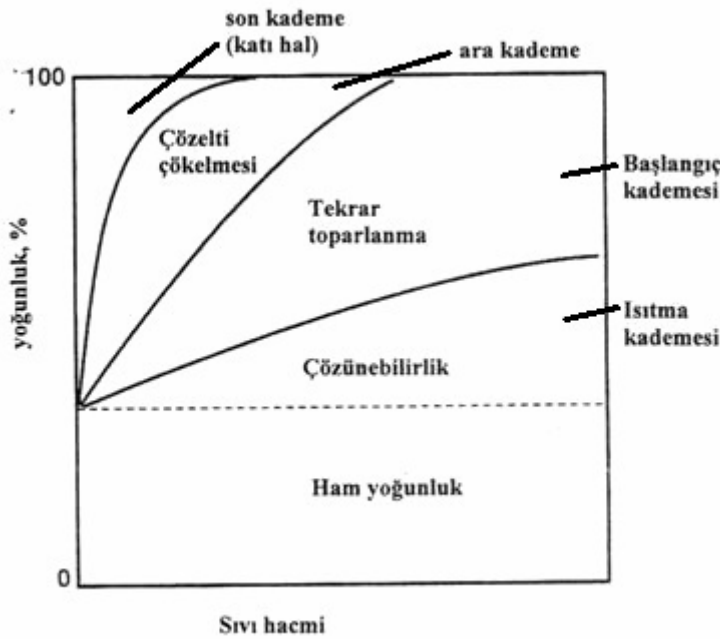
Sıvı faz sinterlemesinde, yüzey enerjisinin baskın olduğu durumlarda, sinterleme esnasında meydana gelen yoğunlaşma Şekil 2.6.'daki gibi meydana gelir. Başlangıçta karışım halindeki tozlar sıvının oluşacağı bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma sırasında, mikroyapıda mevcut olan kimyasal konsantrasyon gradyanının da etkisiyle, bir katı hal sinterlenmesi meydana gelir. Yine birçok sistemde katı faz difüzyonu, sıvının ilk oluştuğu ana kadar önemli miktarda yoğunlaşma meydana gelmesine neden olur.



Şekil 2.6. Sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram [7]

Yoğunlaşmanın daha fazla olması bir sonraki adıma yani meydana gelen sıvı miktarına bağlıdır. Bağlayıcı metal sıvı faza geçtikten sonra, sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşma üç temel kademe meydana gelir: (i) sıvı akışının başladığı ve partiküllerin tekrar düzenlendiği başlangıç kademesi, (ii) daha sık bir paketlenmeyi sağlayan çözelti çökmesinin gerçekleştiği ara kademe ve (iii) yoğunlaşma hızının katı faz sinterlemesi ile eşitlenerek nihai birleşimin meydana geldiği son kademe. Bu kademe anlayışı içinde sementte karbürlerde yoğunlaşma ilk iki kademe meydana gelmektedir. Sıvı miktarına bağlı olarak ortaya çıkan kademelerdeki bu değişim Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Kompaktlar ısıtma sırasında ham yoğunluklarından katı faz

difüzyonu ile yoğunlaşır, sıvı oluşumu ile yeniden düzenlenir ve son olarak tane büyümesine maruz kalır. Sıvı miktarının yüksek olması durumunda yeniden toparlanma esnasında tam yoğunluğa ulaşılabilir. Sıvı miktarının az olduğu durumlarda ise yoğunlaşma katı iskelet tarafından, sıvı içerisinde katı taşınımı ile gerçekleştirilir ve kalıntı porozite de katı faz difüzyonu ile ortadan kaldırılır. Bunun gerçekleşmediği bir durum sistemde hiç sıvının oluşmaması ve tüm yoğunlaşmanın katı faz sinterlemesiyle gerçekleşmesi halinde ortaya çıkar.

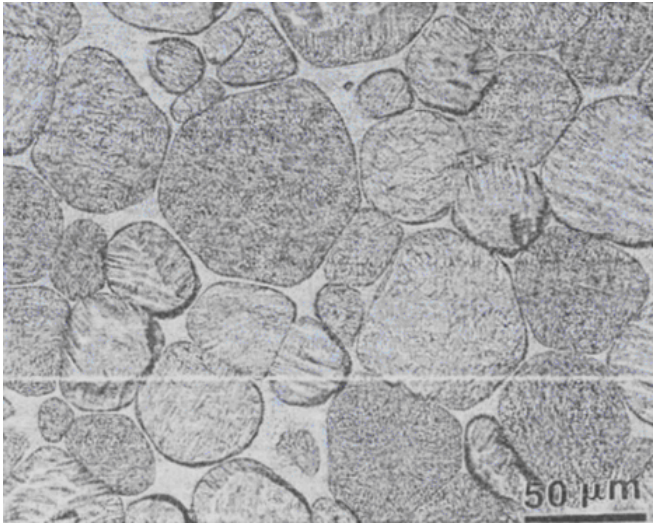


Şekil 2.7. Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki ilişki [7]

Sıvı oluşumu ile beraber, katı partiküller üzerinde meydana gelen kapiler kuvvetlerin etkisiyle yoğunlaşma miktarında ani bir artış olur. Katı, sıvı içinde çözüldükçe tanelerde çekme meydana gelir ve hızlı bir biçimde, sıvının porları doldurmasına izin vererek daha yüksek bir yoğunluğa paketlenir. Islatma özelliği iyi olan sıvılar için katı-sıvı yüzey enerjisi, katı-buhar yüzey enerjisine göre daha düşüktür ve bu da düşük sistem enerjisi anlamına gelir. Tekrar düzenlenme sırasında taneler, kapiler etkiye karşılık olarak viskoz bir özellik gösterir. Porozitenin azalması da kompakt yapının viskozitesini arttıran unsurdur. Buna bağlı olarak yoğunlaşma hızında

belirgin ve ani bir düşüş meydana gelir. Diğer yandan, gerekli miktarda sıvı oluşması durumunda teorik yoğunluğa ulaşmak mümkündür.

Meydana gelen bu yeniden düzenlenme tek başına değildir ancak çok hızlı gelişmesi nedeniyle diğer olayları gölgede bırakır. Yeniden düzenlenme, meydana gelen yoğunlaşmayla birlikte yavaşladıkça çözünürlük ve difüzyon etkileri kendini göstermeye başlar. Bu ikinci kademe çözelti çökmesi olarak karşımıza çıkar. Herhangi bir tanenin etrafındaki sıvı içerisinde çözünebilmesi tane boyutuyla ters orantılıdır; küçük taneler büyük olanlardan daha yüksek bir enerjiye ve çözünürlüğe sahiptirler. Malzeme küçük tanelerden büyük tanelere difüzyon ile taşınır. Bu olayın sonucunda, küçük tanelerin harcanması ile ilerleyen bir tane büyümesi meydana gelir. Bununla beraber çözelti çökmesi tane büyümesinin yanında, büyüyen tanelerin düzgün biçimde yerleşmesi ise yoğunlaşmaya da neden olur. Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi tanelerin düzgün yerleşmesi ile daha fazla boş alan dolmuştur.



Şekil 2.8. Sıvı fazda sinterlenmiş bir volfram ağır alaşımına ait optik mikroskop görüntüsü [7]

Sıvı fazın miktarı difüzyon mesafesini ve gerekli tane yerleşim açısını belirler. Sinterleme ilerledikçe, yavaş olduğu için fark edilmeyen mekanizmalar baskın hale gelir. Son olarak katı yapının yoğunlaşması gerçekleşir ancak katı iskeletin rijit bir yapı olması nedeniyle oldukça yavaş oluşur. Genel olarak sıvı faz sinterlemesi ile

üretileen malzemelerin üretim proseslerinde kısa sinterleme süreleri tercih edilir, süre arttıkça malzeme özellikleri olumsuz etkilenir.

Sıvı faz sinterleme kademeleri sıvı akışının ve tekrar toparlanmanın meydana geldiği başlangıç kademesiyle başlar. Bu kademede kapiler kuvvetlerin etkisiyle ani bir yoğunlaşma gözlemlenir. Bunun hemen ardından porların yok olması gerçekleşir çünkü sistem, sıvı faz sinterlemesinin her kademesinde yoğunlaşma için itici kuvvet olan, toplam yüzey enerjisini düşürmeye çalışır. Maksimum yoğunlaşma; sıvı miktarı, partikül boyutu katının sıvı içerisinde çözünmesi, temas açısı gibi temel bazı etkenlere bağlıdır.

Tekrar toparlanma genel olarak katı partiküllerin serbestçe hareket etmesine izin veren viskoz sıvı akışına bağlıdır. Volfram karbür gibi katının sıvı içerisinde çözülmesi mümkün olan sistemlerde, üç kademe de çakışık biçimde gerçekleşir. Diğer yandan, sürecin herhangi bir anında yoğunlaşma kademelerinden biri diğerlerine göre çok daha baskın olduğundan diğerleri gözardı edilir. Tam yoğunlaşmanın meydana gelmesi ancak sıvı fazın kompakt içerisinde sürekli bir yapıya kavuşması ile mümkün olur ve bu da yaklaşık % 50-60 hacime denk gelir.

WC-Co sisteminin sinterlenmesinde en önemli olaylardan biri, daha sinterlemenin ilk kademesinde yüksek yoğunluğa ulaşılmasıdır. Yapıda belirgin bir çekme, henüz ötektik noktaya ulaşılmadan meydana gelir. WC-Co sisteminde, volfram karbürün kobalt içerisinde yüksek çözünürlüğüne rağmen yoğunlaşmanın büyük bölümü sıvının ilk oluştuğu andan daha önce meydana gelmektedir, öyle ki yapılan çalışmalarda ağılıkça % 8 Co içeren bir sistemde tam yoğunluğa sıvı oluşmadan ulaşmanın mümkün olduğu görülmüştür.

Sıvı faz sinterlemesinin ikinci kademesinde yeniden toparlanma sona erer ve çözelti çökmesi prosesi baskın hale gelir. Yüksek yoğunluğun ilk kademede elde edildiği WC-Co sistemi için, çözelti/çökme mekanizmasının düşük kobalt ilavelerinde daha etkin olacağı düşünülebilir ancak düşük kobalt miktarı yeniden toparlanmadan sonra meydana gelen boşlukları doldurmak için yeterli olmayacaktır. Ara kademede yoğunlaşma tanelerin şekilsel olarak düzenli yerleşmelerine de önemli ölçüde

bağlıdır. Bunun anlamı, tanelerin birbirlerine temas ettikleri bölgelerde düzleşme meydana gelmesi, küçük tanelerin çözünmesi ve tane sınırı hareketine bağlı olarak birleşme gerçekleşmesidir.

Porların kapanması ara kademede meydana gelen bir diğer olaydır. Tane boyutu arttıkça porların miktarı ve boyutu azalır. Ara kademenin sonlarında ise porlar ya ortadan kalkmış yada yapıda hapsolmuş gazlar tarafından dengede tutulmuştur. Buna ilave olarak taneler rijit bir iskelet oluşturarak yoğunlaşmayı geciktirir. WC-Co sert metalleri için, WC taneleri rijit bir yapı oluştursun yada oluşturmasın bu durum için farklı yaklaşımlar mevcuttur. Bir görüş, karbür tanelerinin sinterleme öncesinde ve sırasında sürekli bir iskelet halinde olduğunu savunurken, bir başka görüş ise kısa sinterleme sürelerinde kobalt filmlerinin karbür taneleri arasında yer alarak çekilmeyi de hesaba katmıştır. Diğer yandan uzun beklemelemlerde rijit ağ yapısı oluşmaktadır.

Sıvı faz sinterlemesinin son kademesi çözelti-çökeltme prosesinin devamı niteliğindedir ve ara kademe esnasında da aktif haldedir. Birçok WC-Co sert metal uygulamasında tam yoğunluğa sıvı faz oluşumunun son kademesinden önce ulaşılır ve bekleme süresinin arttırılması yoğunlaşmayı arttırmaz. Özellikle son kademede mikroyapısal değişiklikler pratik öneme sahiptir. Bunların önde gelenleri tane boyutu ile boyut dağılımı, tane şekli ve bağlayıcı fazın dağılımıdır. Son kademede gözlenen mikroyapısal değişiklikler aşınma direnci, mukavemet, kırılma tokluğu, manyetik özellikler ve tokluk gibi özellikleri etkiler. Son kademede ulaşılan maksimum yoğunluk değeri, por karakteristiğine malzeme içerisinde porlara hapsolmuş gazın varlığına önemli ölçüde bağlıdır. Buna ilaveten oluşan iskelet yapısı, kompakta rijitlik kazandırırken porların kaybolmasında da rol oynar. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki porozite, % 90 teorik yoğunluğa ulaşıldığında izole hale gelir. Eğer hapsolan gaz çözülebilir değilse porlar, yüzey enerjisi ile porlar içerisindeki fazla basınç dengeye ulaşana kadar büzülür. Bu olay % 0,2'lik bir porozite ile sonuçlanır. Pratikte vakum altında yapılan sinterleme tercih edilmekte ve bu sayede yoğunlaşma malzeme içersine hapsolan gazdan etkilenmemektedir.

Sıvı faz sinterlemesinde mikroyapıda meydana gelen kabalaşma, yoğunlaşma ile paralel olarak gerçekleşir. Son kademede kabalaşma olayı baskındır. İtici kuvvet

yüzeysel enerjisinin indirgenmesidir. Tane büyümesi sırasında küçük taneler tercihli olarak çözünür ve büyük taneler üzerine çöker. WC-Co alaşımının büyüme karakteristiği, arayüzey reaksiyonlarının kontrol ettiği bir çözelti ve çökeltme prosesidir. Sinterleme periyodundaki bir artış, ortalama tane boyutunda ve taneler arasındaki ortalama bölünmede bir artışa neden olur. Tane boyut dağılımını etkileyen diğer faktörler öğütme parametreleri ve başlangıç karbür tozlarının boyutlarıdır. Boyut dağılımı süresiz tane büyümesi olduğun da genişler. Kaba karbür taneleri ani tane kabalaşması için tohum teşkil eder. Sonuç olarak sinterlenmiş alaşımlarda, safsızlıkların ve stokiometrik olarak dengede olmayan tanelerin, ani bölgesel tane kabalaşmasına potansiyel teşkil etmeleridir [7].

2.3.3.3. Basınç yardımı ile sinterleme

Yoğunlaşma ve düzgün geometri sinterlenen bir malzemede işlem bittikten sonra beklenen özelliklerdir. Amaç, partiküllerin bir araya gelip sağlam bir yapıya kavuşmalarından sonra kütle kaybını azaltmaktır. Yüksek özellikli malzemelerin üretiminde, özellikle kuvvetli bileşik ve alaşımların sinterlenmelerinde sinterleme esnasında gerilim uygulamak gerekir. Bu olay kaba taneli yapılar, düşük sinterleme sıcaklıkları ve kompozit malzemeler için kısmen doğrudur. Eğer kompakt kütlesi şekillendirme kademesinde iyi hesaplanıp ayarlanırsa ve sinterleme sonucunda tam yoğunluğa ulaşırsa, son boyutlar ve istenen özellikler beklendiği gibi olur.

Küçük tane boyutuna sahip tozlar, dışarıdan basınç uygulanmasına gerek kalmadan sinterleme sonucunda yoğunlaşmaya elverişlidir. Özellikle sıvı faz sinterlemesi uygulamalarında kaba tozlar dahi yüksek sinterleme yoğunlukları verir. Diğer yandan katı hal sinterlemesinde porozitenin ortadan kaldırılması bir sorundur. Sinterleme süresinin fazla olduğu uygulamalarda porlar kararlı hale gelir ve özellikle içlerinde gaz kalmış ise difüzyon ile yok edilmeleri çok zor olur. Sinterleme kuvveti porozite ortadan kaldırıldıktan sonra sıfıra iner ve kompozit malzemeler için yardımcı faz yoğunlaşmaya engel teşkil eder. Tam yoğunluğa ulaşmayı engelleyici bu durum sinterlenen kompakta basınç uygulanarak ortadan kaldırılabilir. Uygulanan basınç sinterleme ile ilgili bazı sorunlara da çözüm getirir; kaba tanelerin kullanımı,

düşük sıcaklıkta sinterleme ve düşük sinterleme süreleri ile yüksek yoğunlukta malzeme üretimi mümkün olur. Özetle basınç yardımı ile sinterleme yüksek performans beklenen sistemlerin sinterlenmesinde kullanılan bir yöntemdir [7].

BÖLÜM 3. WC-Co HURDALARININ GERİ DÖNÜŞÜMÜ

3.1. Semente Karbürlerin Geri Dönüşümü

Ekonomik nedenlerden dolayı semente karbür hurdalarının geri dönüşümü çok popülerdir. Şekil 3.1 de semente karbürün üretimi için gereken hammaddelerin verileri bulunmaktadır. Kaynaklar şu an bilinen rezervlerin oranını ve yıllık tüketimini belirtmektedir ve bunların zamanla değişimini göstermektedir. Şekilde volfram rezervinin bağlayıcı kobalttan daha az olduğu belirtilmektedir. Bu gibi durumlar altında, semente karbürün geri dönüşümü stratejik ve ekonomik bakımdan oldukça gereklidir. Semente karbür hurdalarının birkaç işe yarar tipi vardır. Bunlar;

- Sert hurdalar: eskimiş veya ıskartaya çıkmış uçlar
- Yumuşak hurdalar
- Öğütme çamurları
- Toz toplama partikülleri
- Yer süprüntüleri

Yumuşak parçalar genellikle doğrudan doğruya karbür parçaları olarak geri dönüştürülür ve bu yüzden piyasa için uygun değildir.

Semente karbürler için 3 büyük geri dönüşüm prosesi vardır;

- Soğuk akım prosesi
- Çinko prosesi
- Kimyasal proses

METAL	Statik Kaynak Ömrü			Yıllık Tüketim	Bölgesel Dağılım
	10 ²	10 ³	10 ⁴ Yıl		
W	50 - 130			42	48% Çin
Mo	80 - 105			105	46% USA
Ti	>10 ⁴			30	
Ta	57			1.5	64% Zaire
Nb	>10 ³			8	72% Brazilya
V	10 ³			10	76% G. Afrika
Co	120			30	46% Zaire
Ni	65 - 105			930	45% Okyanusya

Semente Karbür İçin Hammaddeler

Şekil 3.1. Çeşitli semente karbür hammaddelerinin verileri [13]

Halihazırda, yaklaşık olarak dünyanın volfram üretiminin %65 i semente karbürler olarak üretilir. Bu materyalin üretiminde fiziksel prosesten ziyade ekonomik nedenlerden dolayı kimyasal proses tercih edilmektedir, volframın geri dönüşümü maksimum kimyasal proses ile elde edilir.

Geri dönüşümden önce hurdalar sınıflandırılmaktadır. Semente karbür hurdaları aşağıdaki kompozisyona göre sınıflandırılır.

TiC 0-20 wt %

(Ta, Nb)C 0-22 wt %

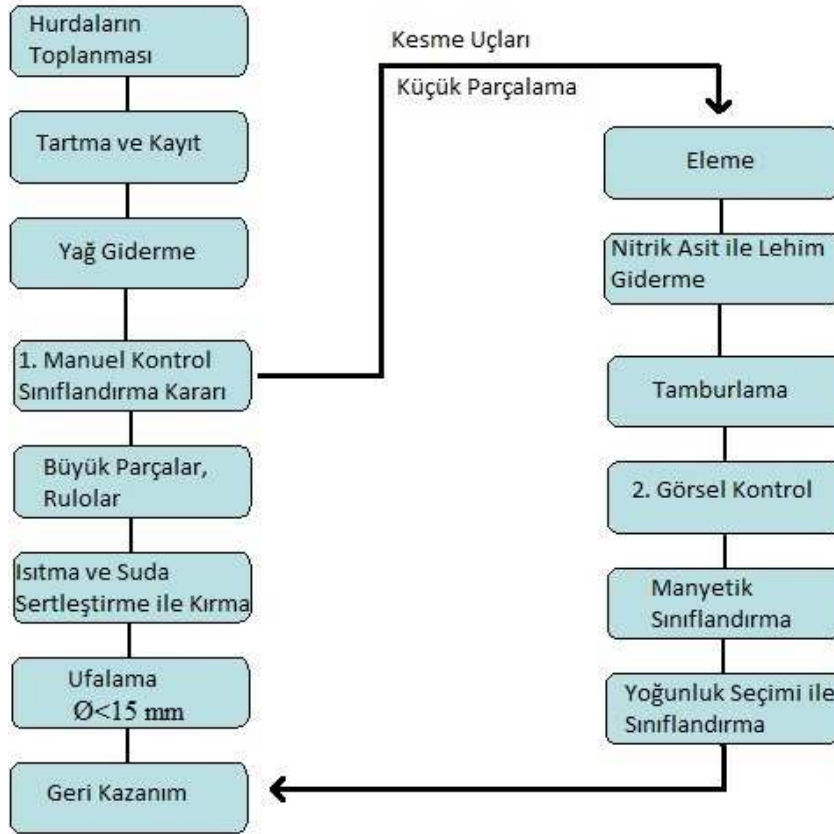
Co 3-15 wt %

WC Geri kalan

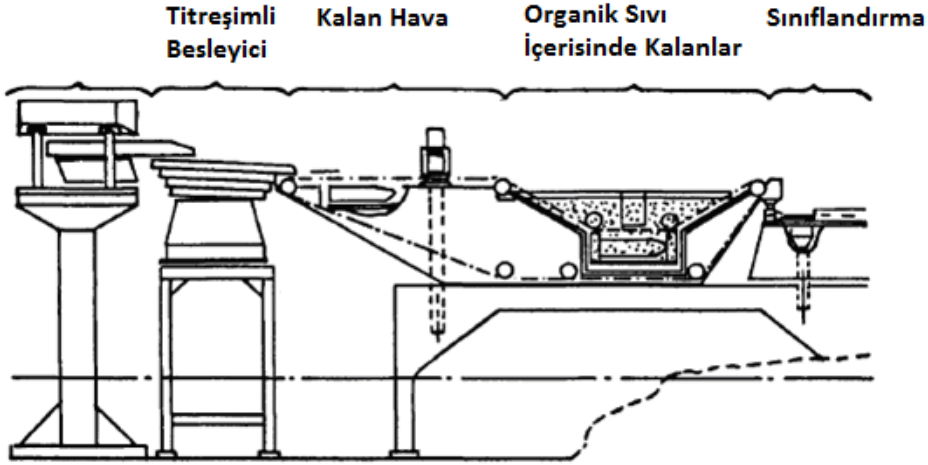
Sınıflandırma yapılmadan önce otomatik makineler ile yoğunluk ayırımı yapılması hurdaları ayırmada önemlidir. Burada;

- Yağdan ve kirden temizlemek
- Hurdaların elenmesi eşit boyut da olan parçaları sınıflamak için
- Lehimlerin ayrılması ve hurdalarda bulunan tabakaların ayrılması
- (<15 mm çinko prosesi için) yüksek verime ulaşmak amacı ile öğütme ile boyut indirgenmesi

Şekil 3.2 de semente karbür hurdalarını hazırlamak için akış şeması verilmektedir. Şekil 3.3 de semente karbür hurdalarının yoğunluk sınıflaması için örnekleme verilmiştir [13].



Şekil 3.2. Semente karbür hurda hazırlanması akış şeması [13]



Şekil 3.3. Yoğunluğa göre semente karbür hurdasının sınıflandırma şeması [11]

3.2. Geri Dönüşüm Yöntemleri

3.2.1. Soğuk akım prosesi

Ezilmiş hammadde (-6 mesh) yanma odası içine beslenir ve 1. sınıflandırıcı içindeki vakum tarafından çekilir. Tam şarj; yüksek basınç içinde basınçlandırılmış ve ölçtürülmüştür hem de hava sistemiyle kurutulmuş ve yanma odasına venturi üzerinden hızlandırılmıştır. Fragmentler (kırık parçalar), semente karbürün sabit bir hedefe karşı MACH 2 (1 MACH = 340m/sn) hızında etkilendirilir. Hava, partiküllerin olası oksidasyonunu düşüren adyabatik soğutmanın üretildiği bir venturiden ayrılarak yayılır. Yanmadan sonra, tozlar boyutuna göre birincil sınıflandırıcı, ikincil sınıflandırıcı veya toz toplayıcıya taşınır. Büyük boyutlu partiküller yanma odasına geri gönderilir ve proses tekrarlatılır.

Bu prosesin önemli sınırlamalarından biri yüksek kobalt içerikli semente karbürlerin yüksek sertlik (tokluk) nedeniyle işlenemez olmasıdır. Diğer bir sınırlama, yanma odası yüzeyinin elementleri ve oksijen tarafından kirletilmesidir (safsızlaştırılmasıdır). Oksijen kirletmesi hidrojen sinterleme tarafından ortadan

kaldırılabilir fakat bu, karbon eksikliği problemlerini verme eğilimindedir. Bu prosesin geri dönüşüm verimi %90-92'dir ve 1,5 - 2,00 µm inceliğinde partiküller üretilir [13].

3.2.2. Çinko prosesi

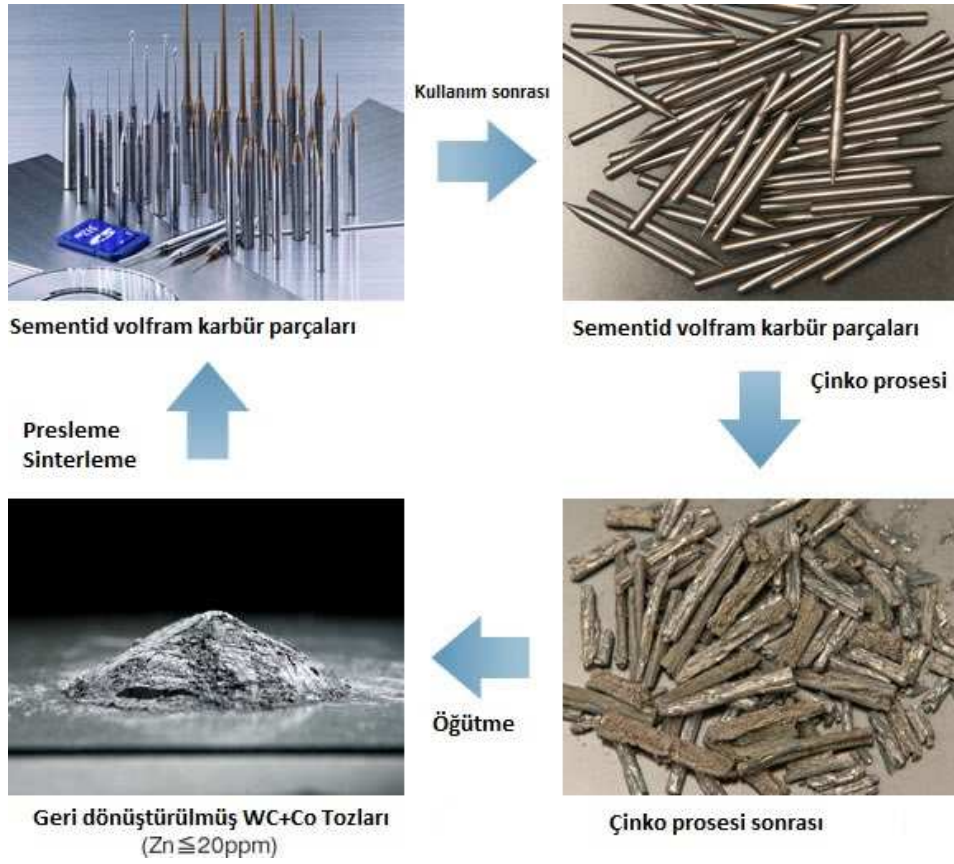
Çinko Prosesi, semente karbürün bütünlüğünü (sağlamlığını) bozan ve erimiş çinko kobaltlı bir alaşım sistemi oluşturması kuralına dayandırılmaktadır. İntermetalik bileşik $CoZn_{13}$ hurdanın genişletilmesinden sorumludur. Birleşme (eritme) $900^{\circ}C$ 'de argon altında gerçekleştirilir ve daha sonra çinko 7 kPa'dan daha düşük bir basınçta destile edilir. Ürün sonra istenilen tane boyutuna öğütülür. Bu proses, Toz Alaşımlar Ltd'ne ait geçmiş bir patentin ipucuna sahip Barnard tarafından icat edilmiştir [13].

Kohse Kitakyushu tesisi çinko prosesi ile bağlayıcı metalleri çözerek Zn'yu yüksek ısıda buharlaştırır. Buharlaştırma işleminden sonra bağlayıcı Co volfram üzerinde birikir, bu katı parçaların öğütülmesi ile elde edilen toz alaşım saf tozların içinde üretime gönderilir [14].

WC-Co hurdalar, erimiş çinko banyosuna daldırılığında; erimiş çinko, WC partikülleri arasına nüfuz etmeye başlar ve WC partikülleri arasındaki Co filmi (bağlayıcı) çözünür. Co filminin çözünmesi WC partiküllerinin ayrışmasına ve serbest partiküllerin erimiş Zn-Co alaşımında yüzmesine sebep olur. Çinko yüksek buhar basıncına sahip olduğundan WC partiküllerini ayırdıktan sonra, çinko vakum şartlarında kolayca giderilir. Çinko vakum altında buharlaşırken, Co içeriği kademeli olarak artar ve Co metali WC yüzeyinde çöker. Çinko tamamıyla buharlaştığında, tüm Co WC partikül yüzeyinde çöker ve sonucunda WC-Co tozları oluşur, bu tozlar sinterlemeden önceki orijinal tozlarla aynı kimyasal yapıya sahiptir [15].

Yamaguchi ve Okada çinko ile işlenmiş semente karbürün kırılabilirliğinin, mikro yapıya bağlı olduğunu öne sürmektedir. İri taneli WC'li semente karbürler ve

yüksek kobalt içerikli semente karbürler düzenli katmanlı yapı vermemektedir. Yüksek miktardaki erimiş çinko ve yüksek sıcaklıklar bu tür mikro yapıların oluşumu için elverişli değildir. Ancak ısıtma zamanı reaksiyon katman yapısını ve katmanlar arası aralığı etkilememektedir. Bu soğutma sırasında katmanlı yapılar düzenli iken, Zn işlenmemiş kütlelerinin genişlemesinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.



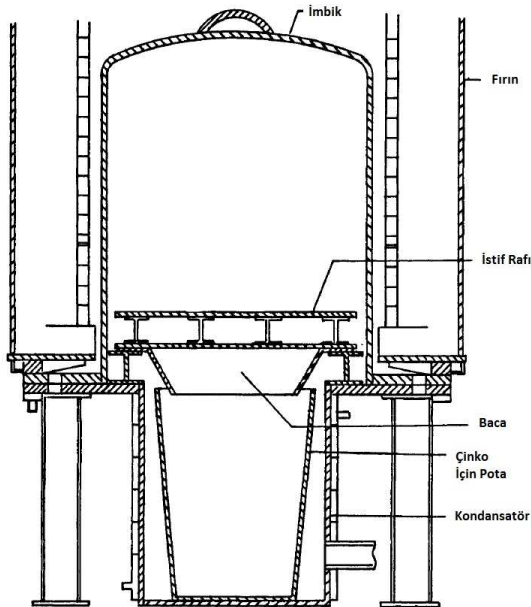
Şekil 3.4. Çinko prosesi akım şeması [14]

Çinko prosesi genellikle yığın halinde işletilmektedir. Grafit potalar 14-22 kg semente karbür ve karbürün 1-1,3 katı ağırlındaki çinko ile yüklenir. Yeterli çinko giderme işlemi en az 5 saat süreyle basınç altına gerçekleştirilir. Ürünlerden çinko destilasyonu toplamda yaklaşık 15 saat gerektirmektedir. Şekil 3.5 hangi prosesin gerçekleştirileceği şematik diyagramdır.

Prosesin sınırlamaları;

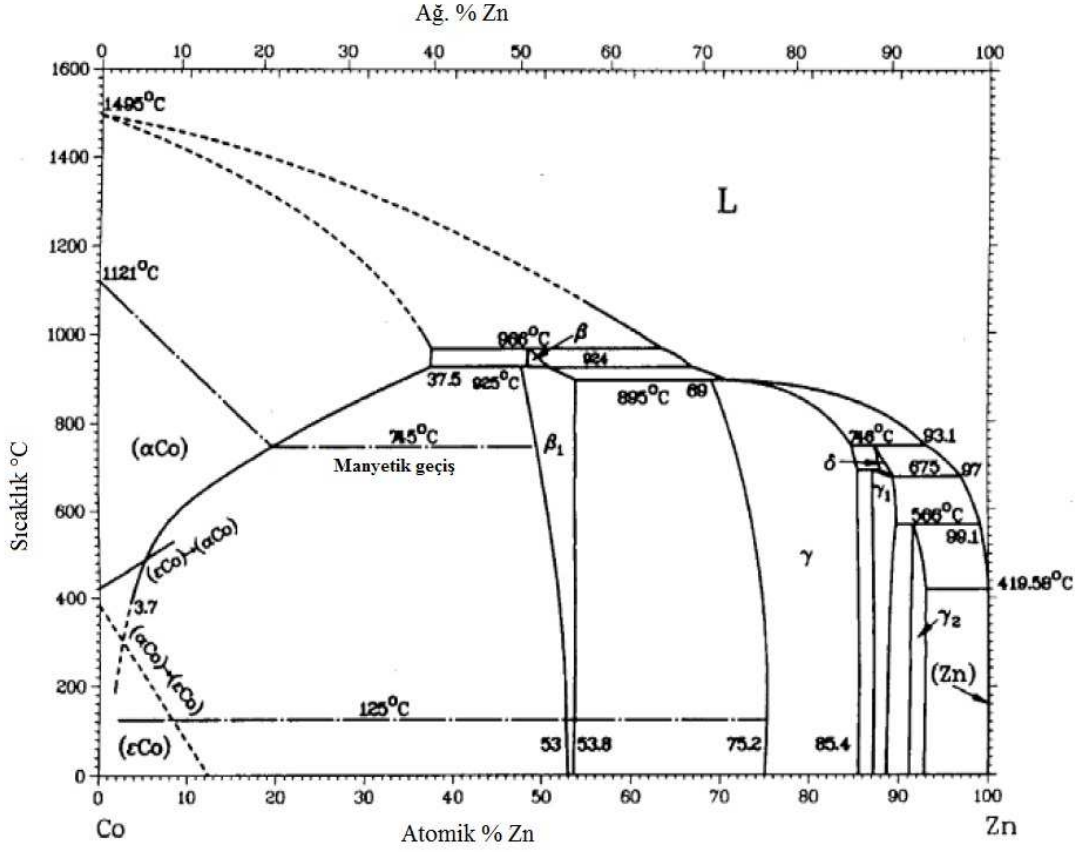
- Büyük parçalı smente karbürler bir den fazla işlem görmelidir.
- Yeterli çinko giderimi iki destilasyon gerektirebilir.
- Prosesin hiçbir arındırıcı etkisi yoktur.
- Geri kazanılmış toz içinde arta kalacak çinko herhangi uçucu olmayan çökelti (safsızlık) içerdiğinden dolayı proses saf çinko gerektirmektedir.
- Proses saf WC-Co cinsleri için uygundur.
- Safsızlığın aşamalı artarak zenginleştirilmesi prosesin tekrar tekrar kullanılmasının sonucudur.
- Problemler alüminyum oksit gibi değiştirilmiş bağlayıcılar ve kaplamalar içeren sınıflarla ortaya çıkar.

Bu prosesin geri kazanımı soğuk akım prosesinden daha iyidir ve yaklaşık %97-98'dir. Amerika da karbür endüstrisinde yaklaşık %8-12 işlenmiş çinko malzemeleri kullanılır, Avrupa da bu oran daha düşük ve Japonya da %2 den daha azdır [13].



Şekil 3.5. Çinko prosesinin şematik diyagramı [13]

Şekil 3.6 da Co-Zn ikili denge diyagramı verilmiştir. Diyagramdan görüleceği üzere kobalt çinko içerisinde birden fazla faz yapısında çözünmekte ve katı eriyikler oluşturmaktadır.



Şekil 3.6. Co-Zn ikili faz diyagramı [16]

3.2.3. Kimyasal proses

Geri dönüşümde bir veya daha fazla bileşimi kimyasal olarak değiştirilmiş çeşitli kimyasal prosesler vardır. Kobalt bağlayıcının ayrıştırılmasında en basit yöntem liç basamağıdır. Genellikle bu proses öğütme (frezeleme) işlemi ile birlikte yapılır. Aronsson ve Pastor akış şemalarının gösterildiği çeşitli proseslerden mükemmel bir derleme yapmıştır.

Bu prosesler;

- Bağlayıcı liç prosesi (Şekil 3.7.)
- Nitrat prosesi (Şekil 3.8.)
- Erimiş bir alkali ortamda oksidasyon (Şekil 3.9.)
- Sodyum hipoklorit prosesi (Şekil 3.10.)

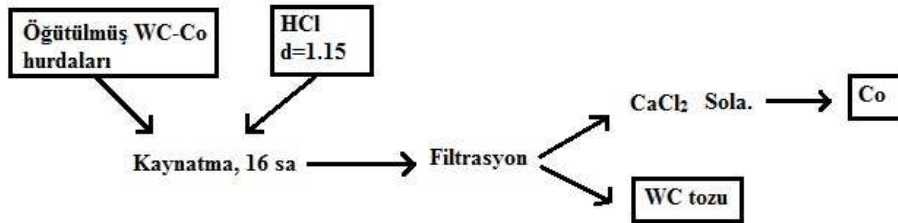
Kobayashi semente karbür hurdasının geri dönüşümünün basit bir yüksek sıcaklık prosesini, hurdanın 1800-2000°C de aralığında bir karbon monoksit atmosferinde işlem gördüğü şeklinde açıklamaktadır. İşlemden sonra malzeme öğütülmekte ve iri bir şekilde fakat toz geri kazanılmaktadır. Aşınma parçası uygulamaları için ürün normal olarak kısıtlanmasına rağmen, hurda kobalt ile %20 ye kadar bu yöntemle geri dönüştürülebilir. Isıl işlem sonrası, bazı parçaların boyut kontrolü değişken kırma ve öğütme şartları tarafından mümkünleştirilir. Tablo 3.1 geri dönüştürülmüş tozun parça boyutu ve birleşim değişikliklerini, yüksek sıcaklık prosesi ve çinko prosesi ile karşılaştırarak göstermektedir. Bu iki tozun karbon içeriğinin yaklaşık olarak aynı olduğu görülebilir, fakat çinko prosesi kısmen daha büyük dekarbürüzyona neden olur. Çinko prosesi ile karşılaştırıldığı zaman tozda Fe, SiO₂ ve oksijen gibi safsızlıklar daha yüksektir. Çinko prosesinde biraz daha büyük partikül boyutu ortaya çıkmasına rağmen, HT prosesinde kullanılmış hurdadan 1 µm boyutlu WC tozları elde edilmiştir.

Belirli bir durumda kimyasal proseslerin her birini kendine özgü avantajlar grubuna sahiptir fakat önceden belirlenen daha doğru metotlarla karşılaştırıldığında artan maliyetlere maruz kalmak, azalan verim (her zaman değil) ve artan çevre problemleri gibi sorunlar vardır. Kimyasal proseslerde bütün yabancı maddeler (safsızlıklar) daha düşük seviyelere düşürülür. Proses seçim ekonomisi doğal olarak sistemin karmaşıklığına bağlıdır. Örneğin, çinko işlenmiş malzemelerin maliyet tasarrufu, sisteme volfram, kobalt ve tantal değeri eklendiği zaman yüksektir. Hurdaları tasnif etme maliyeti önemli şekilde arttığında çinko prosesinin avantajı kaybolmaktadır. Son ürünün kalite kontrolü ve sınıflandırılmasının geliştirilmesi için eklerden kaplamanın kaldırılması buna örnek olabilir.

Tablo 3.1. HT prosesi ve çinko prosesindeki geri dönüştürülmüş tozun parça boyutu ve birleşim değişikliklerinin karşılaştırılması [13]

Parça	FSSS Partikül Boyutu μm	Kimyasal İçerik %						
		Toplam C	Co	Fe	O ₂	Si (ppm)	Ca	S
Parçalar HT-Pro. Çinko P.	---	5.41	15.75	---	---	---	---	---
	1.01	5.43	15.71	0.13	0.47	46	9	4
	1.51	5.48	15.01	0.09	0.28	10	14	1
Parçalar HT-Pro. Çinko P.	---	5.89	5.18	0.05	---	---	---	---
	1.02	5.90	5.20	0.08	0.33	58	15	2
	1.30	5.85	5.15	0.04	0.27	10	9	2
Parçalar HT-Pro. Çinko P.	---	5.65	10.02	0.07	---	---	---	---
	1.00	5.65	9.58	0.09	0.39	86	6	2
	1.07	5.63	9.45	0.03	0.34	21	7	2
*Parçalar HT-Pro. Çinko P.	---	6.16	6.79	0.14	---	---	---	---
	0.87	6.20	6.93	0.20	0.48	75	10	2
	1.10	6.15	7.00	0.10	0.34	10	13	2

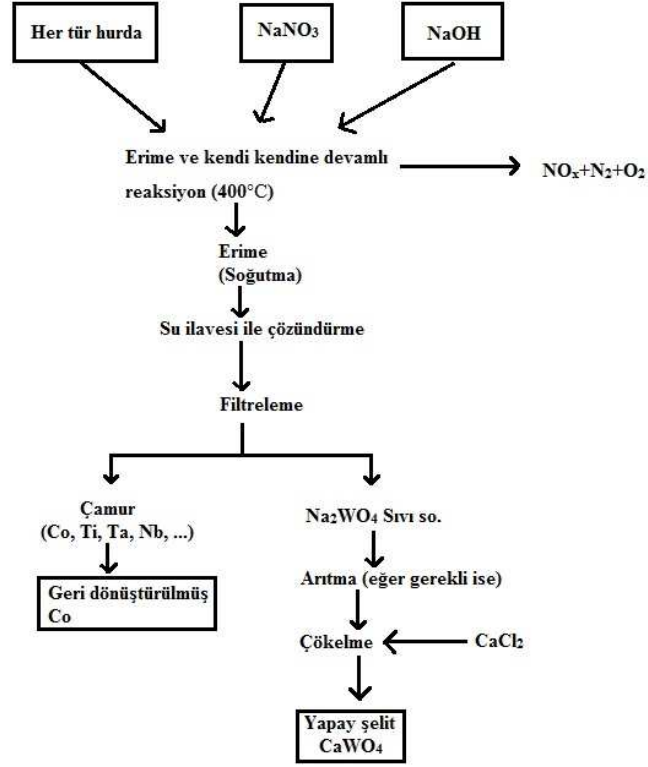
*İçerik %2.83 TiC ve %4.86 TaC



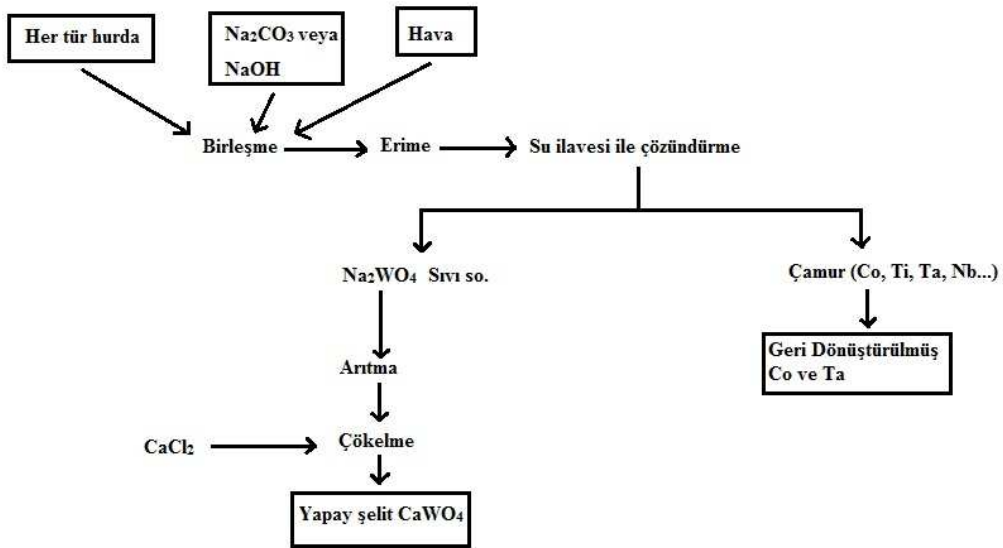
Şekil 3.7. Bağlayıcı liç prosesi [13]

Sementid karbür hurdalarından kobalt tozlarının geri dönüşümü nitrik asit liç işlemi ile gerçekleştirilebilir. Bu işlem sonucunda nano boyutlu küresel saf kobalt tozları ultrasonik spray piroliz (USP) işlemi ile elde edilmiştir. Liç'in

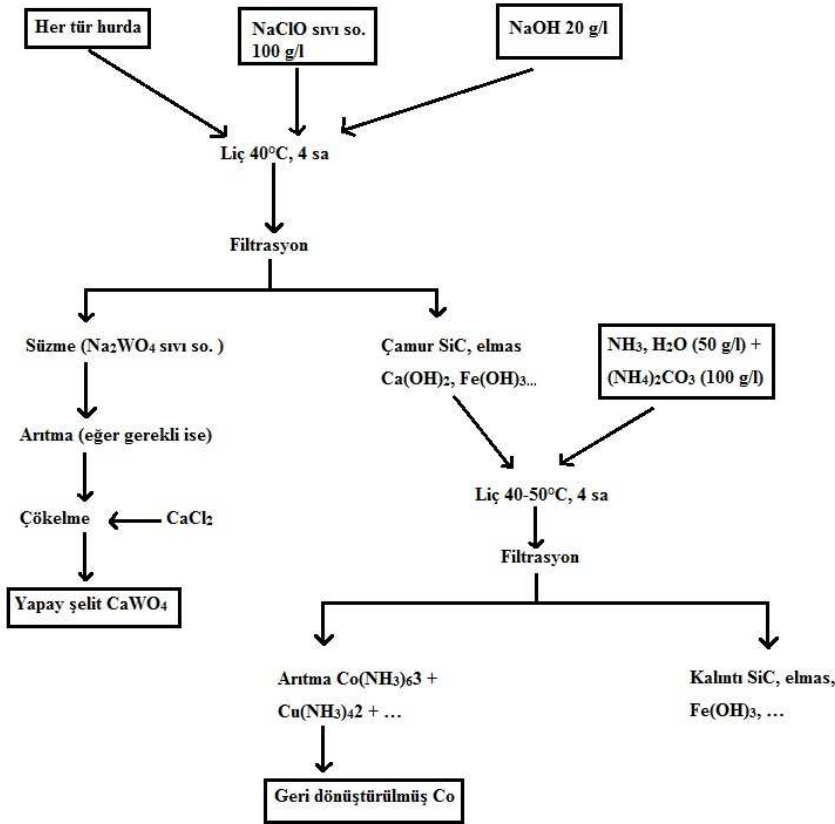
optimizasyonu ve kobalt tozlarının USP tarafından hazırlanması, çevre dostu ve ekonomik süreç çerçevesinde yürütülmektedir [17].



Şekil 3.8. Nitrat prosesi [13]



Şekil 3.9. Erimiş alkali ortamda oksidasyon [13]



Şekil 3.10. Sodyum hipoklorit prosesi [13]

TiN ve Tİ(C,N) kaplı WC-Co sementid karbürler setlik derecesi için yüksek kobalt içeren çinko prosesi tarafından geri kazanılır. Hurdanın durumunun aksine doğrudan metotlarla geri kazandırılır, kimyasal proses yoluyla hurdanın proses döngüsü cevher konsantrasyonuna yakındır.(yapay şelit Ca(NO4))

Çeşitli işlem aşamalarında sementid karbür üretiminde karşılaşılan safsızlıkların detayları önceki bölümlerde yeterince vurgulanmıştır. Bunların hepsi eşit olarak toz geri kazanımında önemlidir. Ek çalışma safsızlık grupları ile birlikte mevcut olduğunda, rollerinin anlaşılması için gereklidir.Araştırmalar, safsızlıkların ortadan kaldırılması dolayısıyla sementid karbürün belirli aşamalarında tekrarlanmış geri dönüşümü gerekmektedir ve bu durumun onun son özellikleri üzerine de etkisi vardır. HIP gibi konsolidasyon proseslerinin daha çok

kullanımının ve basınç sinterlemenin, tozların nitelikleri için gerekli olacağı belirtilmektedir [13].

3.3. WC-Co hurdalarının geri dönüşümüyle ilgili örnek çalışmalar

Sasai ve arkadaşları [18] çeşitli WC-Co kesici takımlarından hidrotermal oksidasyon işlemi ile geri dönüşüm prosesi geliştirmişlerdir hurdalar poliflorakarbon astarlı bir yüksek basınç kabında nitrik asitle işleme sokmuşlar ilave olarak florik asidin katkılı ve katkısız çalışmalarını yapmışlardır sonuç olarak bütün numunelerde hidrotermal oksidasyon işlemi ile saf WO_3 geri kazanmışlardır. Hidrotermal oksitleme metalik WC-Co hurdalarından W ve Co kazanmada uygun bir metot olduğunu bulmuşlardır.

Gao ve arkadaşları [19] WC-Co hurdalarından WC ve Co'ın nitrik asit kullanarak bir hidrotermal oksidasyon tekniğini ortaya koymuşlardır. Hurdalar 110-200 °C sıcaklık aralıklarında ve 6-240 saat sürelerde nitrik asit çözeltisinde hidrotermal olarak işleme tabi tutulmuş ve Co asidik çözeltiye liç ile alınmıştır WC ise çözünmez format da WC_3 -hidrat formunda okside olmuş ve filtrasyonla ayrıştırılmıştır.

Kojima ve arkadaşları [20] WC-Co hurdasından bağlayıcı kobalt fazının hidrotermal ekstraksiyon prosesini ortaya koymuşlardır. Bu proseste hurdalar 110 °C nin üzerinde hidroklorik asitle işleme tabi tutulmuş ve bağlayıcı Co fazı çözündürülmüştür. Hidrotermal işlem sonrası çok gevrek halde olan WC öğütülmüş ve orjinal WC partiküllerine benzer partiküller elde edilmiştir.

Abadi ve Sarraf-Mamoory [21] Semente WC hurdalarını selektif elektrolitik proses ile çözündürerek bileşenlerin geri kazanımını incelemiştir. Liner polarizasyon eğrileri çizerek elektrolit, katkı maddeleri, akım yoğunluğu, zaman ve sıcaklık gibi farklı parametreleri incelemişler ve semente karbürlerden elektroliz ile bileşenlerin kazanım koşullarını araştırmışlardır.

Nakamura ve Tagusari [22] Kalay aşılama metodu adında bir geri dönüşüm prosesi ortaya koymuşlardır. Bu prosede Co ve Sn arasında ısıl işlemle reaksiyon gerçekleşmekte ve gevrek bir Co-Sn intermetalik bileşiği oluşmaktadır, daha sonra bu bileşik asit ile temizleme fiziksel öğütme ve toz haline getirme işlemlerine tutulur sementte karbür hurdalar 1323 °K de bulunan ergimiş sn banyosuna bırakıldığında gevrek Co-Sn intermetalik bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir böylece sementte karbürlerdeki Co fazı bu bileşiklere transfer olmaktadır, Sn sementte karbürlere pentre olmakta (içine nüfus etmekte) daha sonra HCl çözeltisi ile bu kısım çözüldürülmektedir, bu sayede WC tozları elde edilmektedir.

Nakamura ve arkadaşları [23] da sementte karbür hurdaların geri dönüşüm proseslerinin geliştirilmesi üzerine çalışmışlardır ilk önce kalay aşılama metodu ile gevrek alaşım elde edilmiş daha sonra fiziksel parçalama ile WC tozları üretilmiştir. Geri dönüştürülmüş WC tozları yüzey oksidasyonuna maruz kaldığında 1073 °K de hidrojen atmosferinde redüksiyon işlemine tabi tutulmasına gerek olduğunu belirtmişlerdir.

Kim ve arkadaşları [24] WC-Co sert metal çamurunu kral suyu işlemine tabi tutulduğu bir hidrometalurjik proses geliştirmişlerdir. Bu proseste eş zamanlı olarak kobaltı çözültiden ekstrakte ederken, tungstik asidi de artık olarak tek aşamada oluşturabilmişlerdir.

Sasai ve arkadaşları [25] WC-Co' ı kuru ve yaş proseslerde geri dönüştürmüşlerdir. Kuru proseste WC-Co uçları 900 °C hava ortamında oksitlendirmişlerdir ve böylece WO₃ ve Co₃O₄ karışımlarını elde etmişlerdir. Oksitlenen numuneyi bir miktar grafit tozu ile bilyalı değirmende öğütmüşler ve daha sonra H₂ ortamında sıcaklığı 800 °C ye düşürerek WC ve Co tozlarını elde etmişlerdir. Yaş prosede ise WC-Co hurdalarını konsantre HCl sulu çözeltisine koymuşlar ve 100 °C de 48 saat bekletmişlerdir. Co metali asidik sulu çözeltiye Co katyonları olarak tamamıyla ekstrakte edilmiş ve WC ise gözenekli yapıda katı olarak kalmıştır.

Renee ve arkadaşları [26] Sert metal hurdalarını yükseltgenme ve indirgenme tekniği ile direk geri dönüşüm prosesini ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Hurdayı tüp fırında oksitledikten sonra bilyalı değirmende grafit tozu ile öğütmüşlerdir. CoWO_4 ve WO_3 ' karbonla indirgenme mekanizması 850-1020 °C aralığında N_2 akışında yapılmış, indirgeme sonunda %30 kütle kaybı gözlenmiş.

Kojima ve arkadaşları [27] WC-Co hidrotermal yöntem ile geri dönüşümü üzerine çalışmışlardır. Hurdaları 110 °C nin üstünde hidroklorik asitte hidrotermal olarak muamele etmişlerdir ve Co bağlayıcısı etkili olarak ekstrakte edilmiştir. İşlemden sonar WC gevrek hale gelmiştir ve bilyalı değirmende toz haline getirilmiş.

Gao ve arkadaşları [28] Bu çalışmada WC-Co' ın iyileştirilmesi için asidik sulu çözelti kullanarak yapılan bir hidrotermal proses önermişlerdir. Hurdaların HCl, FeCl_3 ve FeCl_3+HCl sulu çözeltisinde 80 ila 200 °C sıcaklık aralığında ve 24 ila 120 saat süresince hidrotermal olarak işlemişlerdir. Tercihli olarak Co'ı liç yöntemi ile gidermişlerdir ve WC katı atıklarını filtrasyonla ayırtmışlardır ardından WC iri parçalarını bilyalı değirmende öğüterek WC tozları elde etmişlerdir.

Sampath ve Sudarsham [29] WC-Co hurdalarından elektro kimyasal olarak Co'ı çekmişlerdir. Kobalt katot da volfram oksit ve tungstik asit de %90 geri kazanım ile anot da toplanmıştır.

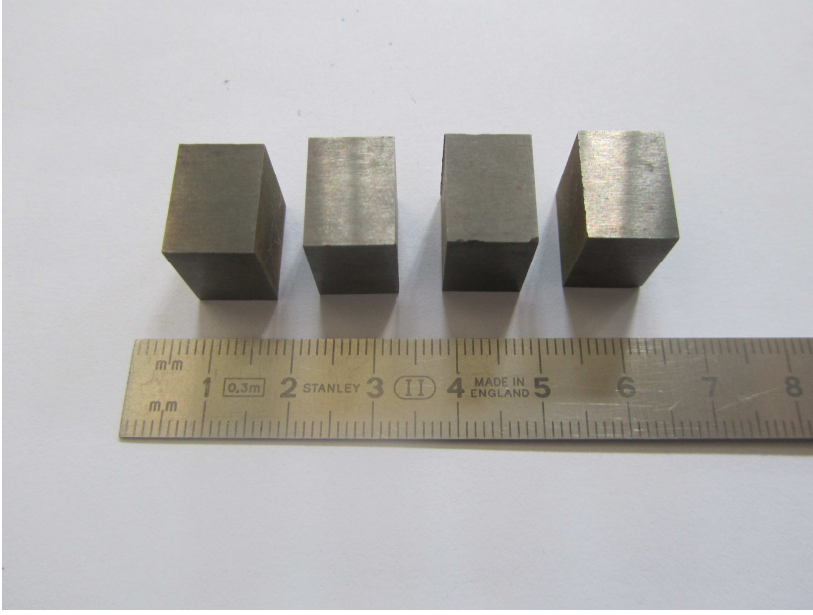
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. WC ve Hazırlanması

Bu çalışmada piyasadan temin edilen 15 cm boyutunda WC-Co alaşımlı hurda torna kalemi kullanılmıştır. Şekil 4.1 de kullanılan hurda torna kaleminin resmi verilmiştir. Çalışmada ilk olarak 15 cm boyutunda olan torna kalemi tel erozyonu yöntemi ile 15 eşit parçaya kesilmiştir. Her bir parça numune 28 g gelmektedir. Şekil 4.2 de parçalara ayrılmış torna kalemini, Şekil 4.3 da ise tel erozyon tezgahı görülmektedir.



Şekil 4.1. WC-Co torna kalemi



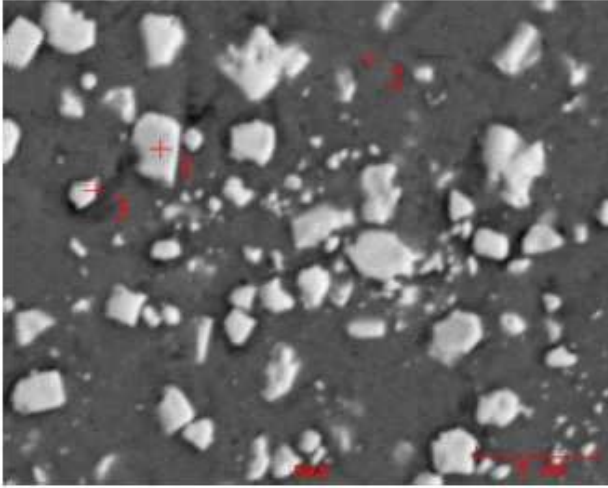
Şekil 4.2. Parçalara ayrılmış torna kalemi



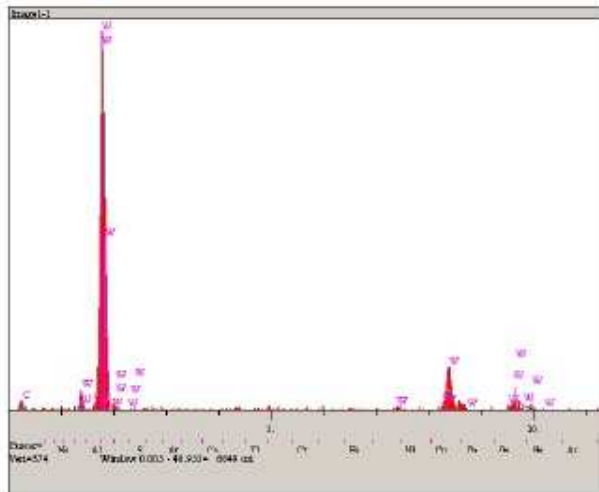
Şekil 4.3. Tel erozyon tezgahı

4.2. Ön Çalışma

Kesici uç hurdasının grafit potada, çinko banyosunda 700°C de 3 saat tutulması sonucu bütün numune çinko banyosunda çözülmüştür. İşlem sonrası potadaki numune dökülmüş katılaşmış numuneden alınan SEM/EDX ve mapping görüntüleri aşağıda verilmiştir.

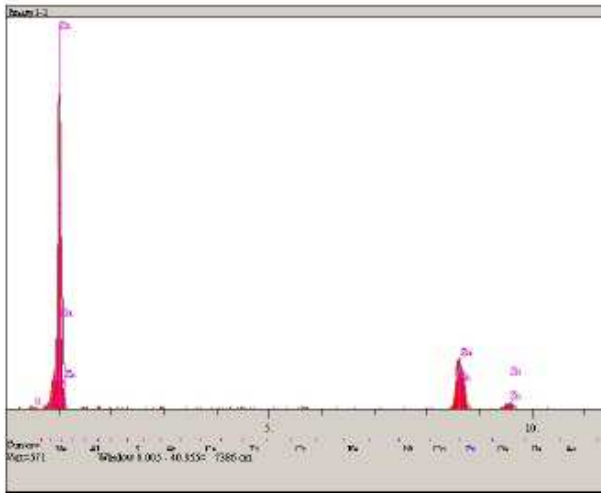


Şekil 4.4. Döküm sonrası SEM görüntüsü



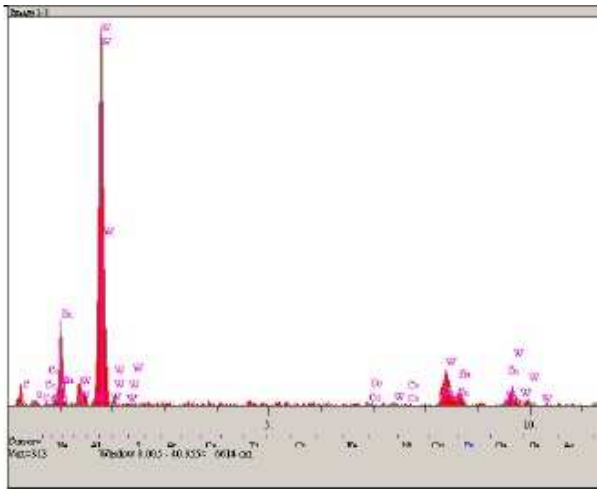
Elt.	Atomic %	Conc	Units
C	53.485	6.987	wt. %
W	46.515	93.013	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

Şekil 4.5. 1 Nolu nokta EDX analizi



Elt.	Atomic %	Conc	Units
O	7.709	2.003	wt. %
Zn	92.291	97.997	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

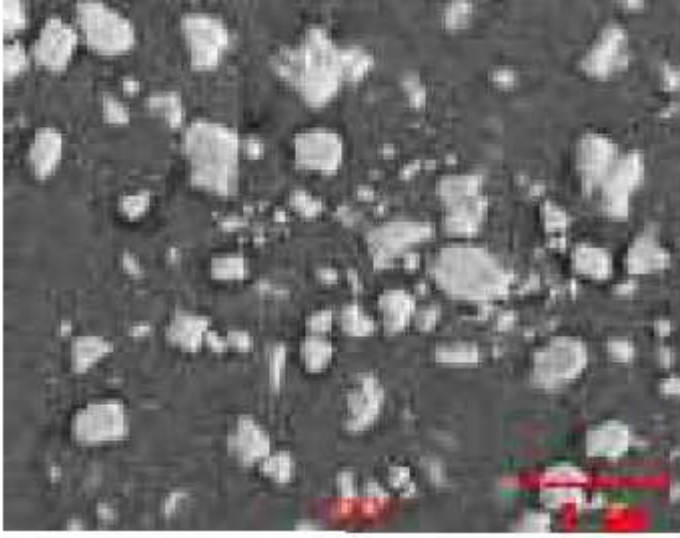
Şekil 4.6. 2 Nolu nokta EDX analizi



Elt.	Atomic %	Conc	Units
C	32.125	5.009	wt. %
O	18.071	3.754	wt. %
Co	1.070	0.819	wt. %
Zn	16.842	14.299	wt. %
W	31.892	76.119	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

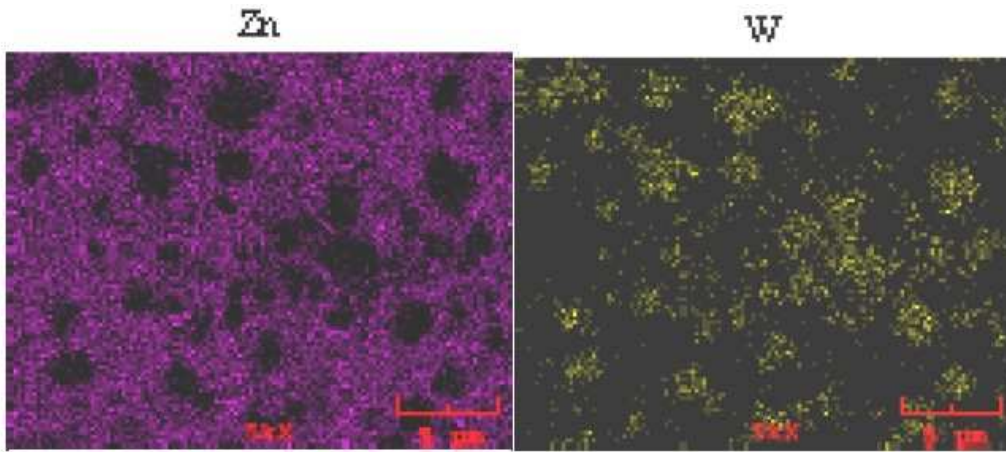
Şekil 4.7. 3 Nolu nokta EDX analizi

Numunede elementel mapping işlemi sonucu, WC parçalarının erimiş çinko içerisinde bulunduğu, az miktarda olan kobaltında erimiş çinko içerisinde bulunduğu gözlenmiştir.

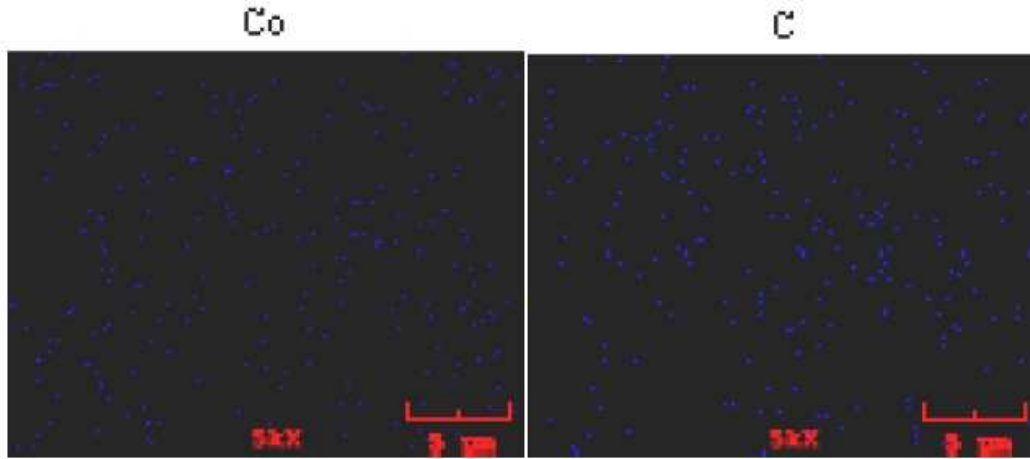


Şekil 4.8. Mapping için SEM fotoğrafı

Şekil 4.9 ve 4.10 da görülen renkli bölgeler element dağılımını göstermektedir. Co ve W ın erimiş Zn içerisinde dağıldığı görülmektedir.



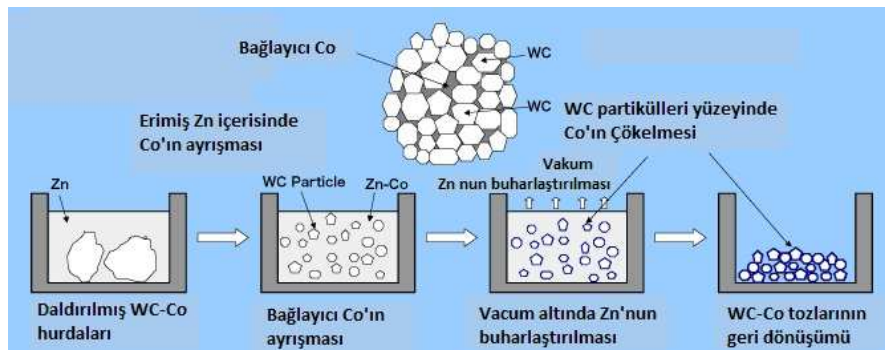
Şekil 4.9. Zn ve W görüntüleri



Şekil 4.10. Co ve C görüntüleri

4.3. Çinko Ergitme Prosesi

Her bir parça numuneye (28 g) karşılık %99,995 saflıkta 300 g Zn kullanılmıştır. Çalışmada Zn ve WC-Co hurda parçaları grafit pota içerisine konulmuş, koruyucu Ar gazı atmosferi altında 1, 2 ve 3'er saat olmak üzere 700, 750 ve 800°C sıcaklıklarda bekletilmiştir. Daha sonra ortam sıcaklığı 1000°C ye çıkartılarak 2 saat süreyle çinkonun buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11 de çinko prosesinin şematik görünümü, şekil 4.12 de deneysel çalışmalarda kullanılan fırın düzeneği, şekil 4.13 da fırın içi pota görüntüsü, şekil 4.14 da deneysel rejim grafiği verilmiştir.



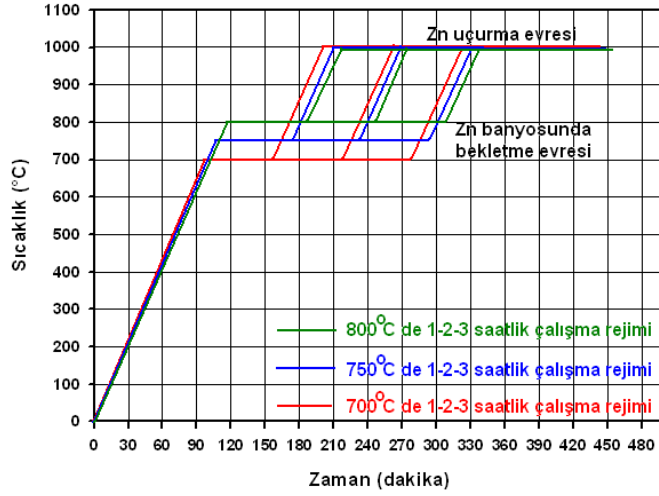
Şekil 4.11. Çinko ergitme süreci [17]



Şekil 4.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan fırın düzeneği



Şekil 4.13. Fırın içi görüntüsü



Şekil 4.14. Deneysel rejim grafiği

4.4. Numune ve Toz Karakterizasyon İşlemleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan hurdaların ve çinko ergitme prosesi sonrası elde edilen tozların tarama elektron mikroskobu (SEM) ile partikül morfolojisini gösteren resimleri alınmış, EDX analizi ile bölgesel analizler gerçekleştirilmiştir X ışınları analizi ile çinko ergitme prosesi sonrası elde edilen tozların faz analizi yapılmıştır. Bu işlemler Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15 da SEM cihazı görülmektedir.



Şekil 4.15. SEM cihazı

ÖZGEÇMİŞ

Engin ŞAHİN, 11.03.1984 de İstanbul' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kartal'da tamamladı. 2001 yılında Hacı Hatice Bayraktar Lisesi, Fen Bilimleri Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme mühendisliği bölümünü 2008 yılında bitirdi.

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KESİCİ KARBÜR HURDALARINDAN
BİLEŞENLERİN PİROMETALURJİK YOLLA GERİ
KAZANIMI**

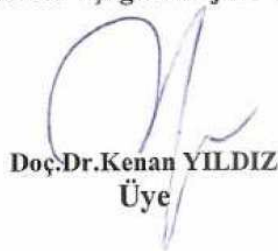
YÜKSEK LİSANS TEZİ

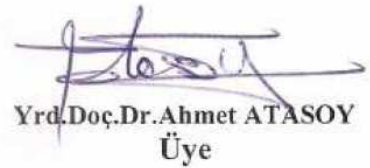
Met. ve Malz. Müh. Engin ŞAHİN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Enstitü Bilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME

Bu tez 11 / 08 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Fatih ÜSTEL
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Kenan YILDIZ
Üye


Yrd. Doç. Dr. Ahmet ATASOY
Üye

ÖNSÖZ

Çalışmamda benden desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Doç.Dr. Kenan YILDIZ, Prof.Dr. Fatih ÜSTEL ve Doç.Dr. Ahmet TÜRK'e ayrıca Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Araştırma Uygulama Laboratuvarı çalışanlarına, numune temininde ve kesiminde yardımlarını esirgemeyen Selçuk Makine ve çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez 110M201 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a maddi katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
METALİK TOZLARIN ÜRETİMİ VE ŞEKİLLENDİRİLMESİ.....	7
2.1. Toz Metalurjisi.....	7
2.2. Tozların Hazırlanması.....	8
2.2.1. Mekanik yöntemler.....	9
2.2.2. Fiziko kimyasal yöntemler.....	12
2.3. WC-Co Üretimi.....	14
2.3.1. Tozların hazırlanması.....	15
2.3.2. Tozların şekillendirilmesi.....	15
2.3.3. Sinterleme.....	15
2.3.3.1. Katı faz sinterlemesi.....	18
2.3.3.2. Sıvı faz sinterlemesi.....	20
2.3.3.3. Basınç yardımı ile sinterleme.....	27

BÖLÜM 3.	
WC-Co HURDALARININ GERİ DÖNÜŞÜMÜ.....	29
3.1. Sementid Karbürlerin Geri Dönüşümü.....	29
3.2. Geri Dönüşüm Yöntemleri.....	32
3.2.1. Soğuk akım prosesi.....	32
3.2.2. Çinko prosesi.....	33
3.2.3. Kimyasal proses.....	36
3.3. WC-Co Hurdalarının Geri Dönüşümüyle İlgili Örnek Çalışmalar...	41
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	44
4.1. WC ve Hazırlanması.....	44
4.2. Ön Çalışma.....	46
4.3. Çinko Ergitme Prosesi.....	49
4.4. Numune ve Toz Karakterizasyon İşlemleri.....	51
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	52
5.1. WC-Co Hurdalarının Karakterizasyonu.....	52
5.2. Çinko Ergitme Prosesi Çalışmaları.....	56
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
6.1. Sonuçlar.....	82
6.2. Öneriler.....	83
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	88

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SEM	: Tarama elektron mikroskobu
XRD	: X-Işını difraksiyon spektroskopisi
W	: Volfram
WC	: Volfram karbür
Co	: Kobalt
Ar	: Argon
TiC	: Titanyum karbür
HSS	: Yüksek hızlı çelik
CBN	: Kübik bor nitrür
PCD	: Sentetik çok kristalli elmas
Mpa	: Mega pascal
Gpa	: Giga pascal
HIP	: Sıcak izostatik presleme
Zn	: Çinko
HCl	: Hidroklorik asit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Volframın tüketim alanları.....	2
Şekil 1.2.	Volframın tane boyutu ve sertlik grafiği.....	5
Şekil 2.1.	Pervaneli hametag öğütücüsünün şeması.....	10
Şekil 2.2.	Santrifüj (D.P.G) yöntemi.....	12
Şekil 2.3.	Sinterleme sırasında por yapısının değişimi.....	17
Şekil 2.4.	Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması.....	19
Şekil 2.5.	Sinterlemeye bağlı olarak oluşan boyun teşekkülüne ait SEM fotoğrafı.....	20
Şekil 2.6.	Sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram.....	22
Şekil 2.7.	Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki ilişki.....	23
Şekil 2.8.	Sıvı fazda sinterlenmiş bir volfram ağır alaşımına ait optik mikroskop görüntüsü.....	24
Şekil 3.1.	Çeşitli semente karbür hammaddelerinin verileri.....	30
Şekil 3.2.	Semente karbür hurda hazırlanması akış şeması.....	31
Şekil 3.3.	Yoğunluğa göre semente karbür hurdasının sınıflandırma şeması.....	32
Şekil 3.4.	Çinko prosesi akım şeması.....	34
Şekil 3.5.	Çinko prosesinin şematik diyagramı.....	35
Şekil 3.6.	Zn-Co faz diyagramı.....	36
Şekil 3.7.	Bağlayıcı liç prosesi.....	38
Şekil 3.8.	Nitrat prosesi.....	39
Şekil 3.9.	Erimiş alkali ortamda oksidasyon.....	39
Şekil 3.10.	Sodyum hipoklorit prosesi.....	40

Şekil 4.1.	WC-Co torna kalemı.....	44
Şekil 4.2.	Parçalara ayrılmış torna kalemı.....	45
Şekil 4.3.	Tel erozyon tezgahı.....	45
Şekil 4.4.	Döküm sonrası SEM fotoğrafı.....	46
Şekil 4.5.	1 Nolu nokta EDX analizi.....	46
Şekil 4.6.	2 Nolu nokta EDX analizi.....	47
Şekil 4.7.	3 Nolu nokta EDX analizi.....	47
Şekil 4.8.	Mapping için SEM fotoğrafı.....	48
Şekil 4.9.	Zn ve W görüntüleri.....	48
Şekil 4.10.	Co ve C görüntüleri.....	49
Şekil 4.11.	Çinko ergitme prosesi.....	49
Şekil 4.12.	Kullanılan fırın düzeneği.....	50
Şekil 4.13.	Fırın içi görüntüsü.....	50
Şekil 4.14.	DeneySEL rejim grafiği.....	51
Şekil 4.15.	SEM cihazı.....	51
Şekil 5.1.	WC-Co hurdasının SEM fotoğrafı (X10000).....	52
Şekil 5.2.	Orijinal numunenin yüzeyinden alınan EDX analizi.....	53
Şekil 5.3.	WC-Co hurdasının nokta analizlerinin alındığı SEM fotoğrafı (X10000).....	54
Şekil 5.4.	Şekil 5.3deki 1 nolu bölgenin EDX analizi.....	54
Şekil 5.5.	Şekil 5.3 deki 2 Nolu bölgenin EDX analizi.....	55
Şekil 5.6.	Şekil 5.3 deki 3 Nolu bölgenin EDX analizi.....	55
Şekil 5.7.	700°C 1 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	56
Şekil 5.8.	700°C 3 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	57
Şekil 5.9.	750°C 1 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	58
Şekil 5.10.	750°C 3 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	59
Şekil 5.11.	800°C 1 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	60
Şekil 5.12.	800°C 2 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	61
Şekil 5.13.	800°C 3 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune	62
Şekil 5.14.	700°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X25 b) X10000.....	63

Şekil 5.15.	700°C de 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X10000)	64
Şekil 5.16.	700°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafı ve 1 nolu noktasının EDX analizi.....	65
Şekil 5.17.	Şekil 5.29 daki 2 nolu bölgesinin EDX analizi.....	66
Şekil 5.18.	700°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	67
Şekil 5.19.	700°C de 3 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500)...	68
Şekil 5.20.	750°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	69
Şekil 5.21.	750°C de 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500).....	70
Şekil 5.22.	750°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	71
Şekil 5.23.	750°C de 3 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500).....	72
Şekil 5.24.	800°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	73
Şekil 5.25.	800°C de 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500).....	74
Şekil 5.26.	800°C de 2 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000.....	75
Şekil 5.27.	800 °C de 2 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500)....	76
Şekil 5.28.	800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafı ve EDX analizi (X500).....	77
Şekil 5.29.	800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafı ve 1 nolu bölgesinin EDX analizi.....	78
Şekil 5.30.	Şekil 5.15 deki 2 nolu bölgenin EDX analizi.....	79
Şekil 5.31.	700°C de 3 saat bekletilmiş numunenin XRD analizi.....	80
Şekil 5.32.	800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin XRD analizi.....	81

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Toz metalurjisinin çözdüğü problemler.....	8
Tablo 2.2.	Sinterleme kademeleri.....	16
Tablo 3.1.	HT prosesi ve Çinko prosesindeki Geri dönüştürülmüş tozun parça boyutu ve birleşim değışikliklerinin Karşılaştırılması.....	38

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Pirometalurji, Yeniden Kazanım, Karbür

Günümüzde WC ve kobalt malzemesinin geri kazanımına yönelik yaklaşımlar sadece ekonomik faktörler yönünden değil çevresel ve ekolojik faktörler nedeniyle de önem kazanmıştır. Dünyada kesici uçların imalatında kullanılan volfram karbürün (WC) üçte biri hurdalardan sağlanmaktadır. Son yıllarda WC ve Co geri kazanımına yönelik geliştirilen bir teknikle, sert metal uçların hurdaları bir ergimiş metal (Zn) banyosunda çözüldürülerek geri kazanılmaya çalışılmaktadır. Bu durum, sert metal uçlarının asit ve uçurma proseslerine alternatif bir şekilde daha ekonomik ve çevreye duyarlı olarak geri kazanımını mümkün kılmaktadır. Bu çalışmada WC-Co hurdalarının ergimiş Zn banyo prosesi ile geri kazanımı incelenmiştir. WC-Co hurdaları, farklı sıcaklık (700, 750 ve 800°C) ve sürelerde (1, 2 ve 3 saat) ergimiş çinko banyosunda tutularak kobaltın çözünmesi sağlanmış, daha sonra 1000°C de çinko buharlaştırma ile WC ve Co tozları elde edilmiştir. Üretilen tozlar SEM-EDX ve XRD ile analiz edilmiştir.

RECOVERY OF CONSTITUENTS FROM CARBIDE CUTTING TOOL SCRAPS BY PYROMETALLURGICAL METHOD

SUMMARY

Key Words: Pyrometallurgy, Recycling Reuse, Carbide

In nowadays, the approaches for recovering of WC and Co materials are not only economically important but also ecologically significant due to the environmental factors. In the world, the one third of the consumption of WC in cutting tools is being produced from their scraps. In recent years, a new technique for recovering of WC and Co using melted zinc (Zn) bath has been studied from hard cutting tool scraps. This case will make possible to recycle economically and environmentally the hard cutting tools, in contrast to acid leaching and evaporation methods. In this study, it was investigated to recycle the WC-Co scraps with melted zinc process. Co was dissolved in melted zinc bath at different temperatures (700, 750 and 800°C) and different times (1, 2 and 3 h), and then WC and Co powders were recovered after evaporation of zinc at 1000°C. The powders produced were analyzed with SEM-EDX and XRD analysis.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Volfram karbür ilk defa Fransız kimyacı Henri Moissan tarafından 1890'li yıllarda sentezlenmiştir [1]. İki çeşit volfram karbür vardır: 2800 °C ayrışan WC ve 2750 °C de ergiyen W₂C. Ötektik WC ve W₂C alaşımından çekme kalıbı yapmak için ilk teşebbüsler malzemede bir çok hataların olması ve bu nedenle malzemenin kırılabilirliğinin artması sebebi ile başarısız olmuştur. 1923 yılında Schroeter tarafından toz metalurjisi yönteminin kullanımı tamamen pekiştirilmiş bir ürün elde edilmesine imkan sağlamıştır. Schroeter çok ince WC tozlarını çok az miktarda demir, nikel ve kobalt tozları ile harmanlamış ve tozları daha sonra yaklaşık 1300 °C de sinterlenecek parçalara preslemiştir. Kobaltın çok iyi bağlayıcı malzeme olduğu bulunmuştur. Yıllar sonra WC-Co malzemesi metal kesimi, maden, yapım, kaya delme, metal şekillendirme ve aşınma parçaları gibi uygulamalar dahil olmak üzere geniş bir uygulama alanında kullanılan çok çeşitli sementit karbürler üretmek için iyileştirilmiştir. Tüm karbür üretiminin yaklaşık olarak %50 si metal kesme uygulamaları için kullanılmaktadır.

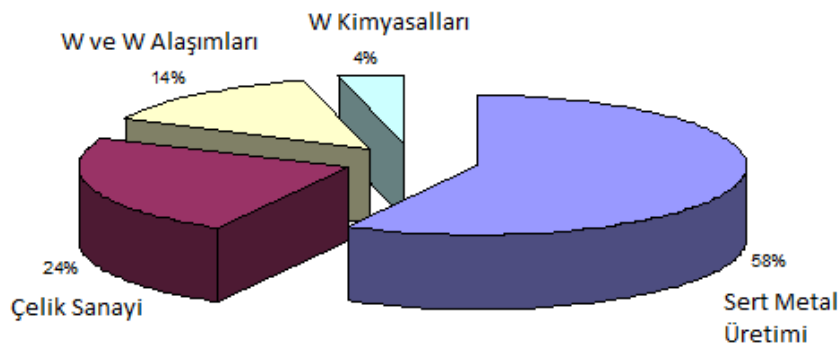
İşlem, kontrollü toz üretimini, metalik bağlayıcı (genellikle %3-13 Co) karbürün briketlenmesini, kobaltın ergimesi ve karbür partikülleri ile kısmen alaşım yapmasına izin verecek bir sıcaklıkta koruyucu bir ortamda sinterlenmesini içerir. Kobaltın sıvı matrisi ve kısmen çözülmüş volfram karbür sert parçacıkları birbirini bir arada tutan bir bağ yaparlar ve bu bağ onların metal işleme malzemesi olarak kullanımını sağlayan tokluk, süneklik ve mukavemet gibi özelliklerinin kaynağıdır.

Karbür, kesici uç olarak ilk defa I. Dünya savaşı sırasında Almanya'da elmasa alternatif olarak kullanılmıştır. 1930'lu yıllarda karbür kesici uçların performansını ve kalitesini artırmak için çeşitli ilaveler keşfedilmiştir. O zamandan beri farklı malzeme ve işleme işlemlerine uygun birçok sementit

(sinterlenmiş) karbür geliştirilmektedir. Sementit karbürler görünüşte çeliklere benzerler fakat çok serttirler ve hemen hemen onları çizebilecek tek malzeme elmadır [2].

TiC ve diğerkübik karbürlerin (TaC, NbC, HfC, vb) bu sert metal sistemine ilavesi ile ciddi performans artışı gözlenmiştir. İlerleyen zamanlarda, üretilen bu sert metallere TiC, TiN, TiCN, Al₂O₃, HfC, HfN, ZrN, AlON ve bunların çeşitli kombinasyonları ile çok tabakalı kaplamalar uygulanmıştır. Farklı uygulamalar (madencilik, inşaat, vb) için sementit karbürlerin geliştirilmesi ihtiyacı hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu malzemeler 1000 °C civarındaki sıcaklıklarda, yüksek darbe yüklerinde, termal şok, abraziv aşınma ve şiddetli yorulma gibi çok ağır çevresel koşullarda kullanılmaktadır. WC-Co tipi sementit karbür sahip olduğu fiziksel, mekanik ve performans özellikleri nedeni ile bu şartlar altında kullanılabilen tek sert metaldir. Buna rağmen; sertlik, kırılma tokluğu ve aşınma dayanımı özelliklerinin uygun kombinasyonda geliştirilmesi ihtiyacı önemli oranda mevcuttur [3,4].

Volframın kullanım alanları Şekil 1.1 'de görölmektedir. Üretilen volframın % 58'i sert metal üretiminde, % 24'ü çelik sanayinde, % 4'ü volfram kimyasallarında ve % 14'ü volfram ve volfram alaşımları olarak tüketilmektedir [5].



Şekil 1.1. Volframın tüketim alanları [6]

Semente karbürlerin, bu kadar çabuk kullanım alanı bulmasının ve hızla yayılmasının en önemli sebebi bu malzemenin çok geniş kimyasal, fiziksel ve mekanik özellik aralıklarına sahip bir malzeme olmasıdır. Bileşenlerinin değişik oranlarda ayarlanması ile pek çok değişik uygulamada kullanılacak özelliklerde semente karbürler elde edilebilmektedir. Karbür ve bağlayıcı faz oranı değiştirilerek sertlik ve tokluk, bağlayıcı bileşimi değiştirilerek korozyon direnci, karbürün tane boyutu değiştirilerek sertlik, tokluk ve mukavemet, ikinci bir karbür fazı ilavesi ile de aşınma direnci gibi mekanik ve kimyasal özelliklerde sınırsız çeşitlilik oluşturulabilir.

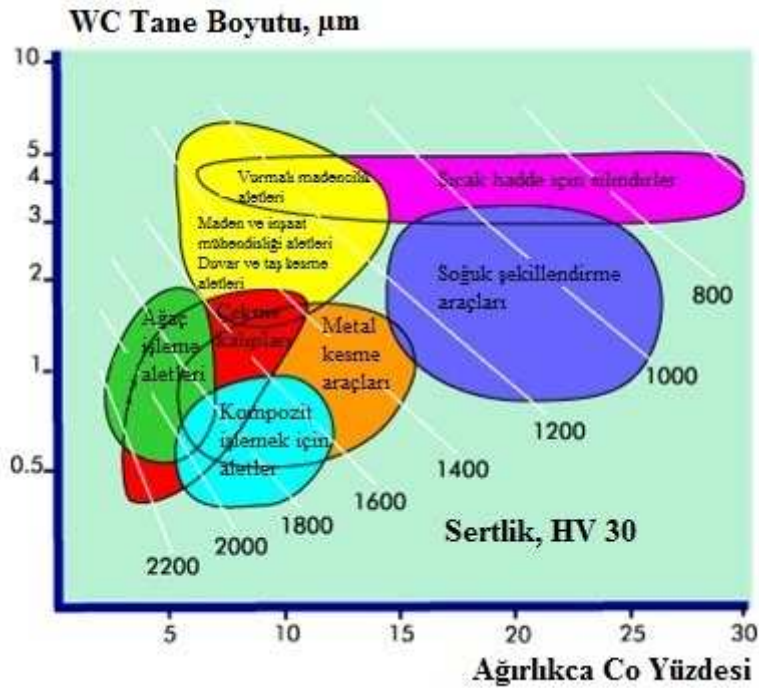
Semente karbürlerin kullanım alanları dikkate alındığında, 0.4-7 µm tane boyutuna sahip WC ve %3-30 arasında kobalt içeren karışımlar en önemli yere sahiptir. Bu ikili sistem baz alındığında WC-Co'ın uygulama alanları iki genel başlık altında toplanabilir. Sertmetal endüstrisinde kullanılan volframın %13'ü, dünya toplam volfram üretiminin %6'sı yer altı madenciliği, yol inşaatları ve onarımı, kaya delme, tünel açma uygulamalarında kullanılmaktadır. Tüketimi belirleyen temel uygulama ise kömür madenciliğidir. Bu uygulamaların aşındırıcı karakterinden dolayı WC-Co'ın yüzeyine herhangi bir kaplama uygulanmaz ve ortalama tane boyutu 30 µm'e kadar çıkmaktadır. Bu sınıfa giren WC-Co, polikristalin elmas kesici uçlara destek olarak veya kaya delme ve petrol çıkarımında kullanılan elmas kesiciler için matris alaşımı olarak da kullanılmaktadır. Diğer uygulamalar ise çoğu metal şekillendirme uygulamalarını, tel çekme, öğütücü, rodlar, yarma bıçakları, yapısal bazı uygulamaları ve sızdırmazlık uygulamalarını kapsar. Dökme demir, sertleştirilmiş çelik, paslanmaz çelik, demirdışı metal, nikelli yüksek mukavemet alaşımları, ahşap, plastik, kompozit v.b. malzemelerin şekillendirilmesi için kullanılan semente karbürler ikinci grubu oluştururlar. Bu grupta yer alan sert metallerin tane boyutu 1-2 µm arasında değişmektedir [5].

Uygulama alanlarına baktığımızda, üretilen sert metallerin %67'sinin kesici uçlarda kullanıldığını görürüz. Madencilik, petrol arama ve tünel endüstrisindeki kullanımı %13 civarındadır. Bu oran ağaç işçiliğinde %11 iken inşaat sektöründe %9 mertebesindedir. Takım uçlarında seksenli yıllara kadar yüksek hız

çeliklerinin kullanımı daha fazla iken bu oran günümüzde %50 sert metal bileşikleri, %45 HSS, %4 seramik ve %1 CBN ile PCD' dir [7].

Volfram toz metalurjisinin geçmişi ve özellikle sert metal endüstrisi, sanayi işlemleri için mevcut tane boyutunun giderek genişleyen çeşitliliği ile karakterize olmaktadır. Aynı zamanda, WC tozunun her tanesi için tane boyutu dağılımını daha daralmaktadır. Mevcut WC tanelerinin spektrumunun genişlemesi için en önemli neden, kobalt içeren ve bazı karbür katkıları ile bu varyasyonun sağlanmasının yanı sıra, WC-Co sert metallerinin sertlik, tokluk, mukavemet, elastiklik modülü gibi özellikleri, aşınma direnci ve termal iletkenliğin WC tane boyutu vasıtasıyla büyük ölçüde değiştirilebilirliği. 1920'li yılların ortalarında, sert metal endüstrisinin ilk günlerinde mevcut WC tane boyutunun spektrumu 2 ile 5 µm arasındayken, sert metallerde şimdi kullanılan WC tozlarının tane boyutu 0,15µm ile 50µm arasındadır, bazı çok özel uygulamalar için 150µm bile olabilir.

Şimdi mevcut çok çeşitli tane boyutu esas alındığında, sadece çok sert ve aşınmaya dayanıklı değil aynı zamanda çok sağlamdırlar, sert metaller ileri teknoloji araçları için yaygın uygulamaların yanı sıra aşınma parçaları ve madencilik araçlarındaki birçok mühendislik sektörü içinde üretilebilir. Özellikle petrol sektöründe sement karbür aletleri ile çelik araçların artan substitüsyonuna sebep olan gelişmiş performans ile taş ve madencilik kesme araçları için hızlı bir gelişme olmuştur. Çok iri taneli metallerin kullanımı özellikle bu uygulama alanında büyümektedir. Sement karbürdeki volfram hacminin büyük bir bölümü küçük ürünlerden (tükenmez kalem için kullanılan toplar gibi) çelik endüstrisinde kullanılan hadde makinası için sıcak rulolar veya kalıplar, baskı kalıpları gibi geniş ve ağır ürünlerin çeşitli sayıda üretildiği aşınma parçası uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu aşınma parçaları ve maden araçlarının çoğu diğer karbürlere herhangi bir ek yapmadan direkt WC-Co sert metallerle yapılmıştır. İnce ve ultra ince taneli WC sert metaller tahta ve demir dışı borular, dökme demir için kesici araçlar ve talaşsız şekillendirme için araçlar, aşınma parçalarının alanında daha da önemli hale gelmektedir.



Şekil 1.2. Volframın tane boyutu ve sertlik grafiği [8]

İlk mikronaltı (küçük partikül) sertmetaller 1970'li yılların sonlarında piyasaya sürüldü ve bu zamandan beri mikro yapılı sert metaller daha da kaliteli hale gelmiştir. Tanecik sayısı daha yüksek olan sert metallerle ilgili genel ilgi sertlik ve aşınma direnci miktarının WC tanecik sayısının düşüşüyle ilgili olduğu düşüncesinden ortaya çıktı. Yüksek miktarda sementid karbür içeren kaliteli WC sertmetaller, bilgisayar ve elektronik sanayisi için baskılı devre kartlarındaki ince delikleri delmek için kullanılan matkaplar için özel bir uygulamadır [8].

Kesici uç olarak kullanılan sementid volfram karbürün kullanım sonrası nispeten kolay toplanabiliyor olmaları, hurda olarak dahi yüksek ekonomik değerlere sahip olmaları nedeniyle geri kazanımı kaçınılmazdır. Ekonomik nedenlerin yanı sıra bir diğer neden tüm dünyada giderek artan çevre bilinci ile rezervlerin tüketilmesindense, kullanılmış hurda geri kazanımına gidilmesidir.

Diğer taraftan sert metal üretiminde bağlayıcı faz olarak kullanılan kobalt, hem ekonomik olarak değerlendirilmesi gereken bir bileşen iken, hem de doğal

koşullarda amorf özellik gösterdiğinden dolayı, hurdalardan çözünerek yer altı sularına karışmakta ve mutlaka geri dönüştürülmek zorundadır. Kısaca, sert metal bünyesinde bulunan volfram ve kobalt stratejik öneme sahiptir ve geri dönüştürülmeleri gerekmektedir.

Volfram karbür geri kazanımı, pirometalurjik ve klasik hidrometalurjik yöntemlerle yapılabilir fakat elde edilen metalin saflığının yüksek olması ve karmaşık proses adımlarına ihtiyaç duymaması açısından elektrolitik esaslı geri kazanım proseslerinin diğer yöntemlere göre daha fazla avantaj sağlama olasılığı söz konusudur. Şimdilik laboratuvar boyutunda yürütülen çalışmalardan elde edilen ön veriler ve bulgular, elektrolitik yöntemlerle sert metal hurdaların değerlendirilmesinde koşulların uygun ayarlanması durumunda, kesici uçtaki volfram karbür oksidasyonu ve bağlayıcı faz olarak kullanılan kobaltın çözümlendirilmesinin aynı adımda yapılabileceğini göstermektedir [5].

BÖLÜM 2. METALİK TOZLARIN ÜRETİMİ VE ŞEKİLLENDİRİLMESİ

2.1. Toz Metalurjisi

Toz Metalurjisi ürünlerinin ana hammaddesi tozlardır. Üretilmesi planlanan şekilli ve bir işlevi (fonksiyonu) yerine getirecek olan parçaların istenilen özelliklerde ve mukavemet değerlerinde üretilebilmesi için arzu edilen niteliklerde tozlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bir tozun hangi yöntemle üretildiğinin bilinmesi ilk olarak o tozun tane boyutu, boyut dağılımı ve şekli gibi fiziksel özellikleri ile kimyasal safiyeti ve safsızlık nitelikleri hakkında kullanıcıya ön fikirler verebilir. Tozu üretilecek malzemenin ergime sıcaklığı, gevrek veya tok oluşu, bileşik veya saf halde bulunuşu gibi önemli birkaç faktör göz önünde bulundurularak toz üretim tekniği belirlenir. Bunlar, ilgili malzemenin sıvı veya katı fazda küçük parçacıklara ayrıştırılması esasına dayalı mekaniksel yöntemler, bileşik formdaki malzemelerin indirgenmesi prensibine dayalı kimyasal yöntemler ve yine bileşik formdaki malzemenin ayrıştırılması prensibine dayalı elektro-kimyasal yöntemler olmak üzere üç ana grupta değerlendirilmektedir [9].

Toz metalurjisi aşağıdaki malzemelerin imal problemini tamamen ortadan kaldırmıştır.

1. Sünek hale getirilmiş refrakter metaller.
2. Amalgamlarda kullanılan plastik metaller.
3. Sert ve tok alaşımlar (Bunlar metalsel karbürler ve bir yardımcı metalden ibarettir).
4. Bileşenleri birbiri ile zor karışan veya hiç karışmayan elektrik kontak malzemeleri.
5. Gözenekli yataklar [10].

Tablo 2.1. Toz metalurjisinin çözdüğü problemler [11]

Problem	Kullanılan malzeme	Toz metalurjisini gerektiren sebepler
Sünek ve refrakter malzeme hazırlanması	Volfram Molibden Tantal Niobyum	1) Çok yüksek ergime sıcaklığı, eritme ve döküm zorlukları. 2) Refrakter metal ve fırındaki reaksiyonlar. 3) Ergimiş metalde, büyük oranda gazların eritme kabiliyeti.
Tok metalsel bağlayıcılarla set refrakter malzeme karışımı	Sert alaşımlar	1) Sert bir mamul ve tok bir metalsel bağlayıcı 2) Sıvı halde ayrışabilen karbürler
Gözenekli malzemelerin elde edilmesi	Gözenekli yataklar, madensel filtreler matkaplar	1) Eritme veya döküm yolu ile elde edilmesi imkansız olan, muntazam gözenekli yapılar 2) Hacim ve ölçüleri geniş limitler arasında değişmesi istenen gözenekler.

2.2. Tozların Hazırlanması

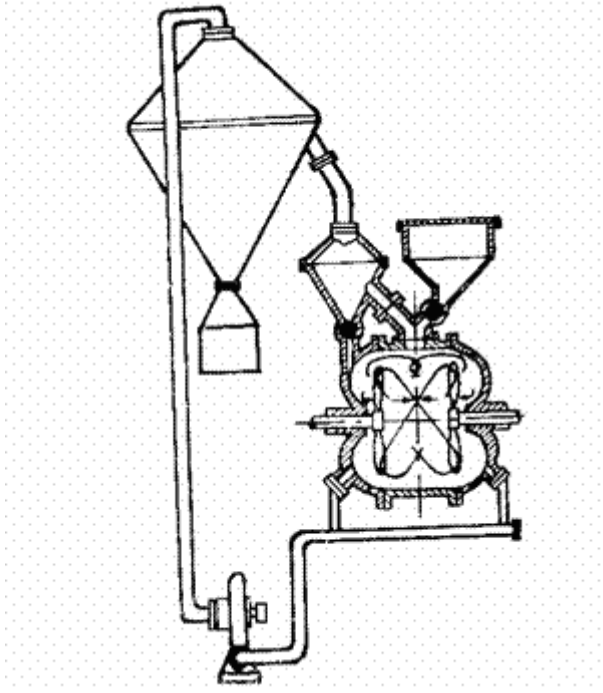
Toz metalürjisinde kullanılan malzeme madenler, alaşımlar, madensel metalloid tozların karışımlarıdır. Bu tozların hazırlanmasında sanayide bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler mekanik ve fiziko-kimyasal olarak iki kısma ayrılır. Bu tozlar arasında tane büyüklüğü, tane şekli ve granülometrik intizam bakımından önemli farklar bulunmaktadır [12].

2.2.1. Mekanik yöntemler

Kaba ve ince öğütme işlemi basit bir yöntem olup metalin tornalama, planyalama, frezeleme ve eğeleme gibi işlemlerde mekanik olarak küçük zerreler haline getirilmesinden ibarettir. Fakat bu şekilde elde edilen demir ve magnezyum tozlarının toz metalurjisinde önemli bir uygulaması yoktur.

Hammadde kafi derecede kırılkan ise, kaba bir öğütmeden sonra ince bir öğütme yapılır. Çimento endüstrisindeki gibi sert maddelerin öğütülmesinde kullanılan tesisat, toz metalurjisinde malzeme miktarı az olduğundan fazla kullanılmaz. Malzemenin cinsine göre sert porselenden bilyeli öğütücüler veya sert alaşım kaplı çelik öğütücüler kullanılır. Ancak az sayıda metal (mangan, krom, antimon, bizmut gibi) bilyeli öğütücülerde öğütülebilirler. Bu mahzur muhtelif usullerle giderilebilir. Mesela mümkün olduğu kadar yüksek safiyette bir demir cevherinden, direkt redükleme ile elde edilecek gözenekli demir, bilyeli öğütücülerde istenildiği kadar ince bir toz haline getirilebilir. Redükleme esnasında elimine edilmeyen ve toza karışan gayri safiyetlerin mevcudiyetlerini unutmamak gerekir. Diğer taraftan, elektroliz yolu ile, kırılkan ve küçük taneli elektrolitik demir de elde edilebilir. Bu da bilyeli bir öğütücüde istenen incelikte bir toz haline getirilebilir. Böylece elde edilen demir tozu özellikle yüksek frekans bobinlerinin nüvelerinde kullanılır.

Sünek metallerin bilyeli öğütücülerde öğütülmelerine imkan yoktur, zira öğütme esnasında iri taneler sadece yuvarlaklaşmakta, küçük taneler ise öğütücü cidarlarına ve bilyelere yapışmaktadır. Tok bileşenli metallerin pervaneli öğütücülerde arzu edilen granülometrik terkipte bir toz haline getirilebilmeleri önemli bir ilerlemedir. Bu usule “Hametag” usulü denir. Bu usul tok metallerin (demir, bakır, alüminyum gibi) tozların hazırlanmasında, kaba toz haline getirilmiş kırılkan alaşım ve metallerin ince olarak öğütülmelerinde kullanılır. Hametag öğütücünün şematik görünümü Şekil 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.1. Pervaneli hametag öğütücüsünün şematik görünümü [12]

Pervaneli öğütücü, içinde karşılıklı iki mil üzerinde sert manganlı çelikten veya sinterlenmiş sert alaşımdan birer pervane bulunan bir kaptan ibarettir. Bu pervaneler ters yönde çok yüksek ve eşit hızlarda dönerler. Toz haline getirilecek malzeme böylece öğütülürken meydana gelen iki ters ve çok hızlı gaz akımında toz haline gelmiş partikülleri sürükler. Öğütücüler otomatik olarak yüklenebilirler. Toz partiküllerinin oksitlenmesine mani olmak için genellikle azot gibi redükleyici veya inert bir atmosfer altında çalışabilir. Pervanelerin şekillerine, boyutlarına ve dönüş hızlarına bağlı olarak muhtelif şekilli taneler ve farklı granülometride tozlar elde edilir. Bu tozların kendine has sıkıştırılabilme özellikleri vardır. Kullanılma sahalarına örnek olarak: makine parçaları ve gözenekli yatak imalinde kullanılan bakır tozları gösterilebilir.

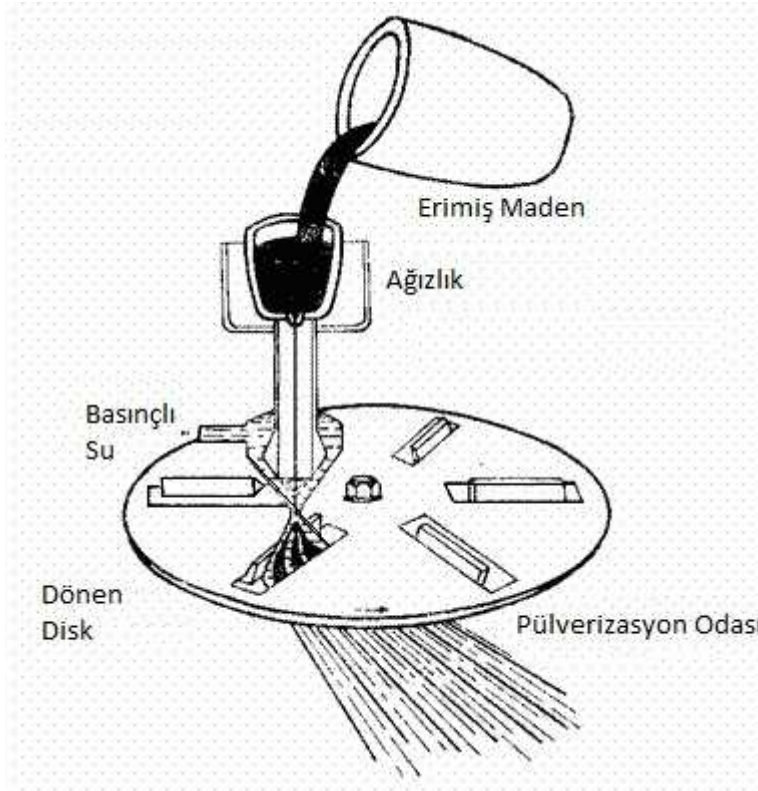
Yukarıda sözü geçen toz hazırlama usullerinin avantajları, basitlikleri ve ucuz olmaları; dezavantajları ise elde edilen tozlarda, öğütülen maddeden ileri gelen gayri safiyetlerin bulunmalarıdır.

Granülasyon ve pülverizasyon işlemi ise metalik tozların hazırlanmasında kolay tatbik edilen ve çok ucuz bir yöntemdir. Granülasyon, suda granülasyon veya ergimiş metalin katılaşması esnasında karıştırılarak elde edilen granülasyon diye ikiye ayrılır. Su içine ergimiş metalin dökülmesiyle elde edilen granülasyon eskiden beri bilinmektedir. Örnek olarak ergimiş kurşun su ile dolu bir kaba bir elekten geçirilerek dökülür. Kurşun damlaları daha havada düşerken önemli bir soğumaya uğrarlar. Kurşuna arsenik ilave ederek damlaların uzaması önlenir.

Birçok metal katılaştırırken karıştırıldıklarında toz haline gelirler. Bu yöntem, kaba alüminyum tozlarının elde edilmesinde kullanılır. Ergimiş alüminyum soğuması esnasında mekanik olarak karıştırılır. Kadmiyum, çinko, kalay tozları da bazen bu şekilde elde edilir. Tozun hazırlanması denge diyagramının likidüs ve solidüs eğrileri arasındaki sıcaklık aralığında olur.

Pülverizasyon yöntemlerinden biri, sıvıyı dar bir püskürtücüden fişkırtmak ve fişkiran metal hüzmesi üzerine su buharı, basınçlı hava veya başka bir gaz akımı yollamaktan ibarettir. Böylece sıvı metal toz haline getirilirken aynı zamanda da partiküllerin çabuk soğumaları sağlanır. Tozun oksidasyonu azdır. Tanelerin boyut ve şekilleri su buharının, basınçlı hava veya gazın hızı ayarlanarak değiştirilebilir. Bu yöntem bilhassa alüminyum, bakır ve demir tozlarının elde edilmesinde kullanılır.

Diğer bir yöntemde ise; suyla çevrelenmiş ince bir metal malzemesi, yüksek hızla dönen ve kanatları olan bir disk vasıtasıyla santrifüj kuvvetinden faydalanarak ince partiküllere ayrılır (Şekil 2.2.). Bu yöntemle bileşenleri karışabilen bütün alaşımlar toz haline getirilebileceği gibi aynı yöntem bileşenleri sadece sıvı halde karışabilen alaşımlara da tatbik edilebilir(Fe-Cu ve Cu-Pb alaşımları) [12].



Şekil 2.2. Santrifüj (D.P.G) yöntemi [12]

2.2.2. Fiziko kimyasal yöntemler

Gaz fazından itibaren hazırlanması yönteminde genellikle kaynama sıcaklıkları düşük olan metal tozlarının eldesinde kullanılan gaz fazından itibaren hazırlanması yönteminde, önce metali buharlaştırmak ve akabinde yoğunlaştırmaktan ibarettir. Çinko tozu bu yöntemle hazırlanır. Çinko oksidinin karbon ve karbon monoksit vasıtasıyla redüklenmesiyle elde edilen çinko, buharlaştırılır. Elde edilen buhar yoğunlaştırılır. Karbon monoksit atmosferinin içinde az miktarda karbon dioksit ve oksijen bulunmalıdır. Böylece yoğuşan çinko partikülleri ince bir oksit tabakasıyla kaplanır. Bu ise partiküllerin aglomerasyonunu önler.

Çinko partikülleri küresel olup dış görünüşleri karbonil metallere benzer. Karbonil yöntemi, özellikle sanayide saf demir ve nikel tozlarının hazırlanmasında kullanılır. Yüksek basınç altında demir ve nikel mineralleri karbon oksidi ile

muamele edilir; bunlardan en önemlileri demir pentakarbonil $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ve nikel tetrakarbonil $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 'dir.

Yüksek sıcaklıkta metalik terkiplerin redüklenmesi yöntemiyle hazırlanan volfram ve molibden tozları, elektrik ampulleri ve vakumlu tüplerin imalinde, kobalt tozu ise sert alaşımların elde edilmesinde kullanılır. Bu tozlar tercihen oksitlerin hidrojenle redüklenmesiyle elde edilirler. Aynı yöntemle büyük miktarlarda demir, nikel ve bakır tozları hazırlanabilir. Redükleme sıcaklığı metalin veya metalik terkinin ergime sıcaklığının altında olmalıdır. Oksit partiküllerinin boyutlarının, hidrojenin saflığının ve rutubet derecesinin, redükleme müddet ve sıcaklığının uygun olarak seçilmesiyle toz tanelerinin şekli, büyüklük ve dağılımını belirli sınırlar içinde değiştirmek mümkündür. Genel olarak en ince tozlar düşük sıcaklıkta redükleme ile elde edilir. Toz tanelerinin iriliği, redükleme sıcaklığı ve müddetiyle ve redükleyici gazın içindeki su miktarıyla artar. Redükleyici olarak hidrojen, karbon monoksit, amonyak, metal buharları (alkali metal buharları gibi) kullanılabilir. Endüstride bu işlem devamlı çalışan fırınlarda yapılır. Kullanılan oksit, nikel veya demirden mamul yassı sepetler içinde fırına sokulurken aksi yönde de hidrojen sevk edilir.

Ergimiş veya erimiş tozların redüklenmesi yöntemi ise Metalin tuzlu bir solüsyonunun, redüksyonla kimyasal olarak çökeltilmesi, metalik tozların hazırlanmasında kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Platin, altın ve gümüş tozları bu yöntemle elde edilir. Diğer bir örnek, çok ince kalay tozlarının çinko talaşları ile, kalay klorürlü bir klorüdrük solüsyonda çökeltilmesidir. Çökeltme gereci olarak alüminyum da kullanılabilir. Redükleme veya alüminyum tozunun oksit tabakalarını elimine etmek ve böylece reaksiyonu mümkün kılmak için bir aktivasyon vasıtası kullanılmalıdır (sulandırılmış bir kloridrik asit, sodyum klorür veya cıva klorürü solüsyonu gibi).

Çökelen metalin sünger gibi bir görünüşü olup öğütme ile kolayca toz haline getirilebilir. Tantal, niobyum, titan ve diğer nadir metallerin (uranyum, toryum, berilyum, zirkonyum) tozlarını hazırlamak için metalin klorür, florür gibi alkali veya alkali toprak bir metalle ergimiş bir tuzunu dekompoze edebiliriz. Elde edilen reaksiyon ürünü suda yıkanıp saf metalik bir toz elde edilir .

Metalsel tozların elektrolitik olarak hazırlanması, ergimiş veya erimiş bir tuzun elektrolizi ile metalik tozların hazırlanması teknikte önemli bir yer işgal eder. Sulu solüsyonların elektrolizi, demir, bakır, kurşun ve kalay tozlarının hazırlanması için bilhassa uygundur. Direkt olarak metalik tozun elde edilmesi için akım şiddetinin büyük, elektrolit solüsyonunun hızlı, banyo sıcaklığının yüksek olması gerekir. Uygun tuz karışımının elektrolizi başlıca vanadyum, niyobyum, tantal, titan, zirkonyum, toryum ve uranyum tozlarının hazırlanmasında kullanılır.

Oksitlerin veya diğer metalik tertiplerin yüksek sıcaklıkta dekompozisyonu ile de metalik tozlar hazırlanabilir. Bir metal hidrürü (kalsiyum hidrür gibi) bir metal bir oksit (titan veya zirkonyum oksit) üzerine tesir ettirerek ve meydana gelen hidrürü ayrıştırarak kullanılan oksidi meydana getiren metalin tozunu elde etmek mümkündür.

Sert alaşımların imalinde kullanılan volfram, molibden, titan ve tantal karbürlerin sert tozları, tozların ise karbonla birlikte 1300°C ile 1900°C arasında ısıtılmalarıyla elde edilir. Karbürler genellikle levhalar halinde çökelirler. Bu levhalar bilyeli veya pervaneli öğütücülerde ince toz haline getirilir.

Ergime dereceleri yüksek nitrürler metal tozunun veya karbon ve metal oksit karışımının azot veya amonyak akımı içinde yüksek sıcaklıkta (1100°C ile 1300°C) ısıtılmasıyla elde edilir. Toz haline saf borür, saf metal tozunun bor ile vakumda 1800°C ila 2200°C arasında ısıtılmasıyla elde edilir [12].

2.3. WC-Co Üretimi

Semente karbürler klasik Toz Metalurjisi yöntemleri ile üretilmektedir. Toz karışımları istenen bileşimde ve tane boyutunda hazırlanır ve metal kalıplar yardımı ile sıkıştırılarak şekillendirilir. Ham mukavemet kazanan kompaktlar, malzemedeki beklenen özelliklere bağlı olarak seçilen sinterleme yöntemleri ile sinterlenir [7].

2.3.1. Tozların hazırlanması

Metalik tozların üretim yöntemleri başlangıç tozlarının dolayısıyla son ürünün özelliklerinin belirlenmesiyle doğrudan ilgilidir. Semente karbürlerde kullanılan WC tozları genellikle volfram oksitlerin karbon karası ile karbotermal redüksiyonu sonucu üretilir. Elde edilen tozlar öğütme işlemlerine tabi tutularak istenilen tane boyutuna ve tane boyut dağılımına getirilir. Toz esaslı malzemelerin tane boyut ve boyut dağılımları malzemenin son özellikleri için çok büyük önem taşır. Bu nedenle tozların üretim aşaması, son ürünün kalitesi için önemli bir parametredir. Elde edilen volfram karbür tozları bir bağlayıcı ile karıştırılarak sinterlemeye hazır hale getirilir. Kobalt iyi ıslatma özelliği nedeniyle, bağlayıcı seçimi için neredeyse alternatifsizdir. Eğer sisteme karbür esaslı takviye katkıları yapılacaksa, bu malzemeler de toz hazırlanma işlemi sırasında toz karışımına ilave edilir [7].

2.3.2. Tozların şekillendirilmesi

Semente karbürler, istenen bileşimde ilaveler yapıldıktan sonra sinterleme aşamasında istenilen mukavemet ve geometriye gelebilmesi için kompakt hale getirilir. Tozlar genellikle tek eksenli preslerde metal kalıplar kullanılarak şekillendirilir. Sıkıştırma basıncına bağlı olarak ham yoğunluk ve sinterleme sonrası yoğunluk değerleri farklılık gösterir. Homojen bir mikroyapı dağılımı elde etmek için preslenen tozların soğuk izostatik preslenmesi gerekir. Şekillendirme işlemi sinterleme sırasında da yapılabilir. Sıcak presleme, toz ekstrüzyonu buna izin veren bazı yöntemlerdir [7].

2.3.3. Sinterleme

Partikül halindeki malzemelerin esaslı olan tozlar akışkanlık özelliğine sahiptirler. Bu özellik tozların çok geniş basınç dağılımlarında otomobil parçalarından geleneksel sofr seramiklerine kadar geniş bir yelpazede şekillendirmelerine olanak tanır. Çeşitli şekil verme prosesleri hedeflenen son ürüne bağlı olarak tozlar için uygulanabilir

niteliktedir. Metal kalıpta kompaktlama, slip döküm, bant döküm, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, izostatik presleme ve haddeleme bu proseslerin en yaygın olanlarıdır.

Tüm bu yöntemler için ortak olan gereklilik, şekillenmiş parçaya belirli bir mukavemet kazandırmak için ısıtma işlemi uygulamaya zorunluluğudur. Seramik esaslı malzemelere uygulanan bu ısıtma işlemi sinterleme olarak bilinir. Sinterleme, ısıtma ile beraber, bir partikülün bir diğerine bağlanarak yapıya daha yüksek bir dayanım kazandırılmasıdır.

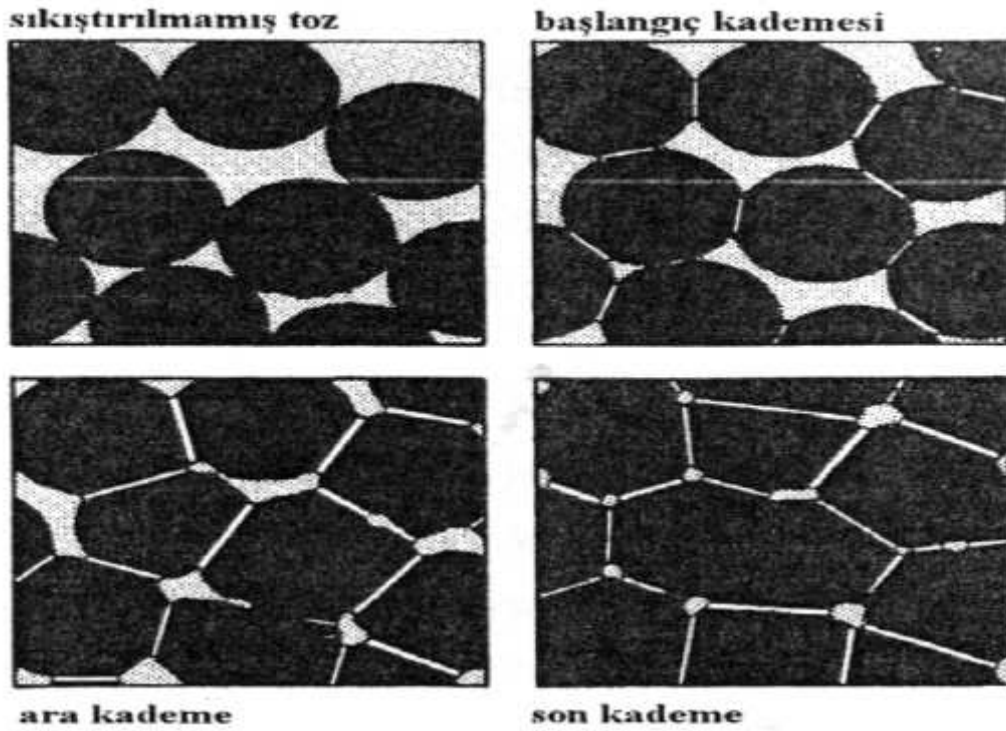
Kabaca mutlak ergime sıcaklığı sinterlemenin meydana geldiği sıcaklığın bir buçuk katıdır. Malzemelerin ergime sıcaklıkları gibi sinterleme sıcaklıkları da oldukça geniş bir dağılım gösterir. Sinterleme, aktive edilmiş atom sayısının fazlalığı ve boş alanların çokluğu nedeniyle yüksek sıcaklıklarda daha iyi gerçekleşir. Buradan hareketle sinterleme işleminde en önemli parametrenin sıcaklık olduğu söylenebilir. Diğer önemli parametreler ise; ısıtma hızı ve proses atmosferi olarak sayılabilir. Tablo 2.2’de sinterleme işleminin kademeleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Sinterleme kademeleri [7]

KADEME	PROSES	YÜZEY ALANI KAYBI	YOĞUNLAŞMA	TANE BÜYÜMESİ
Adhezyon	Kontak Oluşumu	Çok Düşük	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun Büyümesi	Belirgin %50 ye Varan Kayıp	Başlangıçta Azalır	Çok Az
Gelişme	Porların Yuvarlaklaşması ve Büyümesi	Açık Prozitenin Neredeyse Tamamen Yok Olması	Oldukça Fazla	Tane ve Por Boyutunda Artış
Final	Por Kapanması ve Son Yoğunlaşma	Önemsiz Kayıp	Yavaş ve En Fazla	Çok Fazla Tane ve Por Büyümesi

Birçok durum için başlangıç noktası birbirine temas eden partiküllerin bileşimi biçimindedir. Partikül kompaktının üretimine bağlı olarak ilk oluşan bağlar nokta temaslardan ileri seviyede deforme edilmiş ara yüzeylere çeşitlilik gösterir. Sinterleme ile temaslar boyutça büyüme gösterir ve başlangıç aşamasında yüzey alanında oldukça büyük bir azalma meydana gelir. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi bir sonraki adım porların taneler tarafından sarılmasıdır ve bunun sonucunda malzeme yüzeyine doğru uzanan tüp benzeri bir yapı meydana gelir.

Bunu takip eden olay ise daha birçok sinterlenmiş yapının bu kademedeki sinterlenerek benzer yapılar oluşturmasıdır. Kristalin katılarda tane sınırları genellikle açık por yapısına bitişiktir.



Şekil 2.3. Sinterleme sırasında por yapısının değişimi [7]

Zamanla porlar büzülür ve sinterlemede son kademe gerçekleşir. Bu noktada yoğunluk artmasıyla porlar küreselleşir ve yüzeyle bağlantıları kalmaz. Bunlara kapalı por denir ve içlerine hapsolan gazı çıkarmak oldukça zordur. Açık porlar tane

büyümesini geciktirmekte daha etkin olduğundan son kademeye geçiş daha az tane sınırı oluşumu verir ve genellikle hızlı tane büyümesi ile sonuçlanır. Tam yoğunluğa yaklaştıkça kompakt tane büyümesi göstermeye devam eder. Bu temel proses için birçok farklı mekanizma ortaya konulabilir ancak söz konusu 3 adım morfolojideki değişimi etkin biçimde ifade etmektedir.

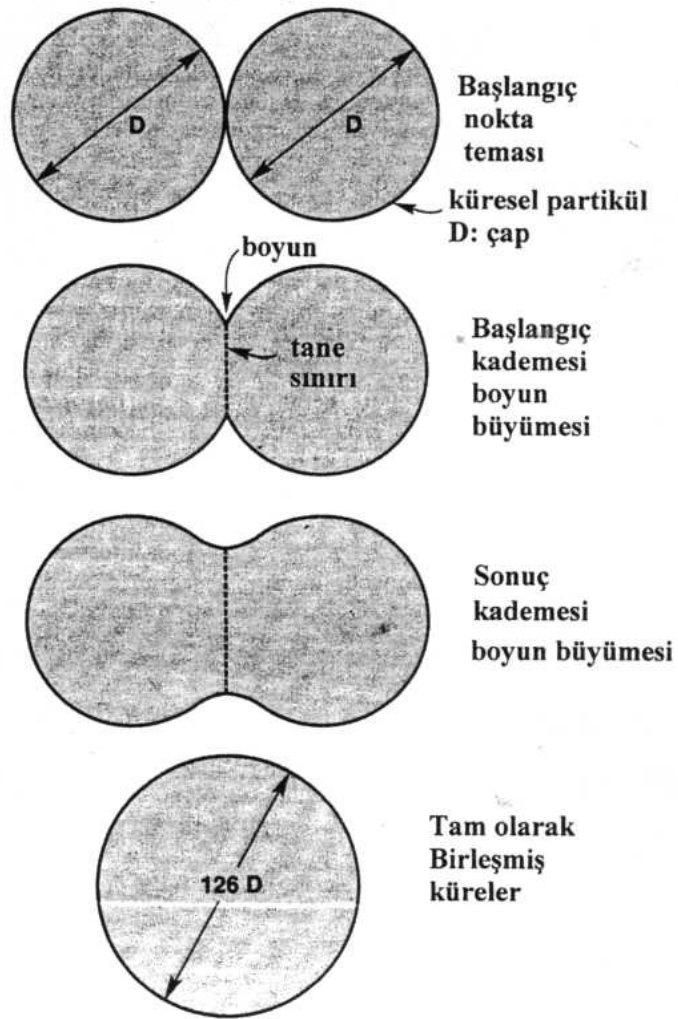
Genel bir bakış açısıyla ele alındığında da sinterleme üretilen malzemenin şeklini, mekanik ve fiziksel özelliklerini, kullanılabilirliğini belirleyen önemli bir prosesdir. Sinterlenmiş malzemeler, döküm ürünlerinden daha değerli ancak işlenmiş malzemelere göre daha az değerlidir. Buna karşın düşük üretim maliyetleri sinterlenmiş malzemelerin yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur. Semente karbürlerin sinterlenmesi genellikle sıvı faz sinterleme prosesiyle gerçekleştirilir. Ancak birçok sinterleme işleminin katı fazda oluştuğu da bilinmektedir [7].

2.3.3.1. Katı faz sinterlemesi

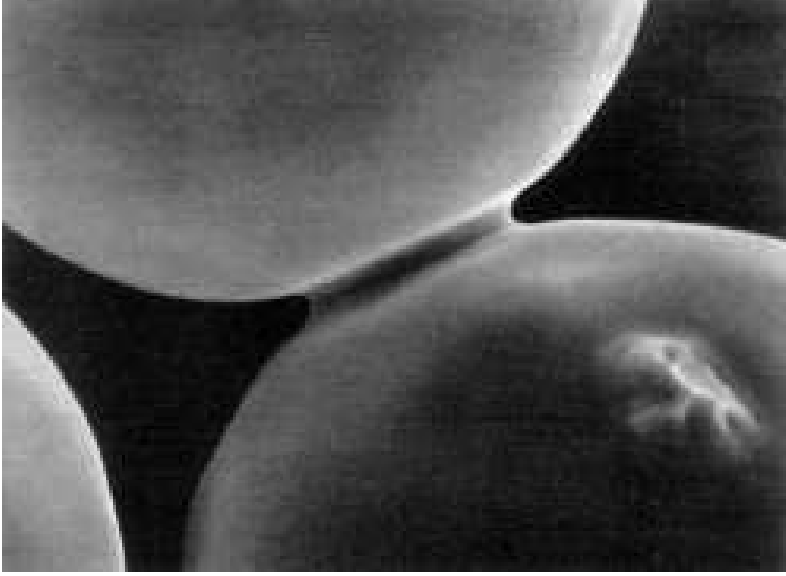
Sinterleme sırasında ısıtma ile birlikte partiküller arasında katı bağlar oluşur. Bağların oluşmasıyla meydana gelen tane büyümesi sonucunda tane sınırları ortadan kalkar ve sonuç olarak serbest yüzeyler indirgenir. Por hacmini azaltmak ise ısıtma süresini uzatarak mümkün olur. Ancak birçok sinterleme sisteminde boyutsal değişiklik istenmese de kompakt boyutunda çekilme meydana gelir. Bu durumda iki farklı endüstriyel sinterleme söz konusudur: Yoğunlaşmaya odaklanmış olanlar ve mukavemet kazandırmaya odaklanmış olanlar. Silisyum nitrid, alümina, semente karbürler, çelikler ve silisyum karbür gibi yapısal malzemeler oldukça yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek tam yoğunluklarına ulaşabilirler. Buna zıt bir durum kapasitörler, filtreler, pil elektrodları, ses emiciler gibi yapılar için söz konusudur. Bu yapılarda kullanılacak malzemeler yoğunlaşmanın en az olduğu biçimde sinterlenir.

Yoğunlaşma sırasında bağ oluşumu için gerekli sıcaklık malzemeye ve tane boyutuna bağlı olarak değişir. Malzemelerin mutlak sinterleme sıcaklıkları ile mutlak ergime sıcaklıkları arasında daima belirli bir oran vardır ve bu oran sinterleme sıcaklığının ergime sıcaklığına bölünmesi ile hesaplanır. Birçok malzeme için bu

oran 0,5 ile 0,8 arasındaki değerlerde değişir. Kimyasal kararlılığı yüksek olan malzemeler daha yüksek sinterleme sıcaklığına ihtiyaç duyar. Yüksek sıcaklıklarda, uzun bekleme sürelerinde ya da daha küçük boyutlarda taneler kullanıldığında bağlar daha hızlı oluşur ve yoğunlaşma belirgin biçimde ortaya çıkar. Sinterleme sıcaklığında azalma endüstriyel sinterleme proseslerinde de uygulandığı gibi kimyasal ilavelerin katkısıyla gerçekleştirilebilir [7].



Şekil 2.4. Sinterleme sırasında partiküller arası bağ oluşumunun iki küre modeliyle açıklanması [7]



Şekil 2.5. Sinterlemeye bağlı olarak oluşan boyun teşekkülüne ait SEM fotoğrafı [7]

2.3.3.2. Sıvı faz sinterlemesi

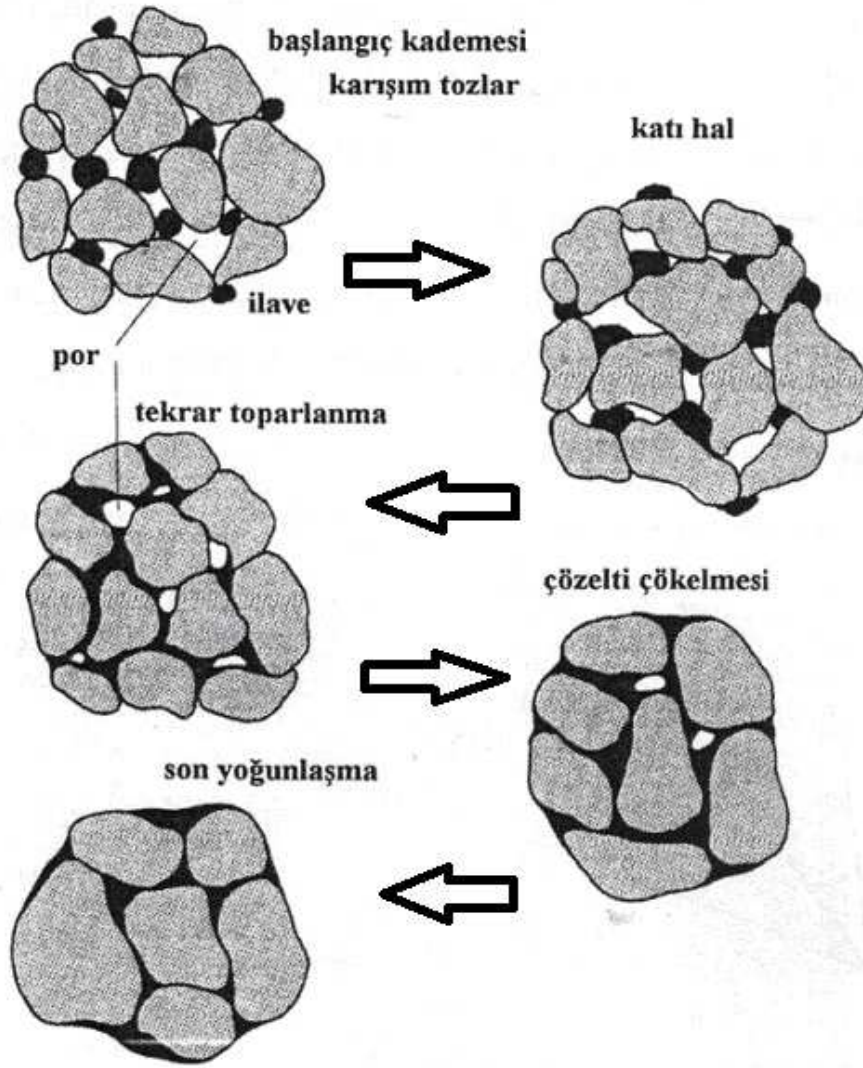
Teknik açıdan bakıldığında, hızlı sinterleme ve basınç gerektirmeden yoğunlaşmanın mümkün olması sebebiyle sıvı faz sinterlemesi oldukça tercih edilen bir sinterleme prosesidir. Oluşan sıvı faz, atomik difüzyonun gelişmesine elverişli olması nedeniyle sinterleme hızını genellikle artırır. Farklı birçok sıvı faz sinterleme biçiminin kullanımı, yaklaşık M.Ö. 4000 tarihine, porselen ve çömlek üretiminin oldukça yaygın biçimde bu yöntemle sinterlenmesine kadar uzanır. Modern sıvı faz sinterleme uygulamalarının gelişimi ile sementte karbürler, bronz yataklar ve manyetik alaşımlar 1920’lerde üretilebilmiş, 1930’larda volfram alaşımları üzerinde yoğunlaşan çalışmalar ile sıvı faz sinterlemesine dair önemli bir teorik temel oluşturulmuştur. Günümüzde porselen dişçilik malzemeleri, kesici takım uçları, otomotiv bağlantı elemanları ve refrakter seramikler gibi birçok malzeme bu teknik ile üretilmektedir.

Bu yöntemin kullanımı, bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar zayıf olan sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Sıvı fazın mevcudiyetinden kaynaklanan yüzey gerilimindeki artış sinterleme hızını belirlemede önemli rol oynar. Bu gibi durumlar için üç temel kavram; sıvı içerisindeki katı çözünlüğü, sıvının katı tanelerini

ıslatma yeteneği ve sıvı içerisindeki katı faz difüzyonudur. WC-Co sistemi incelendiğin de bu üç koşulun sağlandığı görüldü. Semente karbürler için en yaygın kullanılan bağlayıcı metal kobaltdır. Volfram karbürü iyi ıslatması ve çözebilmesi kobalt seçiminin başlıca nedenidir. Prosese ait önemli bir diğer karakteristik de düşük sıcaklıktır. Bu, sinterlenmesi çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilen hatta basınç uygulanması gerektiren malzemelerin, sisteme yapılacak modifikasyonlar ile oluşturulacak sıvı faz sayesinde düşük sıcaklıklarda ekonomik ve daha zahmetsiz olarak sinterlenebilmesini sağlamaktadır.

Birçok durumda sıvının katıyı ıslattığı ve katı çözünlüğünün mevcut olduğu bilinmektedir. Katıyı ıslatan sıvının meydana getirdiği kapiler kuvvetler, katı partiküllere ait ara yüzey alanlarını indirgeyerek poroziteyi azaltır. Başka bir deyişle sıvı fazın varlığının yüzey enerjisini indirgemesi yoğunlaşma için itici güç teşkil eder. Sıvılardaki difüzyon hızlarının daha fazla olması nedeniyle, katı hal sinterlemesine kıyasla daha hızlı bir bağlanma ve yoğunlaşma söz konusudur. Ancak sıvılaşmanın yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği durumlarda mikroyapıda kontrolsüz bir kabalaşma oluşabilmektedir. Sıvı faz sinterlemesi özellikle sinterleme sonucunda yoğunlaşma meydana gelen, W-Ni, WC-Co, Si₃N₄-Y₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, TiC-Ni ve Fe-Cu gibi sistemlerde oldukça geniş biçimde kullanılmaktadır. Katı ve sıvı çözünlüklerinin düşük olduğu, W-Cu gibi sistemlerde ise katı hal sinterlemesi daha iyi sonuçlar vermektedir.

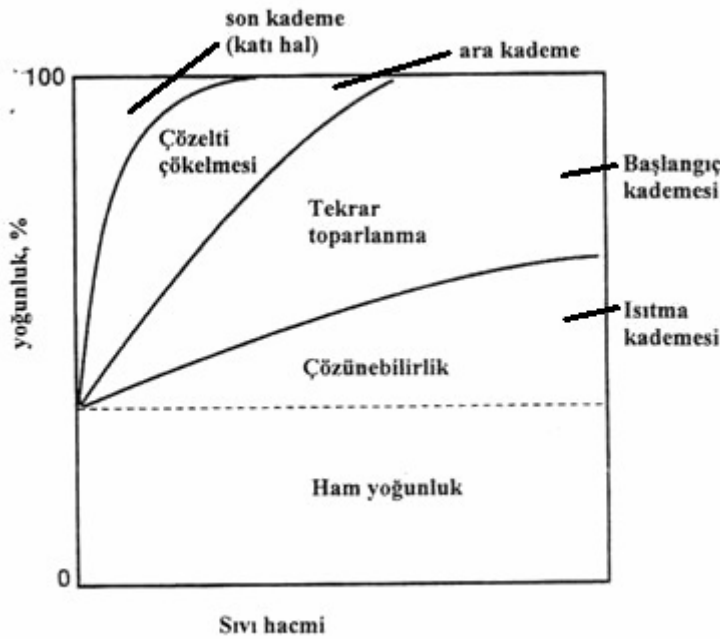
Sıvı faz sinterlemesinde, yüzey enerjisinin baskın olduğu durumlarda, sinterleme esnasında meydana gelen yoğunlaşma Şekil 2.6.'daki gibi meydana gelir. Başlangıçta karışım halindeki tozlar sıvının oluşacağı bir sıcaklığa ısıtılır. Isıtma sırasında, mikroyapıda mevcut olan kimyasal konsantrasyon gradyanının da etkisiyle, bir katı hal sinterlenmesi meydana gelir. Yine birçok sistemde katı faz difüzyonu, sıvının ilk oluştuğu ana kadar önemli miktarda yoğunlaşma meydana gelmesine neden olur.



Şekil 2.6. Sıvı faz sinterlemesinin kademelerine ait şematik diyagram [7]

Yoğunlaşmanın daha fazla olması bir sonraki adıma yani meydana gelen sıvı miktarına bağlıdır. Bağlayıcı metal sıvı faza geçtikten sonra, sıvı faz sinterlemesi ile yoğunlaşma üç temel kademe meydana gelir: (i) sıvı akışının başladığı ve partiküllerin tekrar düzenlendiği başlangıç kademesi, (ii) daha sık bir paketlenmeyi sağlayan çözelti çökmesinin gerçekleştiği ara kademe ve (iii) yoğunlaşma hızının katı faz sinterlemesi ile eşitlenerek nihai birleşimin meydana geldiği son kademe. Bu kademe anlayışı içinde sementte karbürlerde yoğunlaşma ilk iki kademe meydana gelmektedir. Sıvı miktarına bağlı olarak ortaya çıkan kademelerdeki bu değişim Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Kompaktlar ısıtma sırasında ham yoğunluklarından katı faz

difüzyonu ile yoğunlaşır, sıvı oluşumu ile yeniden düzenlenir ve son olarak tane büyümesine maruz kalır. Sıvı miktarının yüksek olması durumunda yeniden toparlanma esnasında tam yoğunluğa ulaşılabilir. Sıvı miktarının az olduğu durumlarda ise yoğunlaşma katı iskelet tarafından, sıvı içerisinde katı taşınımı ile gerçekleştirilir ve kalıntı porozite de katı faz difüzyonu ile ortadan kaldırılır. Bunun gerçekleşmediği bir durum sistemde hiç sıvının oluşmaması ve tüm yoğunlaşmanın katı faz sinterlemesiyle gerçekleşmesi halinde ortaya çıkar.

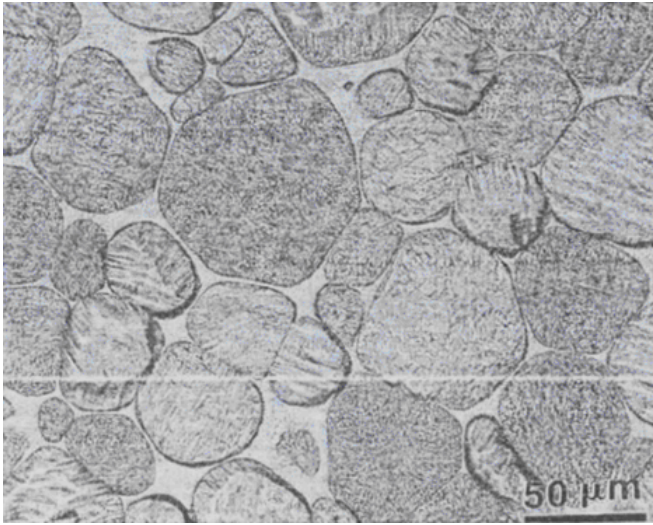


Şekil 2.7. Sıvı faz sinterlemesinde yoğunluk ile sıvı faz miktarı arasındaki ilişki [7]

Sıvı oluşumu ile beraber, katı partiküller üzerinde meydana gelen kapiler kuvvetlerin etkisiyle yoğunlaşma miktarında ani bir artış olur. Katı, sıvı içinde çözüldükçe tanelerde çekme meydana gelir ve hızlı bir biçimde, sıvının porları doldurmasına izin vererek daha yüksek bir yoğunluğa paketlenir. Islatma özelliği iyi olan sıvılar için katı-sıvı yüzey enerjisi, katı-buhar yüzey enerjisine göre daha düşüktür ve bu da düşük sistem enerjisi anlamına gelir. Tekrar düzenlenme sırasında taneler, kapiler etkiye karşılık olarak viskoz bir özellik gösterir. Porozitenin azalması da kompakt yapının viskozitesini arttıran unsurdur. Buna bağlı olarak yoğunlaşma hızında

belirgin ve ani bir düşüş meydana gelir. Diğer yandan, gerekli miktarda sıvı oluşması durumunda teorik yoğunluğa ulaşmak mümkündür.

Meydana gelen bu yeniden düzenlenme tek başına değildir ancak çok hızlı gelişmesi nedeniyle diğer olayları gölgede bırakır. Yeniden düzenlenme, meydana gelen yoğunlaşmayla birlikte yavaşladıkça çözünürlük ve difüzyon etkileri kendini göstermeye başlar. Bu ikinci kademe çözelti çökmesi olarak karşımıza çıkar. Herhangi bir tanenin etrafındaki sıvı içerisinde çözünebilmesi tane boyutuyla ters orantılıdır; küçük taneler büyük olanlardan daha yüksek bir enerjiye ve çözünürlüğe sahiptirler. Malzeme küçük tanelerden büyük tanelere difüzyon ile taşınır. Bu olayın sonucunda, küçük tanelerin harcanması ile ilerleyen bir tane büyümesi meydana gelir. Bununla beraber çözelti çökmesi tane büyümesinin yanında, büyüyen tanelerin düzgün biçimde yerleşmesi ise yoğunlaşmaya da neden olur. Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi tanelerin düzgün yerleşmesi ile daha fazla boş alan dolmuştur.



Şekil 2.8. Sıvı fazda sinterlenmiş bir volfram ağır alaşımına ait optik mikroskop görüntüsü [7]

Sıvı fazın miktarı difüzyon mesafesini ve gerekli tane yerleşim açısını belirler. Sinterleme ilerledikçe, yavaş olduğu için fark edilmeyen mekanizmalar baskın hale gelir. Son olarak katı yapının yoğunlaşması gerçekleşir ancak katı iskeletin rijit bir yapı olması nedeniyle oldukça yavaş oluşur. Genel olarak sıvı faz sinterlemesi ile

üretileen malzemelerin üretim proseslerinde kısa sinterleme süreleri tercih edilir, süre arttıkça malzeme özellikleri olumsuz etkilenir.

Sıvı faz sinterleme kademeleri sıvı akışının ve tekrar toparlanmanın meydana geldiği başlangıç kademesiyle başlar. Bu kademede kapiler kuvvetlerin etkisiyle ani bir yoğunlaşma gözlemlenir. Bunun hemen ardından porların yok olması gerçekleşir çünkü sistem, sıvı faz sinterlemesinin her kademesinde yoğunlaşma için itici kuvvet olan, toplam yüzey enerjisini düşürmeye çalışır. Maksimum yoğunlaşma; sıvı miktarı, partikül boyutu katının sıvı içerisinde çözünmesi, temas açısı gibi temel bazı etkenlere bağlıdır.

Tekrar toparlanma genel olarak katı partiküllerin serbestçe hareket etmesine izin veren viskoz sıvı akışına bağlıdır. Volfram karbür gibi katının sıvı içerisinde çözülmesi mümkün olan sistemlerde, üç kademe de çakışık biçimde gerçekleşir. Diğer yandan, sürecin herhangi bir anında yoğunlaşma kademelerinden biri diğerlerine göre çok daha baskın olduğundan diğerleri gözardı edilir. Tam yoğunlaşmanın meydana gelmesi ancak sıvı fazın kompakt içerisinde sürekli bir yapıya kavuşması ile mümkün olur ve bu da yaklaşık % 50-60 hacime denk gelir.

WC-Co sisteminin sinterlenmesinde en önemli olaylardan biri, daha sinterlemenin ilk kademesinde yüksek yoğunluğa ulaşılmasıdır. Yapıda belirgin bir çekme, henüz ötektik noktaya ulaşılmadan meydana gelir. WC-Co sisteminde, volfram karbürün kobalt içerisinde yüksek çözünürlüğüne rağmen yoğunlaşmanın büyük bölümü sıvının ilk oluştuğu andan daha önce meydana gelmektedir, öyle ki yapılan çalışmalarda ağılıkça % 8 Co içeren bir sistemde tam yoğunluğa sıvı oluşmadan ulaşmanın mümkün olduğu görülmüştür.

Sıvı faz sinterlemesinin ikinci kademesinde yeniden toparlanma sona erer ve çözelti çökmesi prosesi baskın hale gelir. Yüksek yoğunluğun ilk kademede elde edildiği WC-Co sistemi için, çözelti/çökme mekanizmasının düşük kobalt ilavelerinde daha etkin olacağı düşünülebilir ancak düşük kobalt miktarı yeniden toparlanmadan sonra meydana gelen boşlukları doldurmak için yeterli olmayacaktır. Ara kademede yoğunlaşma tanelerin şekilsel olarak düzenli yerleşmelerine de önemli ölçüde

bağlıdır. Bunun anlamı, tanelerin birbirlerine temas ettikleri bölgelerde düzleşme meydana gelmesi, küçük tanelerin çözünmesi ve tane sınırı hareketine bağlı olarak birleşme gerçekleşmesidir.

Porların kapanması ara kademede meydana gelen bir diğer olaydır. Tane boyutu arttıkça porların miktarı ve boyutu azalır. Ara kademenin sonlarında ise porlar ya ortadan kalkmış yada yapıda hapsolmuş gazlar tarafından dengede tutulmuştur. Buna ilave olarak taneler rijit bir iskelet oluşturarak yoğunlaşmayı geciktirir. WC-Co sert metalleri için, WC taneleri rijit bir yapı oluştursun yada oluşturmasın bu durum için farklı yaklaşımlar mevcuttur. Bir görüş, karbür tanelerinin sinterleme öncesinde ve sırasında sürekli bir iskelet halinde olduğunu savunurken, bir başka görüş ise kısa sinterleme sürelerinde kobalt filmlerinin karbür taneleri arasında yer alarak çekilmeyi de hesaba katmıştır. Diğer yandan uzun beklemelemlerde rijit ağ yapısı oluşmaktadır.

Sıvı faz sinterlemesinin son kademesi çözelti-çökeltme prosesinin devamı niteliğindedir ve ara kademe esnasında da aktif haldedir. Birçok WC-Co sert metal uygulamasında tam yoğunluğa sıvı faz oluşumunun son kademesinden önce ulaşılır ve bekleme süresinin arttırılması yoğunlaşmayı arttırmaz. Özellikle son kademede mikroyapısal değişiklikler pratik öneme sahiptir. Bunların önde gelenleri tane boyutu ile boyut dağılımı, tane şekli ve bağlayıcı fazın dağılımıdır. Son kademede gözlenen mikroyapısal değişiklikler aşınma direnci, mukavemet, kırılma tokluğu, manyetik özellikler ve tokluk gibi özellikleri etkiler. Son kademede ulaşılan maksimum yoğunluk değeri, por karakteristiğine malzeme içersinde porlara hapsolmuş gazın varlığına önemli ölçüde bağlıdır. Buna ilaveten oluşan iskelet yapısı, kompakta rijitlik kazandırırken porların kaybolmasında da rol oynar. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki porozite, % 90 teorik yoğunluğa ulaşıldığında izole hale gelir. Eğer hapsolan gaz çözülebilir değilse porlar, yüzey enerjisi ile porlar içersindeki fazla basınç dengeye ulaşana kadar büzülür. Bu olay % 0,2'lik bir porozite ile sonuçlanır. Pratikte vakum altında yapılan sinterleme tercih edilmekte ve bu sayede yoğunlaşma malzeme içersine hapsolan gazdan etkilenmemektedir.

Sıvı faz sinterlemesinde mikroyapıda meydana gelen kabalaşma, yoğunlaşma ile paralel olarak gerçekleşir. Son kademede kabalaşma olayı baskındır. İtici kuvvet

yüzeysel enerjisinin indirgenmesidir. Tane büyümesi sırasında küçük taneler tercihli olarak çözünür ve büyük taneler üzerine çöker. WC-Co alaşımının büyüme karakteristiği, arayüzey reaksiyonlarının kontrol ettiği bir çözelti ve çökeltme prosesidir. Sinterleme periyodundaki bir artış, ortalama tane boyutunda ve taneler arasındaki ortalama bölünmede bir artışa neden olur. Tane boyut dağılımını etkileyen diğer faktörler öğütme parametreleri ve başlangıç karbür tozlarının boyutlarıdır. Boyut dağılımı süreksiz tane büyümesi olduğunda genişler. Kaba karbür taneleri ani tane kabalaşması için tohum teşkil eder. Sonuç olarak sinterlenmiş alaşımlarda, safsızlıkların ve stokiometrik olarak dengede olmayan tanelerin, ani bölgesel tane kabalaşmasına potansiyel teşkil etmeleridir [7].

2.3.3.3. Basınç yardımı ile sinterleme

Yoğunlaşma ve düzgün geometri sinterlenen bir malzemede işlem bittikten sonra beklenen özelliklerdir. Amaç, partiküllerin bir araya gelip sağlam bir yapıya kavuşmalarından sonra kütle kaybını azaltmaktır. Yüksek özellikli malzemelerin üretiminde, özellikle kuvvetli bileşik ve alaşımların sinterlenmelerinde sinterleme esnasında gerilim uygulamak gerekir. Bu olay kaba taneli yapılar, düşük sinterleme sıcaklıkları ve kompozit malzemeler için kısmen doğrudur. Eğer kompakt kütlesi şekillendirme kademesinde iyi hesaplanıp ayarlanırsa ve sinterleme sonucunda tam yoğunluğa ulaşırsa, son boyutlar ve istenen özellikler beklendiği gibi olur.

Küçük tane boyutuna sahip tozlar, dışarıdan basınç uygulanmasına gerek kalmadan sinterleme sonucunda yoğunlaşmaya elverişlidir. Özellikle sıvı faz sinterlemesi uygulamalarında kaba tozlar dahi yüksek sinterleme yoğunlukları verir. Diğer yandan katı hal sinterlemesinde porozitenin ortadan kaldırılması bir sorundur. Sinterleme süresinin fazla olduğu uygulamalarda porlar kararlı hale gelir ve özellikle içlerinde gaz kalmış ise difüzyon ile yok edilmeleri çok zor olur. Sinterleme kuvveti porozite ortadan kaldırıldıktan sonra sıfıra iner ve kompozit malzemeler için yardımcı faz yoğunlaşmaya engel teşkil eder. Tam yoğunluğa ulaşmayı engelleyici bu durum sinterlenen kompakta basınç uygulanarak ortadan kaldırılabilir. Uygulanan basınç sinterleme ile ilgili bazı sorunlara da çözüm getirir; kaba tanelerin kullanımı,

düşük sıcaklıkta sinterleme ve düşük sinterleme süreleri ile yüksek yoğunlukta malzeme üretimi mümkün olur. Özetle basınç yardımı ile sinterleme yüksek performans beklenen sistemlerin sinterlenmesinde kullanılan bir yöntemdir [7].

BÖLÜM 3. WC-Co HURDALARININ GERİ DÖNÜŞÜMÜ

3.1. Semente Karbürlerin Geri Dönüşümü

Ekonomik nedenlerden dolayı semente karbür hurdalarının geri dönüşümü çok popülerdir. Şekil 3.1 de semente karbürün üretimi için gereken hammaddelerin verileri bulunmaktadır. Kaynaklar şu an bilinen rezervlerin oranını ve yıllık tüketimini belirtmektedir ve bunların zamanla değişimini göstermektedir. Şekilde volfram rezervinin bağlayıcı kobaltdan daha az olduğu belirtilmektedir. Bu gibi durumlar altında, semente karbürün geri dönüşümü stratejik ve ekonomik bakımdan oldukça gereklidir. Semente karbür hurdalarının birkaç işe yarar tipi vardır. Bunlar;

- Sert hurdalar: eskimiş veya ıskartaya çıkmış uçlar
- Yumuşak hurdalar
- Öğütme çamurları
- Toz toplama partikülleri
- Yer süprüntüleri

Yumuşak parçalar genellikle doğrudan doğruya karbür parçaları olarak geri dönüştürülür ve bu yüzden piyasa için uygun değildir.

Semente karbürler için 3 büyük geri dönüşüm prosesi vardır;

- Soğuk akım prosesi
- Çinko prosesi
- Kimyasal proses

METAL	Statik Kaynak Ömrü			Yıllık Tüketim	Bölgesel Dağılım
	10^2	10^3	10^4 Yıl		
W	50 - 130			42	48% Çin
Mo	80 - 105			105	46% USA
Ti	> 10^4			30	
Ta	57			1.5	64% Zaire
Nb	> 10^3			8	72% Brazilya
V	10^3			10	76% G. Afrika
Co	120			30	46% Zaire
Ni	65 - 105			930	45% Okyanusya

Semente Karbür İçin Hammaddeler

Şekil 3.1. Çeşitli semente karbür hammaddelerinin verileri [13]

Halihazırda, yaklaşık olarak dünyanın volfram üretiminin %65 i semente karbürler olarak üretilir. Bu materyalin üretiminde fiziksel prosesten ziyade ekonomik nedenlerden dolayı kimyasal proses tercih edilmektedir, volframın geri dönüşümü maksimum kimyasal proses ile elde edilir.

Geri dönüşümden önce hurdalar sınıflandırılmaktadır. Semente karbür hurdaları aşağıdaki kompozisyona göre sınıflandırılır.

TiC 0-20 wt %

(Ta, Nb)C 0-22 wt %

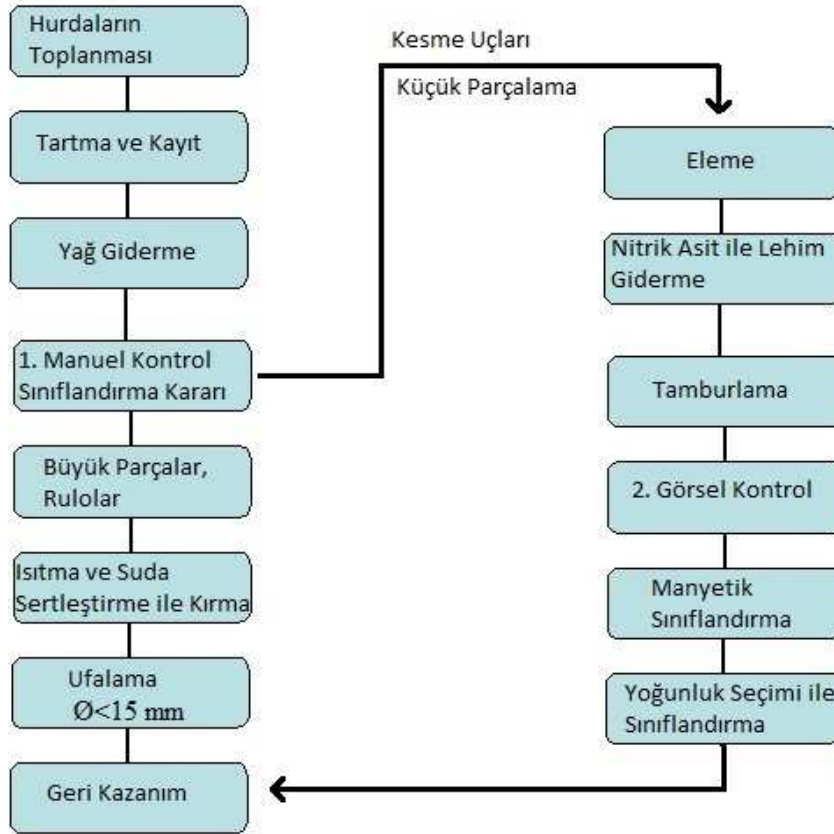
Co 3-15 wt %

WC Geri kalan

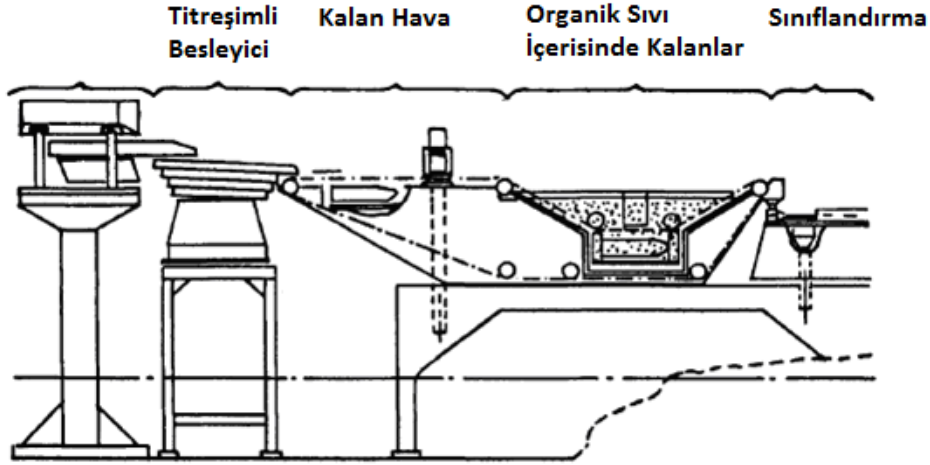
Sınıflandırma yapılmadan önce otomatik makineler ile yoğunluk ayırımı yapılması hurdaları ayırmada önemlidir. Burada;

- Yağdan ve kirden temizlemek
- Hurdaların elenmesi eşit boyut da olan parçaları sınıflamak için
- Lehimlerin ayrılması ve hurdalarda bulunan tabakaların ayrılması
- (<15 mm çinko prosesi için) yüksek verime ulaşmak amacı ile öğütme ile boyut indirgenmesi

Şekil 3.2 de semente karbür hurdalarını hazırlamak için akış şeması verilmektedir. Şekil 3.3 de semente karbür hurdalarının yoğunluk sınıflaması için örnekleme verilmiştir [13].



Şekil 3.2. Semente karbür hurda hazırlanması akış şeması [13]



Şekil 3.3. Yoğunluğa göre semente karbür hurdasının sınıflandırma şeması [11]

3.2. Geri Dönüşüm Yöntemleri

3.2.1. Soğuk akım prosesi

Ezilmiş hammadde (-6 mesh) yanma odası içine beslenir ve 1. sınıflandırıcı içindeki vakum tarafından çekilir. Tam şarj; yüksek basınç içinde basınçlandırılmış ve ölçtürülmüştür hem de hava sistemiyle kurutulmuş ve yanma odasına venturi üzerinden hızlandırılmıştır. Fragmentler (kırık parçalar), semente karbürün sabit bir hedefe karşı MACH 2 (1 MACH = 340m/sn) hızında etkilendirilir. Hava, partiküllerin olası oksidasyonunu düşüren adyabatik soğutmanın üretildiği bir venturiden ayrılarak yayılır. Yanmadan sonra, tozlar boyutuna göre birincil sınıflandırıcı, ikincil sınıflandırıcı veya toz toplayıcıya taşınır. Büyük boyutlu partiküller yanma odasına geri gönderilir ve proses tekrarlatılır.

Bu prosesin önemli sınırlamalarından biri yüksek kobalt içerikli semente karbürlerin yüksek sertlik (tokluk) nedeniyle işlenemez olmasıdır. Diğer bir sınırlama, yanma odası yüzeyinin elementleri ve oksijen tarafından kirletilmesidir (safsızlaştırılmasıdır). Oksijen kirletmesi hidrojen sinterleme tarafından ortadan

kaldırılabilir fakat bu, karbon eksikliği problemlerini verme eğilimindedir. Bu prosesin geri dönüşüm verimi %90-92'dir ve 1,5 - 2,00 µm inceliğinde partiküller üretilir [13].

3.2.2. Çinko prosesi

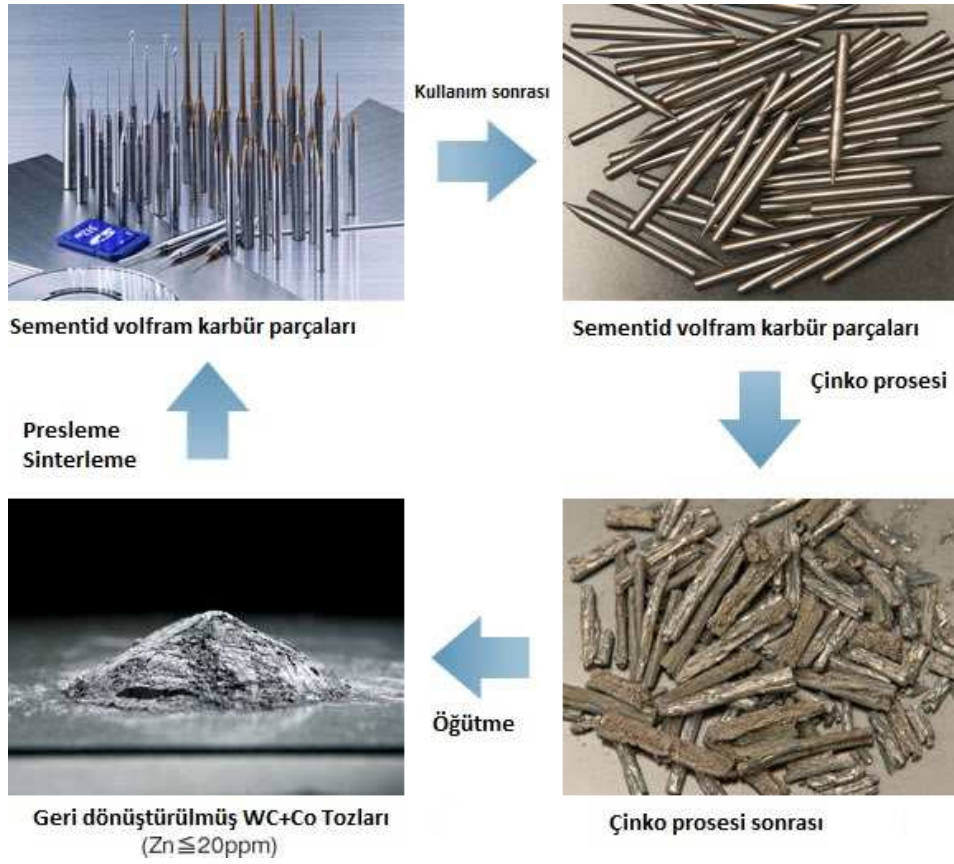
Çinko Prosesi, semente karbürün bütünlüğünü (sağlamlığını) bozan ve erimiş çinko kobaltlı bir alaşım sistemi oluşturması kuralına dayandırılmaktadır. İntermetalik bileşik $CoZn_{13}$ hurdanın genişletilmesinden sorumludur. Birleşme (eritme) 900° C 'de argon altında gerçekleştirilir ve daha sonra çinko 7 kPa'dan daha düşük bir basınçta destile edilir. Ürün sonra istenilen tane boyutuna öğütülür. Bu proses, Toz Alaşımlar Ltd'ne ait geçmiş bir patentin ipucuna sahip Barnard tarafından icat edilmiştir [13].

Kohse Kitakyushu tesisi çinko prosesi ile bağlayıcı metalleri çözerek Zn'yu yüksek ısıda buharlaştırır. Buharlaştırma işleminden sonra bağlayıcı Co volfram üzerinde birikir, bu katı parçaların öğütülmesi ile elde edilen toz alaşım saf tozların içinde üretime gönderilir [14].

WC-Co hurdalar, erimiş çinko banyosuna daldırılığında; erimiş çinko, WC partikülleri arasına nüfuz etmeye başlar ve WC partikülleri arasındaki Co filmi (bağlayıcı) çözünür. Co filminin çözünmesi WC partiküllerinin ayrışmasına ve serbest partiküllerin erimiş Zn-Co alaşımında yüzmesine sebep olur. Çinko yüksek buhar basıncına sahip olduğundan WC partiküllerini ayırdıktan sonra, çinko vakum şartlarında kolayca giderilir. Çinko vakum altında buharlaşırken, Co içeriği kademeli olarak artar ve Co metali WC yüzeyinde çöker. Çinko tamamıyla buharlaştığında, tüm Co WC partikül yüzeyinde çöker ve sonucunda WC-Co tozları oluşur, bu tozlar sinterlemeden önceki orijinal tozlarla aynı kimyasal yapıya sahiptir [15].

Yamaguchi ve Okada çinko ile işlenmiş semente karbürün kırılabilirliğinin, mikro yapıya bağlı olduğunu öne sürmektedir. İri taneli WC'li semente karbürler ve

yüksek kobalt içerikli semente karbürler düzenli katmanlı yapı vermemektedir. Yüksek miktardaki erimiş çinko ve yüksek sıcaklıklar bu tür mikro yapıların oluşumu için elverişli değildir. Ancak ısıtma zamanı reaksiyon katman yapısını ve katmanlar arası aralığı etkilememektedir. Bu soğutma sırasında katmanlı yapılar düzenli iken, Zn işlenmemiş kütlelerinin genişlemesinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.



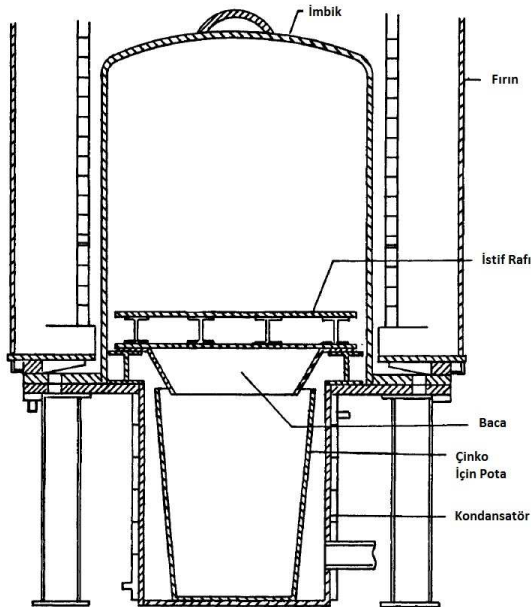
Şekil 3.4. Çinko prosesi akım şeması [14]

Çinko prosesi genellikle yığın halinde işletilmektedir. Grafit potalar 14-22 kg semente karbür ve karbürün 1-1,3 katı ağırlındaki çinko ile yüklenir. Yeterli çinko giderme işlemi en az 5 saat süreyle basınç altına gerçekleştirilir. Ürünlerden çinko destilasyonu toplamda yaklaşık 15 saat gerektirmektedir. Şekil 3.5 hangi prosesin gerçekleştirileceği şematik diyagramdır.

Prosesin sınırlamaları;

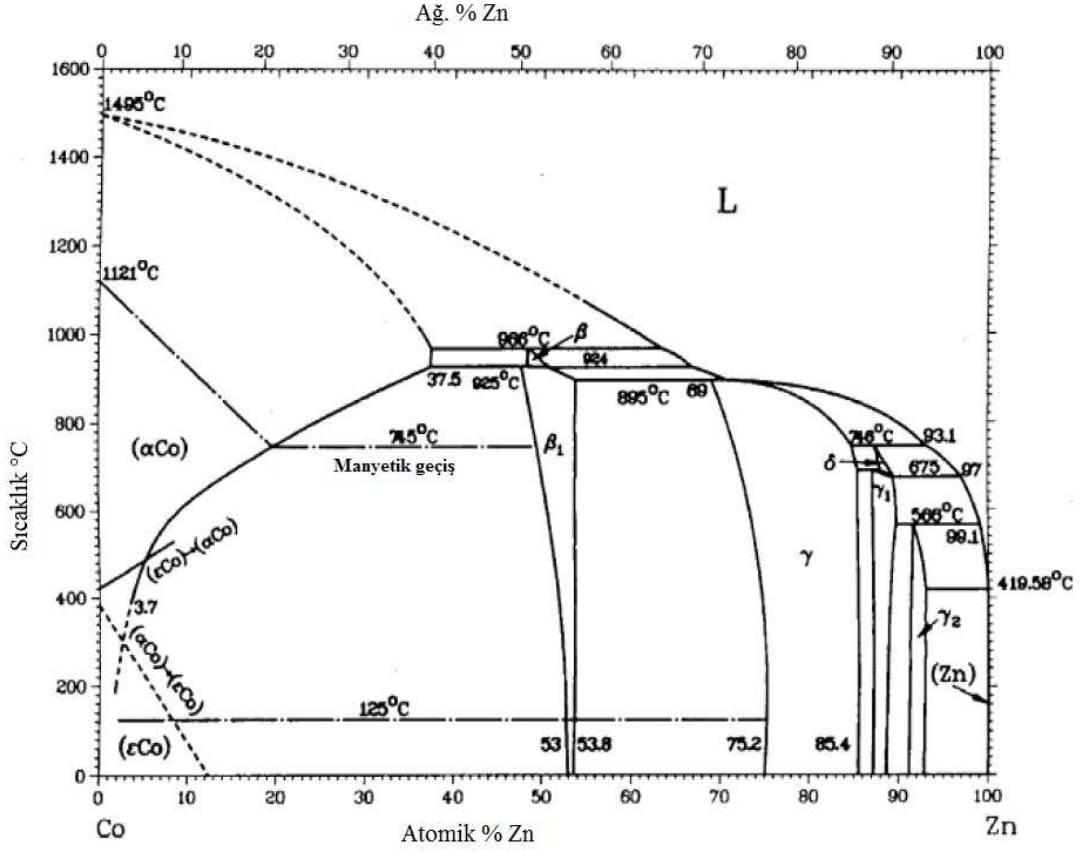
- Büyük parçalı smente karbürler bir den fazla işlem görmelidir.
- Yeterli çinko giderimi iki destilasyon gerektirebilir.
- Prosesin hiçbir arındırıcı etkisi yoktur.
- Geri kazanılmış toz içinde arta kalacak çinko herhangi uçucu olmayan çökelti (safsızlık) içerdiğinden dolayı proses saf çinko gerektirmektedir.
- Proses saf WC-Co cinsleri için uygundur.
- Safsızlığın aşamalı artarak zenginleştirilmesi prosesin tekrar tekrar kullanılmasının sonucudur.
- Problemler alüminyum oksit gibi değiştirilmiş bağlayıcılar ve kaplamalar içeren sınıflarla ortaya çıkar.

Bu prosesin geri kazanımı soğuk akım prosesinden daha iyidir ve yaklaşık %97-98'dir. Amerika da karbür endüstrisinde yaklaşık %8-12 işlenmiş çinko malzemeleri kullanılır, Avrupa da bu oran daha düşük ve Japonya da %2 den daha azdır [13].



Şekil 3.5. Çinko prosesinin şematik diyagramı [13]

Şekil 3.6 da Co-Zn ikili denge diyagramı verilmiştir. Diyagramdan görüleceği üzere kobalt çinko içerisinde birden fazla faz yapısında çözünmekte ve katı eriyikler oluşturmaktadır.



Şekil 3.6. Co-Zn ikili faz diyagramı [16]

3.2.3. Kimyasal proses

Geri dönüşümde bir veya daha fazla bileşimi kimyasal olarak değiştirilmiş çeşitli kimyasal prosesler vardır. Kobalt bağlayıcının ayrıştırılmasında en basit yöntem liç basamağıdır. Genellikle bu proses öğütme (frezeleme) işlemi ile birlikte yapılır. Aronsson ve Pastor akış şemalarının gösterildiği çeşitli proseslerden mükemmel bir derleme yapmıştır.

Bu prosesler;

- Bağlayıcı liç prosesi (Şekil 3.7.)
- Nitrat prosesi (Şekil 3.8.)
- Erimiş bir alkali ortamda oksidasyon (Şekil 3.9.)
- Sodyum hipoklorit prosesi (Şekil 3.10.)

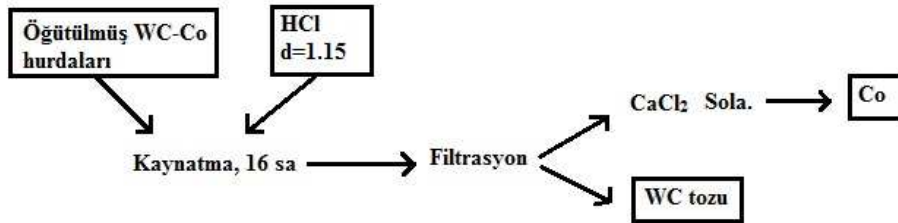
Kobayashi semente karbür hurdasının geri dönüşümünün basit bir yüksek sıcaklık prosesini, hurdanın 1800-2000°C de aralığında bir karbon monoksit atmosferinde işlem gördüğü şeklinde açıklamaktadır. İşlemden sonra malzeme öğütülmekte ve iri bir şekilde fakat toz geri kazanılmaktadır. Aşınma parçası uygulamaları için ürün normal olarak kısıtlanmasına rağmen, hurda kobalt ile %20 ye kadar bu yöntemle geri dönüştürülebilir. Isıl işlem sonrası, bazı parçaların boyut kontrolü değişken kırma ve öğütme şartları tarafından mümkünleştirilir. Tablo 3.1 geri dönüştürülmüş tozun parça boyutu ve birleşim değişikliklerini, yüksek sıcaklık prosesi ve çinko prosesi ile karşılaştırarak göstermektedir. Bu iki tozun karbon içeriğinin yaklaşık olarak aynı olduğu görülebilir, fakat çinko prosesi kısmen daha büyük dekarbürüzyona neden olur. Çinko prosesi ile karşılaştırıldığı zaman tozda Fe, SiO₂ ve oksijen gibi safsızlıklar daha yüksektir. Çinko prosesinde biraz daha büyük partikül boyutu ortaya çıkmasına rağmen, HT prosesinde kullanılmış hurdadan 1 µm boyutlu WC tozları elde edilmiştir.

Belirli bir durumda kimyasal proseslerin her birini kendine özgü avantajlar grubuna sahiptir fakat önceden belirlenen daha doğru metotlarla karşılaştırıldığında artan maliyetlere maruz kalmak, azalan verim (her zaman değil) ve artan çevre problemleri gibi sorunlar vardır. Kimyasal proseslerde bütün yabancı maddeler (safsızlıklar) daha düşük seviyelere düşürülür. Proses seçim ekonomisi doğal olarak sistemin karmaşıklığına bağlıdır. Örneğin, çinko işlenmiş malzemelerin maliyet tasarrufu, sisteme volfram, kobalt ve tantal değeri eklendiği zaman yüksektir. Hurdaları tasnif etme maliyeti önemli şekilde arttığında çinko prosesinin avantajı kaybolmaktadır. Son ürünün kalite kontrolü ve sınıflandırılmasının geliştirilmesi için eklerden kaplamanın kaldırılması buna örnek olabilir.

Tablo 3.1. HT prosesi ve çinko prosesindeki geri dönüştürülmüş tozun parça boyutu ve birleşim değişikliklerinin karşılaştırılması [13]

Parça	FSSS Partikül Boyutu μm	Kimyasal İçerik %						
		Toplam C	Co	Fe	O ₂	Si (ppm)	Ca	S
Parçalar HT-Pro. Çinko P.	---	5.41	15.75	---	---	---	---	---
	1.01	5.43	15.71	0.13	0.47	46	9	4
	1.51	5.48	15.01	0.09	0.28	10	14	1
Parçalar HT-Pro. Çinko P.	---	5.89	5.18	0.05	---	---	---	---
	1.02	5.90	5.20	0.08	0.33	58	15	2
	1.30	5.85	5.15	0.04	0.27	10	9	2
Parçalar HT-Pro. Çinko P.	---	5.65	10.02	0.07	---	---	---	---
	1.00	5.65	9.58	0.09	0.39	86	6	2
	1.07	5.63	9.45	0.03	0.34	21	7	2
*Parçalar HT-Pro. Çinko P.	---	6.16	6.79	0.14	---	---	---	---
	0.87	6.20	6.93	0.20	0.48	75	10	2
	1.10	6.15	7.00	0.10	0.34	10	13	2

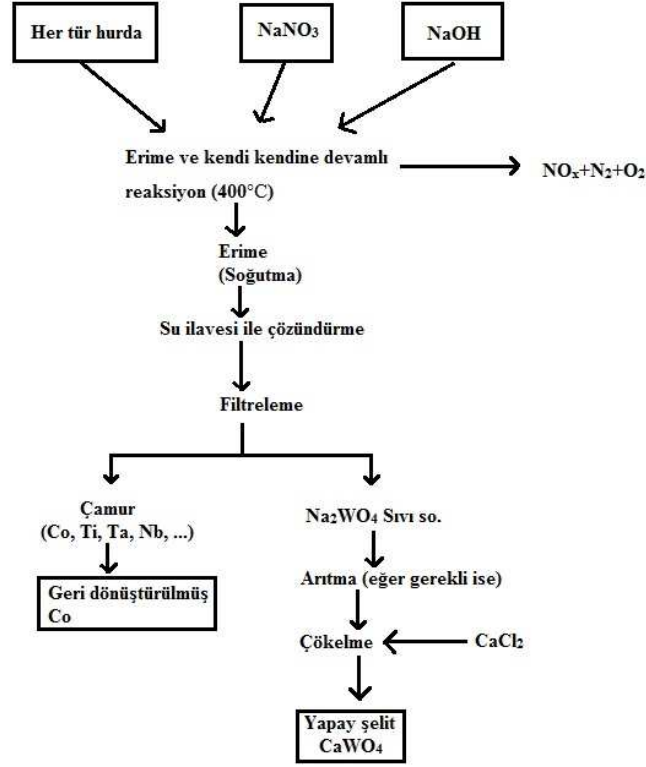
*İçerik %2.83 TiC ve %4.86 TaC



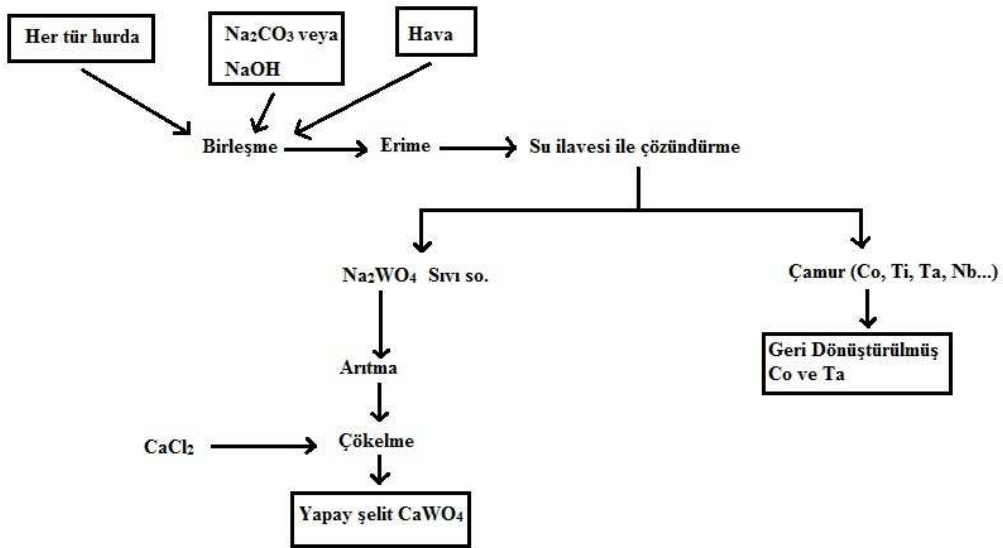
Şekil 3.7. Bağlayıcı liç prosesi [13]

Sementid karbür hurdalarından kobalt tozlarının geri dönüşümü nitrik asit liç işlemi ile gerçekleştirilebilir. Bu işlem sonucunda nano boyutlu küresel saf kobalt tozları ultrasonik spray piroliz (USP) işlemi ile elde edilmiştir. Liç'in

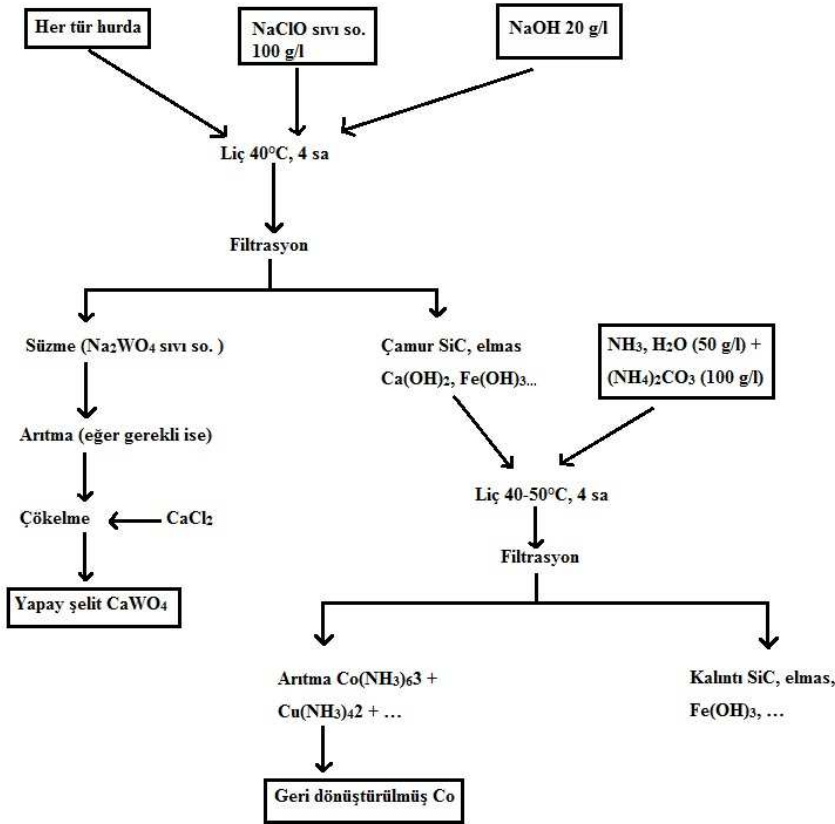
optimizasyonu ve kobalt tozlarının USP tarafından hazırlanması, çevre dostu ve ekonomik süreç çerçevesinde yürütülmektedir [17].



Şekil 3.8. Nitrat prosesi [13]



Şekil 3.9. Erimiş alkali ortamda oksidasyon [13]



Şekil 3.10. Sodyum hipoklorit prosesi [13]

TiN ve Tİ(C,N) kaplı WC-Co sementid karbürler setlik derecesi için yüksek kobalt içeren çinko prosesi tarafından geri kazanılır. Hurdanın durumunun aksine doğrudan metotlarla geri kazandırılır, kimyasal proses yoluyla hurdanın proses döngüsü cevher konsantrasyonuna yakındır.(yapay şelit Ca(NO4))

Çeşitli işlem aşamalarında sementid karpür üretiminde karşılaşılan safsızlıkların detayları önceki bölümlerde yeterince vurgulanmıştır. Bunların hepsi eşit olarak toz geri kazanımında önemlidir. Ek çalışma safsızlık grupları ile birlikte mevcut olduğunda, rollerinin anlaşılması için gereklidir.Araştırmalar, safsızlıkların ortadan kaldırılması dolayısıyla sementid karpürün belirli aşamalarında tekrarlanmış geri dönüşümü gerekmektedir ve bu durumun onun son özellikleri üzerine de etkisi vardır. HIP gibi konsolidasyon proseslerinin daha çok

kullanımının ve basınç sinterlemenin, tozların nitelikleri için gerekli olacağı belirtilmektedir [13].

3.3. WC-Co hurdalarının geri dönüşümüyle ilgili örnek çalışmalar

Sasai ve arkadaşları [18] çeşitli WC-Co kesici takımlarından hidrotermal oksidasyon işlemi ile geri dönüşüm prosesi geliştirmişlerdir hurdalar poliflorakarbon astarlı bir yüksek basınç kabında nitrik asitle işleme sokmuşlar ilave olarak florik asidin katkılı ve katkısız çalışmalarını yapmışlardır sonuç olarak bütün numunelerde hidrotermal oksidasyon işlemi ile saf WO_3 geri kazanmışlardır. Hidrotermal oksitleme metalik WC-Co hurdalarından W ve Co kazanmada uygun bir metot olduğunu bulmuşlardır.

Gao ve arkadaşları [19] WC-Co hurdalarından WC ve Co'ın nitrik asit kullanarak bir hidrotermal oksidasyon tekniğini ortaya koymuşlardır. Hurdalar 110-200 °C sıcaklık aralıklarında ve 6-240 saat sürelerde nitrik asit çözeltisinde hidrotermal olarak işleme tabi tutulmuş ve Co asidik çözeltiye liç ile alınmıştır WC ise çözünmez format da WC_3 -hidrat formunda okside olmuş ve filtrasyonla ayrıştırılmıştır.

Kojima ve arkadaşları [20] WC-Co hurdasından bağlayıcı kobalt fazının hidrotermal ekstraksiyon prosesini ortaya koymuşlardır. Bu proseste hurdalar 110 °C nin üzerinde hidroklorik asitle işleme tabi tutulmuş ve bağlayıcı Co fazı çözündürülmüştür. Hidrotermal işlem sonrası çok gevrek halde olan WC öğütülmüş ve orjinal WC partiküllerine benzer partiküller elde edilmiştir.

Abadi ve Sarraf-Mamoory [21] Semente WC hurdalarını selektif elektrolitik proses ile çözündürerek bileşenlerin geri kazanımını incelemiştir. Liner polarizasyon eğrileri çizerek elektrolit, katkı maddeleri, akım yoğunluğu, zaman ve sıcaklık gibi farklı parametreleri incelemişler ve semente karbürlerden elektroliz ile bileşenlerin kazanım koşullarını araştırmışlardır.

Nakamura ve Tagusari [22] Kalay aşılama metodu adında bir geri dönüşüm prosesi ortaya koymuşlardır. Bu prosede Co ve Sn arasında ısı ile işlemle reaksiyon gerçekleşmekte ve gevrek bir Co-Sn intermetalik bileşiği oluşmaktadır, daha sonra bu bileşik asit ile temizleme fiziksel öğütme ve toz haline getirme işlemlerine tutulur sementte karbür hurdalar 1323 °K de bulunan ergimiş Sn banyosuna bırakıldığında gevrek Co-Sn intermetalik bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir böylece sementte karbürlerdeki Co fazı bu bileşiklere transfer olmaktadır, Sn sementte karbürlere pentre olmakta (içine nüfus etmekte) daha sonra HCl çözeltisi ile bu kısım çözümlenmektedir, bu sayede WC tozları elde edilmektedir.

Nakamura ve arkadaşları [23] da sementte karbür hurdaların geri dönüşüm proselerinin geliştirilmesi üzerine çalışmışlardır ilk önce kalay aşılama metodu ile gevrek alaşım elde edilmiş daha sonra fiziksel parçalama ile WC tozları üretilmiştir. Geri dönüştürülmüş WC tozları yüzey oksidasyonuna maruz kaldığında 1073 °K de hidrojen atmosferinde redüksiyon işlemine tabi tutulmasına gerek olduğunu belirtmişlerdir.

Kim ve arkadaşları [24] WC-Co sert metal çamurunu kral suyu işlemine tabi tutulduğu bir hidrometalurjik proses geliştirmişlerdir. Bu prosede eş zamanlı olarak kobaltı çözümlerden ekstrakte ederken, tungstik asidi de artık olarak tek aşamada oluşturabilmişlerdir.

Sasai ve arkadaşları [25] WC-Co' ı kuru ve yaş proseslerde geri dönüştürmüşlerdir. Kuru prosede WC-Co uçları 900 °C hava ortamında oksitlendirmişlerdir ve böylece WO₃ ve Co₃O₄ karışımlarını elde etmişlerdir. Oksitlenen numuneyi bir miktar grafit tozu ile bilyalı değirmende öğütmişler ve daha sonra H₂ ortamında sıcaklığı 800 °C ye düşürerek WC ve Co tozlarını elde etmişlerdir. Yaş prosede ise WC-Co hurdalarını konsantre HCl sulu çözeltisine koymuşlar ve 100 °C de 48 saat bekletmişlerdir. Co metali asidik sulu çözeltiye Co kationları olarak tamamıyla ekstrakte edilmiş ve WC ise gözenekli yapıda katı olarak kalmıştır.

Renee ve arkadaşları [26] Sert metal hurdalarını yükseltgenme ve indirgenme tekniği ile direk geri dönüşüm prosesini ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Hurdayı tüp fırında oksitledikten sonra bilyalı değirmende grafit tozu ile öğütmüşlerdir. CoWO_4 ve WO_3 ' karbonla indirgenme mekanizması 850-1020 °C aralığında N_2 akışında yapılmış, indirgeme sonunda %30 kütle kaybı gözlenmiş.

Kojima ve arkadaşları [27] WC-Co hidrotermal yöntem ile geri dönüşümü üzerine çalışmışlardır. Hurdaları 110 °C nin üstünde hidroklorik asitte hidrotermal olarak muamele etmişlerdir ve Co bağlayıcısı etkili olarak ekstrakte edilmiştir. İşlemden sonar WC gevrek hale gelmiştir ve bilyalı değirmende toz haline getirilmiş.

Gao ve arkadaşları [28] Bu çalışmada WC-Co' ın iyileştirilmesi için asidik sulu çözelti kullanarak yapılan bir hidrotermal proses önermişlerdir. Hurdaların HCl, FeCl_3 ve FeCl_3+HCl sulu çözeltisinde 80 ila 200 °C sıcaklık aralığında ve 24 ila 120 saat süresince hidrotermal olarak işlemişlerdir. Tercihli olarak Co'ı liç yöntemi ile gidermişlerdir ve WC katı atıklarını filtrasyonla ayırtmışlardır ardından WC iri parçalarını bilyalı değirmende öğüterek WC tozları elde etmişlerdir.

Sampath ve Sudarsham [29] WC-Co hurdalarından elektro kimyasal olarak Co'ı çekmişlerdir. Kobalt katot da volfram oksit ve tungstik asit de %90 geri kazanım ile anot da toplanmıştır.

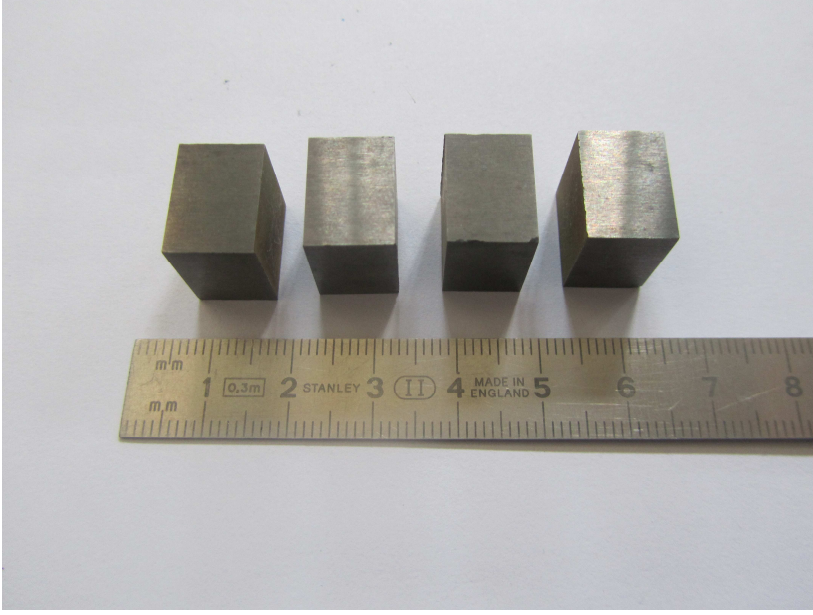
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. WC ve Hazırlanması

Bu çalışmada piyasadan temin edilen 15 cm boyutunda WC-Co alaşımlı hurda torna kalemi kullanılmıştır. Şekil 4.1 de kullanılan hurda torna kaleminin resmi verilmiştir. Çalışmada ilk olarak 15 cm boyutunda olan torna kalemi tel erozyonu yöntemi ile 15 eşit parçaya kesilmiştir. Her bir parça numune 28 g gelmektedir. Şekil 4.2 de parçalara ayrılmış torna kalemini, Şekil 4.3 da ise tel erozyon tezgahı görülmektedir.



Şekil 4.1. WC-Co torna kalemi



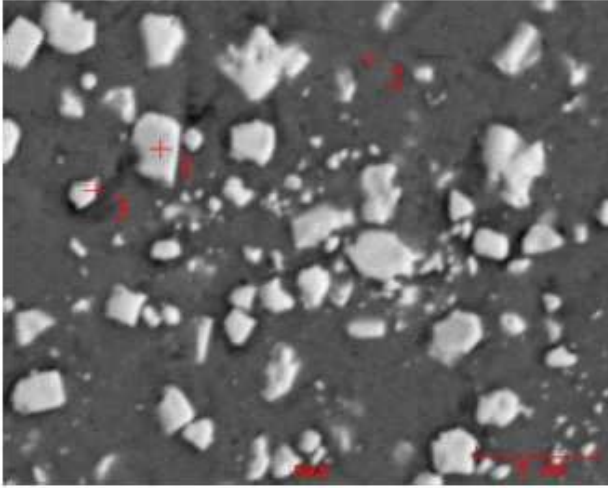
Şekil 4.2. Parçalara ayrılmış torna kalemi



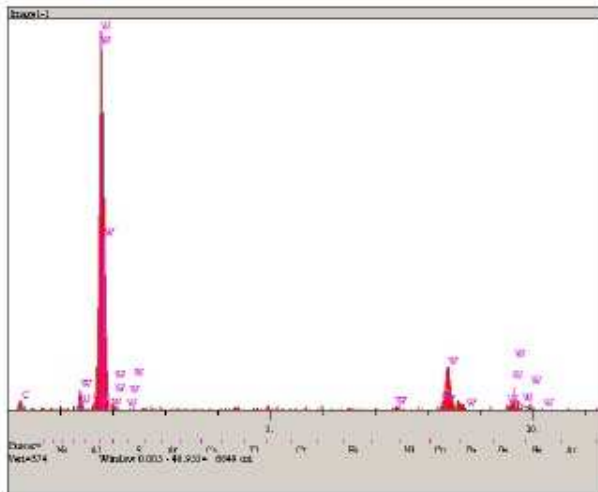
Şekil 4.3. Tel erozyon tezgahı

4.2. Ön Çalışma

Kesici uç hurdasının grafit potada, çinko banyosunda 700°C de 3 saat tutulması sonucu bütün numune çinko banyosunda çözülmüştür. İşlem sonrası potadaki numune dökülmüş katılaşmış numunedan alınan SEM/EDX ve mapping görüntüleri aşağıda verilmiştir.

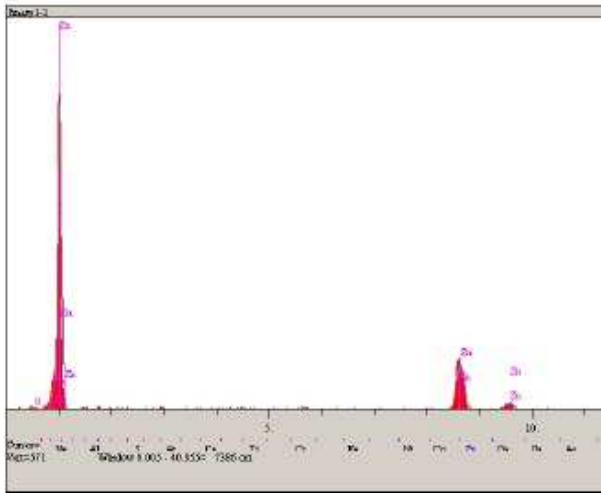


Şekil 4.4. Döküm sonrası SEM görüntüsü



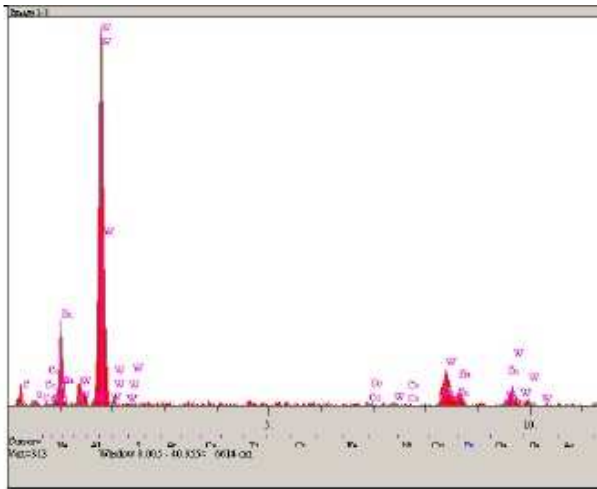
Elt.	Atomic %	Conc	Units
C	53.485	6.987	wt. %
W	46.515	93.013	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

Şekil 4.5. 1 Nolu nokta EDX analizi



Elt.	Atomic %	Conc	Units
O	7.709	2.003	wt. %
Zn	92.291	97.997	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

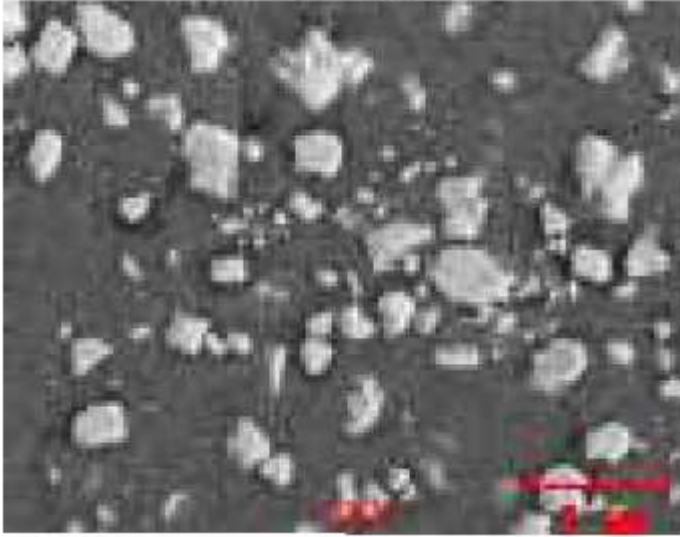
Şekil 4.6. 2 Nolu nokta EDX analizi



Elt.	Atomic %	Conc	Units
C	32.125	5.009	wt. %
O	18.071	3.754	wt. %
Co	1.070	0.819	wt. %
Zn	16.842	14.299	wt. %
W	31.892	76.119	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

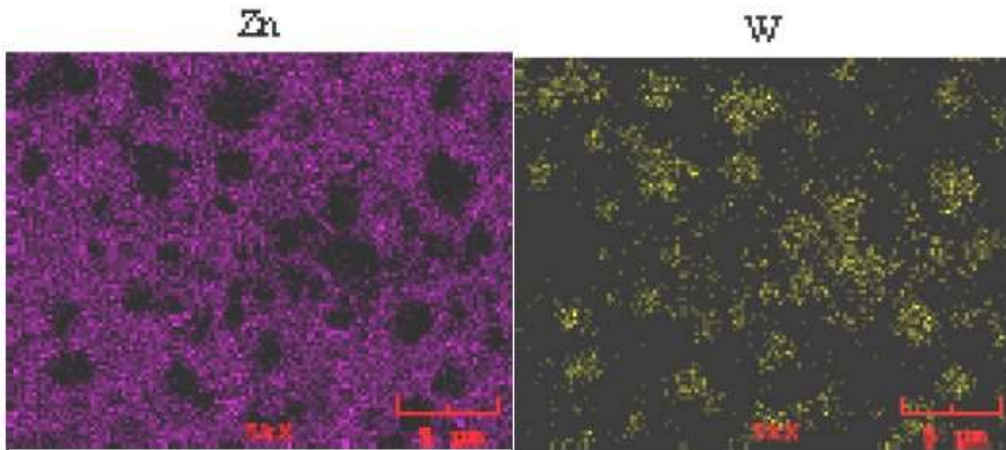
Şekil 4.7. 3 Nolu nokta EDX analizi

Numunede elementel mapping işlemi sonucu, WC parçalarının erimiş çinko içerisinde bulunduğu, az miktarda olan kobaltında erimiş çinko içerisinde bulunduğu gözlenmiştir.

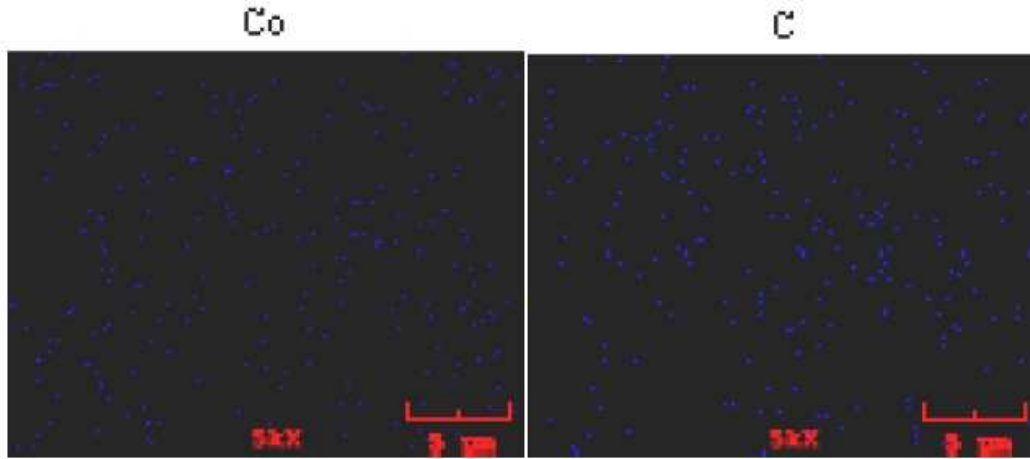


Şekil 4.8. Mapping için SEM fotoğrafı

Şekil 4.9 ve 4.10 da görülen renkli bölgeler element dağılımını göstermektedir. Co ve W ın erimiş Zn içerisinde dağıldığı görülmektedir.



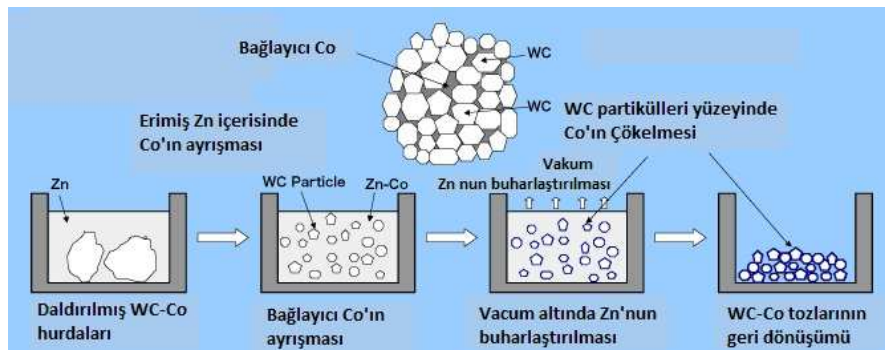
Şekil 4.9. Zn ve W görüntüleri



Şekil 4.10. Co ve C görüntüleri

4.3. Çinko Ergitme Prosesi

Her bir parça numuneye (28 g) karşılık %99,995 saflıkta 300 g Zn kullanılmıştır. Çalışmada Zn ve WC-Co hurda parçaları grafit pota içerisine konulmuş, koruyucu Ar gazı atmosferi altında 1, 2 ve 3'er saat olmak üzere 700, 750 ve 800°C sıcaklıklarda bekletilmiştir. Daha sonra ortam sıcaklığı 1000°C ye çıkartılarak 2 saat süreyle çinkonun buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11 de çinko prosesinin şematik görünümü, şekil 4.12 de deneysel çalışmalarda kullanılan fırın düzeneği, şekil 4.13 da fırın içi pota görüntüsü, şekil 4.14 da deneysel rejim grafiği verilmiştir.



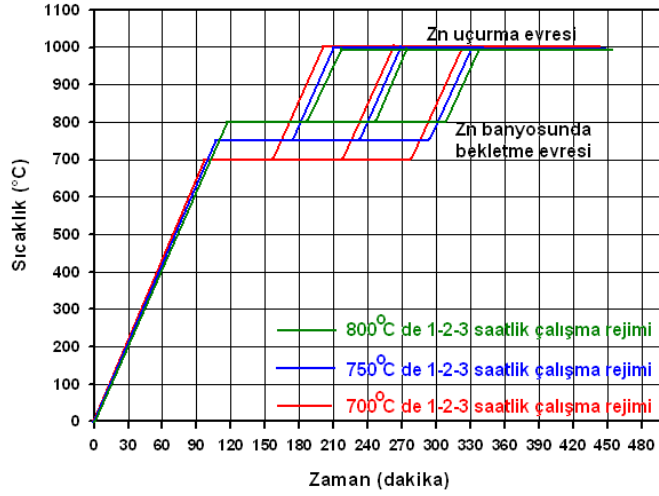
Şekil 4.11. Çinko ergitme prosesi [17]



Şekil 4.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan fırın düzeneği



Şekil 4.13. Fırın içi görüntüsü



Şekil 4.14. Deneysel rejim grafiği

4.4. Numune ve Toz Karakterizasyon İşlemleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan hurdaların ve çinko ergitme prosesi sonrası elde edilen tozların tarama elektron mikroskobu (SEM) ile partikül morfolojisini gösteren resimleri alınmış, EDX analizi ile bölgesel analizler gerçekleştirilmiştir X ışınları analizi ile çinko ergitme prosesi sonrası elde edilen tozların faz analizi yapılmıştır. Bu işlemler Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15 da SEM cihazı görülmektedir.

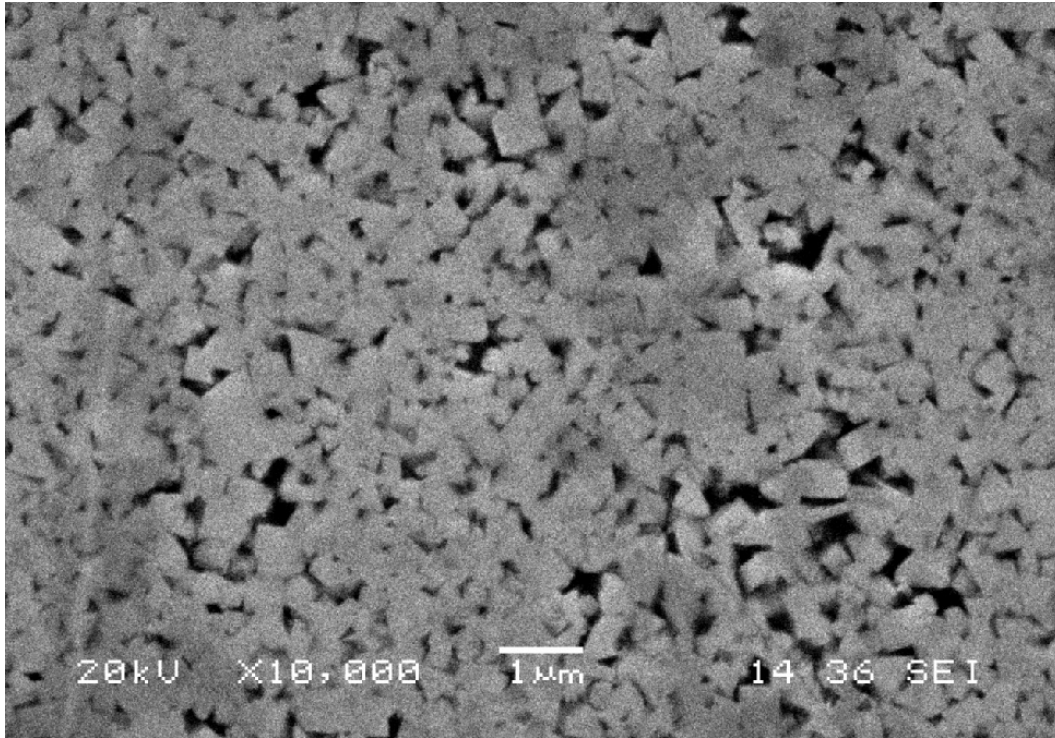


Şekil 4.15. SEM cihazı

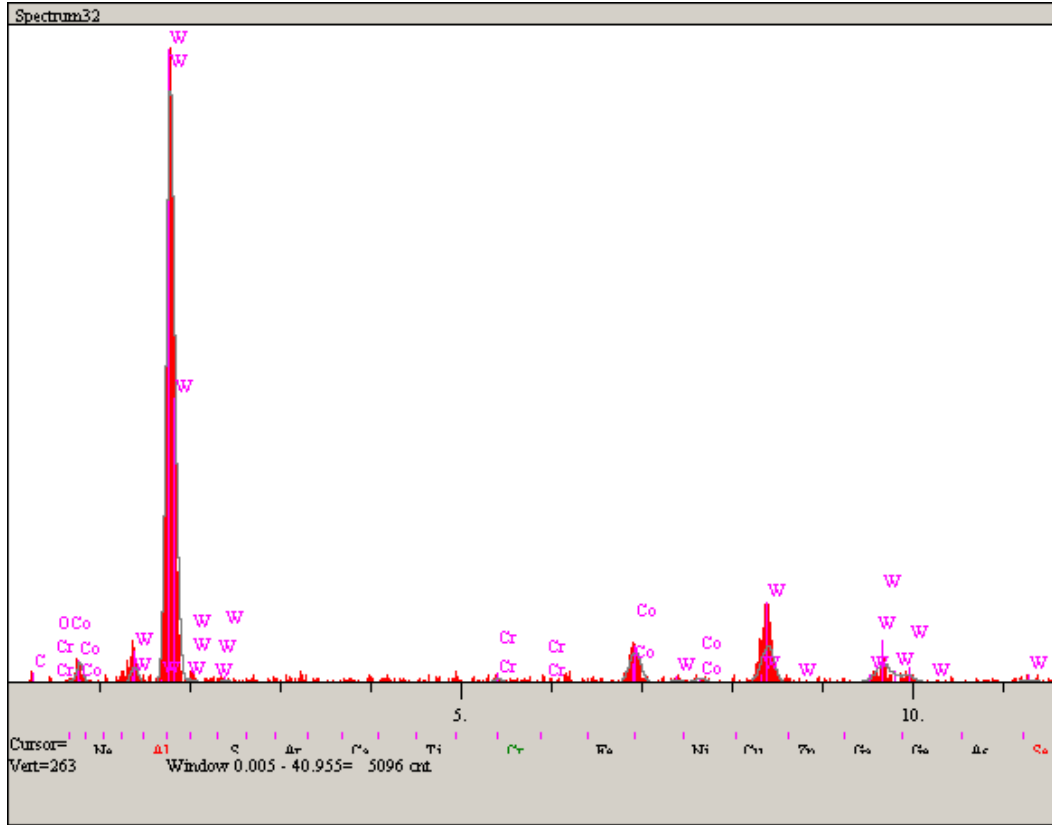
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. WC-Co Hurdasının Karakterizasyonu

Şekil 5.1’de deneysel çalışmalarda kullanılan WC-Co hurdasının SEM fotoğrafı görülmektedir. Bu fotoğraftan alınan alansal EDX analizi ise şekil 5.2’de verilmiştir. SEM fotoğrafından görüldüğü üzere beyaz ve köşeli partiküller WC taneleri olup bu beyaz taneler arasında kalan kısımlar bağlayıcı Co fazıdır. WC partiküllerinin boyutlarının 1µm dan küçük olduğu görülmektedir.



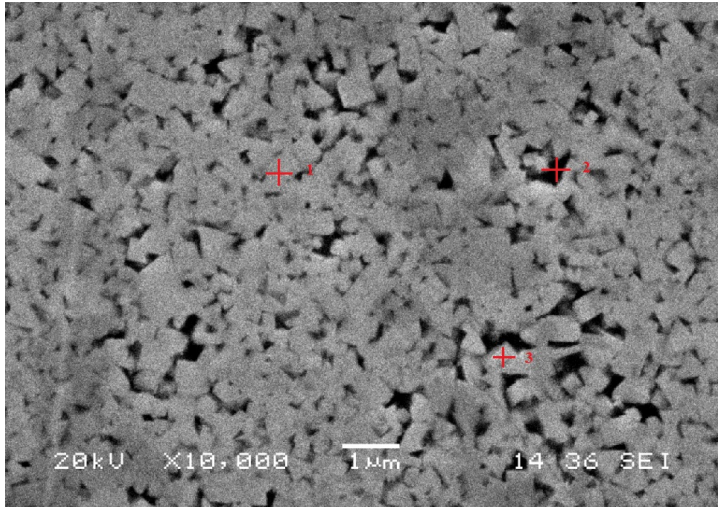
Şekil 5.1. WC-Co hurdasının SEM fotoğrafı (X10000)



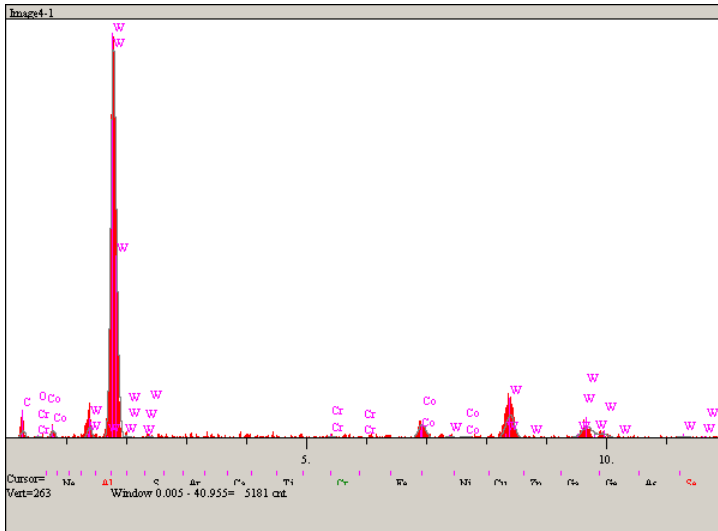
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
Cr	Ka	2.35	0.969	1.086	wt.%	
Co	Ka	20.32	2.850	13.666	wt.%	
W	La	26.46	3.253	85.248	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 5.2. Orijinal numunenin yüzeyinden alınan EDX analizi

Şekil 5.3 - 5.4 - 5.5 - 5.6'da orijinal numunenin SEM fotoğrafı ve 3 ayrı bölgesinden alınan noktasal EDX analizi sonuçları görülmektedir. 3 ayrı bölgeden alınan EDX analizleri sonucuna göre, 1 nolu bölge %81 W, %9 Co içermekte olduğu tespit edilmiş ve burada görülen beyaz renkli parçanın W olduğu anlaşılmıştır. 2 nolu bölge %53 W içermekte iken %45 Co içermektedir. Bu da siyah bölgelerin bağlayıcı Co fazı olduğunu göstermektedir. 3 nolu bölge ise %72 W'a karşılık %23 Co içeriği ile beyaz alanların W taneleri olduğunu göstermektedir.

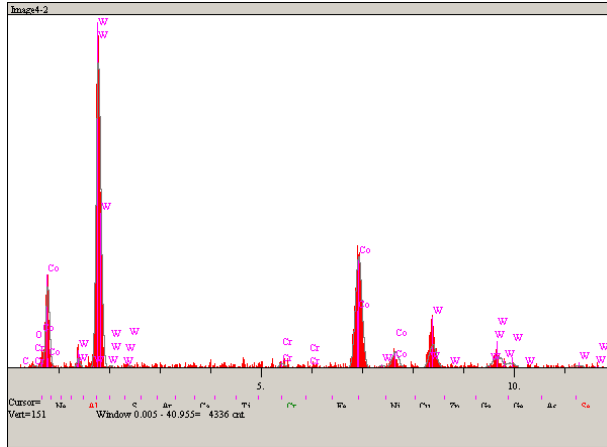


Şekil 5.3. WC-Co hurdasının nokta analizlerinin alındığı SEM fotoğrafı (X10000)



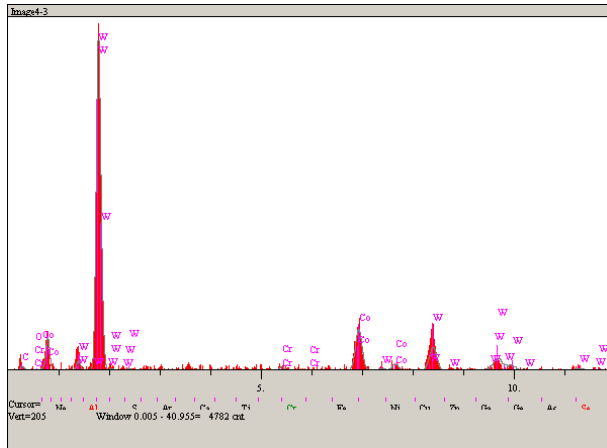
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	4.56	1.350	7.606	wt. %	
Cr	Ka	2.02	0.898	0.893	wt. %	
Co	Ka	14.00	2.365	8.836	wt. %	
W	La	26.34	3.245	82.665	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.4. Şekil 5.3deki 1 nolu bölgenin EDX analizi



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	wt. %	
Cr	Ka	3.04	1.102	1.061	wt. %	
Co	Ka	77.70	5.573	45.023	wt. %	
W	La	17.88	2.674	53.915	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.5. Şekil 5.3 deki 2 Nolu bölgenin EDX analizi

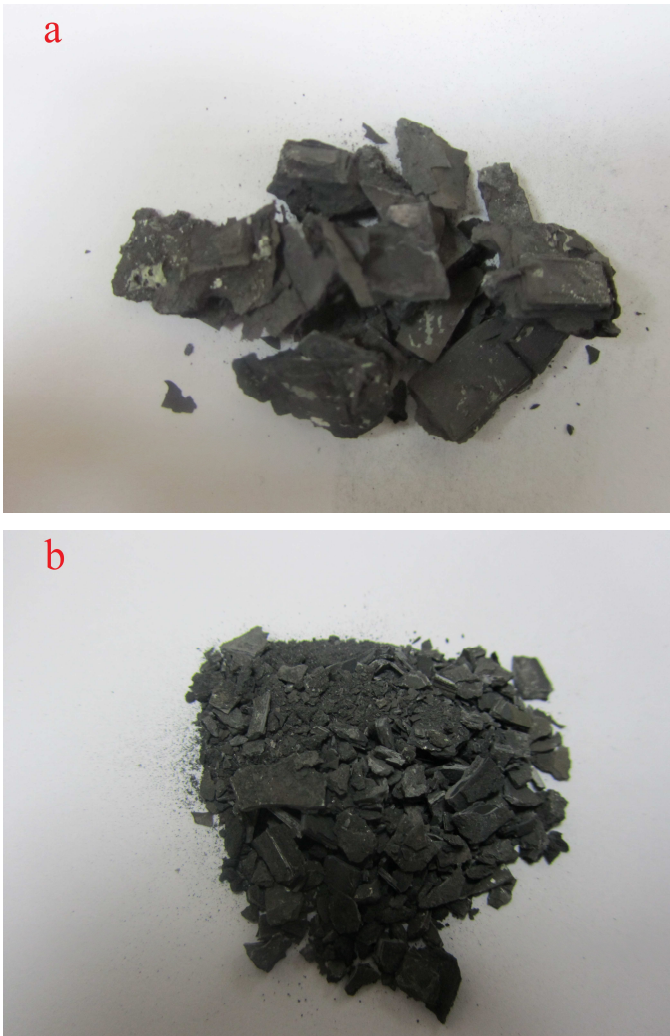


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	2.16	0.929	3.672	wt. %	
Cr	Ka	2.51	1.001	1.009	wt. %	
Co	Ka	38.00	3.898	22.982	wt. %	
W	La	24.12	3.105	72.337	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

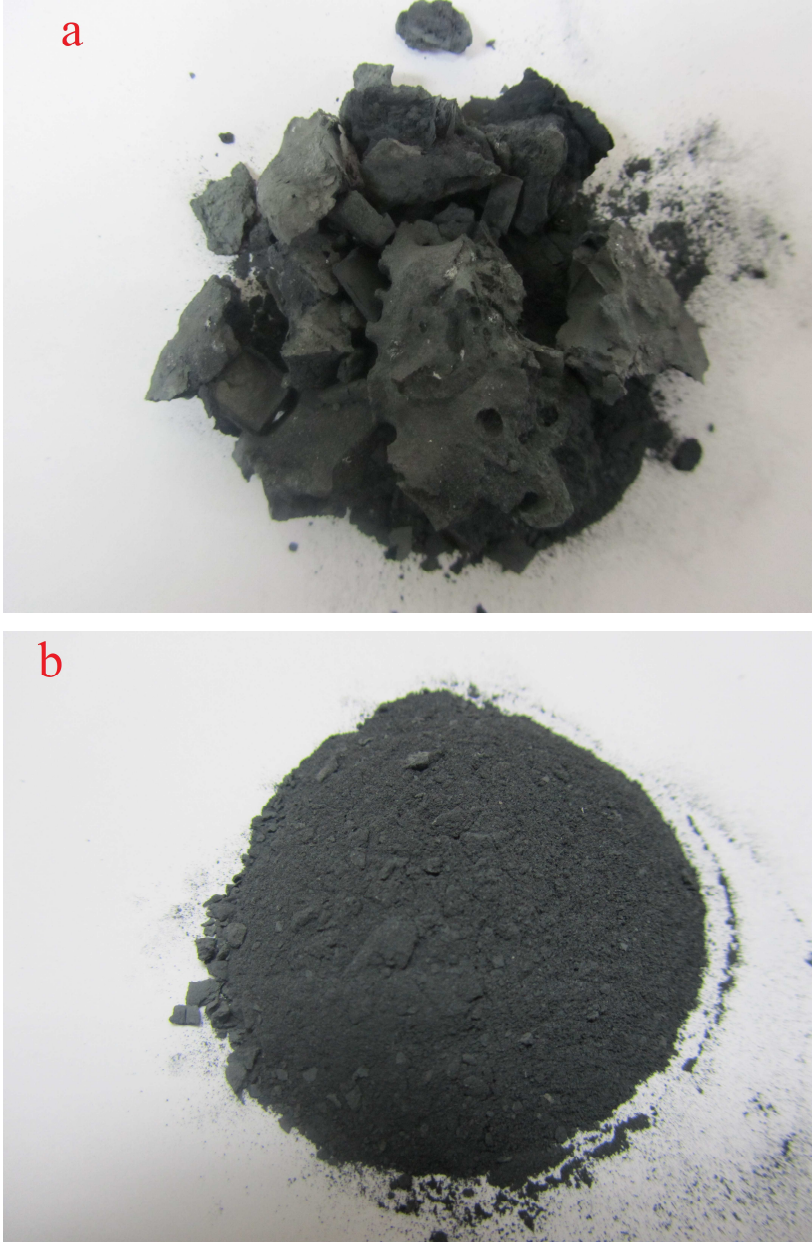
Şekil 5.6. Şekil 5.3 deki 3 Nolu bölgenin EDX analizi

5.2. ınko Ergitme Prosesi alışmaları

700°C sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilen numunenin ınko buharlaştırma sonrası elde edilen ürünün öğütme öncesi ve sonrası fotoğrafları şekil 5.7 a ve b de, 700°C ve 3 saat için yapılan çalışma sonucu elde edilen ürünlerin fotoğrafları şekil 5.8 de verilmiştir. 700°C sonrası yapılan çalışmalarda 1 saatlik sürenin Co çözünmesi için yeterli gelmediği gözlenmiştir. Bu şartlarda yapılan çalışmada numune öğütme işlemi ile toz hale getirilememiştir. Dolayısıyla bu çözündürme süresinin yeterli gelmediği anlaşılmıştır. 700°C de 3 saatlik çalışma sonrasında elde edilen ürün yaklaşık 10 dk da elde öğütülebilmif fakat iri partiküllerde ortamda kalmıştır.



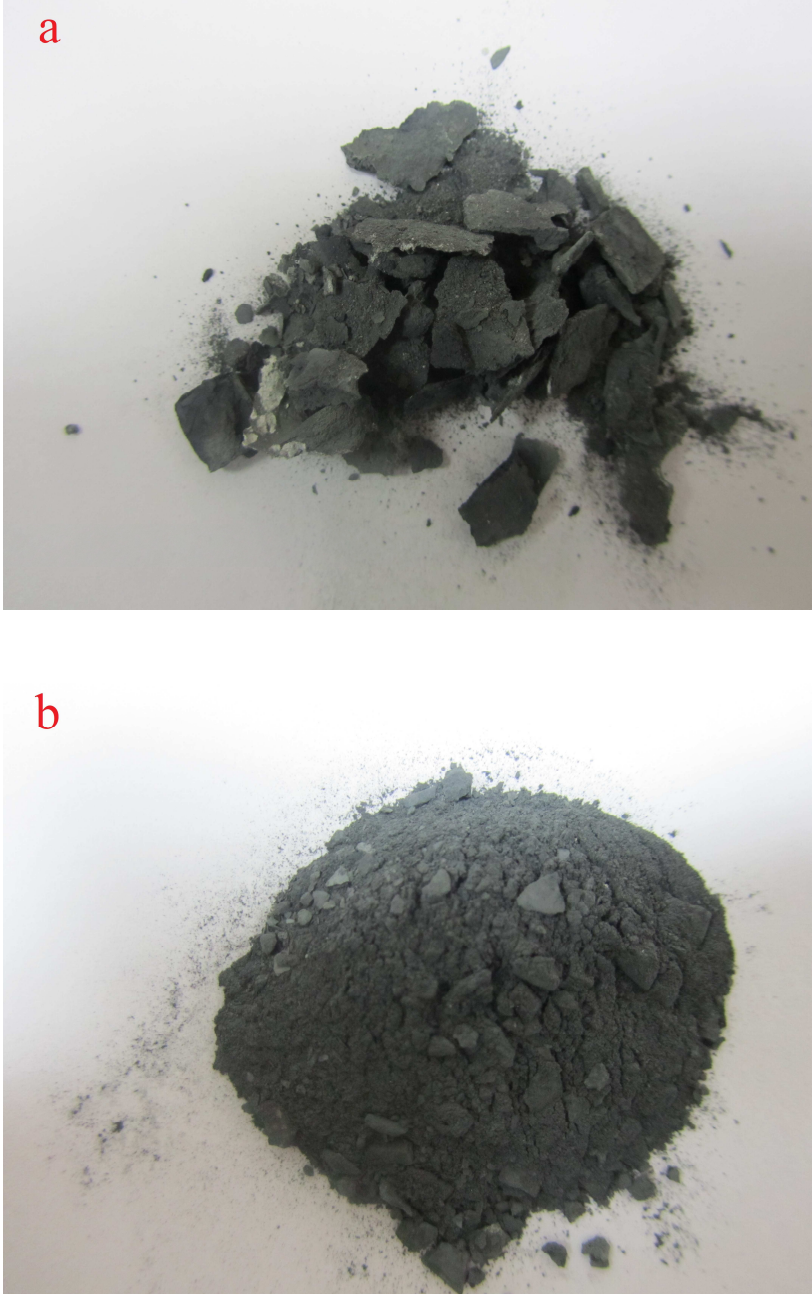
şekil 5.7. 700°C 1 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune



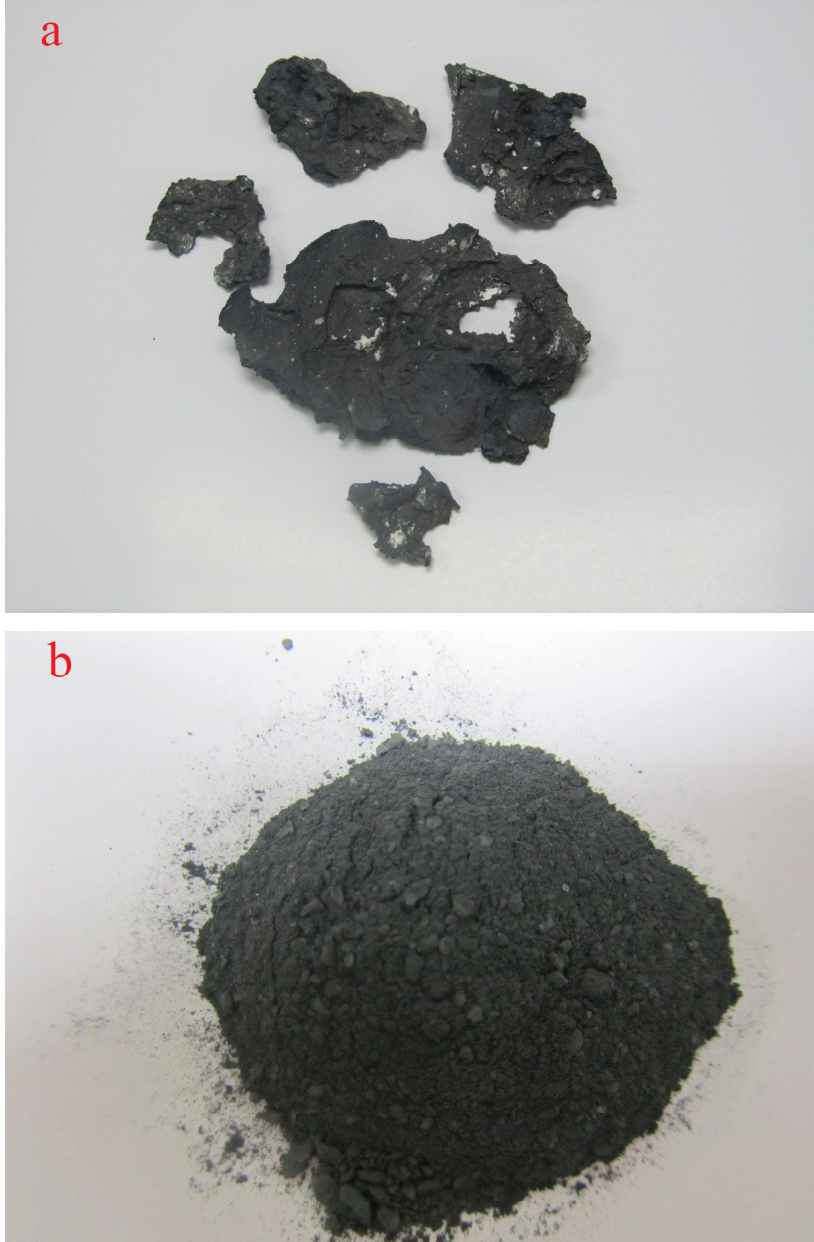
Şekil 5.8. 700°C 3 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune

750°C sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilen numunenin çinko buharlaştırma sonrası elde edilen ürünün öğütme öncesi ve sonrası fotoğrafları şekil 5.9 a ve b de, 750°C ve 3 saat için yapılan çalışma sonucu elde edilen ürünlerin fotoğrafları şekil 5.10 a ve b de verilmiştir. 750°C sonrası yapılan çalışmalarda 1 saatlik sürenin Co çözünmesi için yeterli gelmediği gözlenmiştir. Bu şartlarda yapılan çalışmada numune öğütme işlemi ile toz haline getirilmeye çalışılmış ancak oldukça fazla iri partikülün kaldığı

gözenmiştir. Dolayısıyla bu çözündürme süresinin yeterli gelmediği anlaşılmıştır. 750°C de 3 saatlik çalışma sonrasında elde edilen ürün öğütülebilmiş fakat iri partiküllerde ortamda kalmıştır.



Şekil 5.9. 750°C 1 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune



Şekil 5.10. 750°C 3 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune

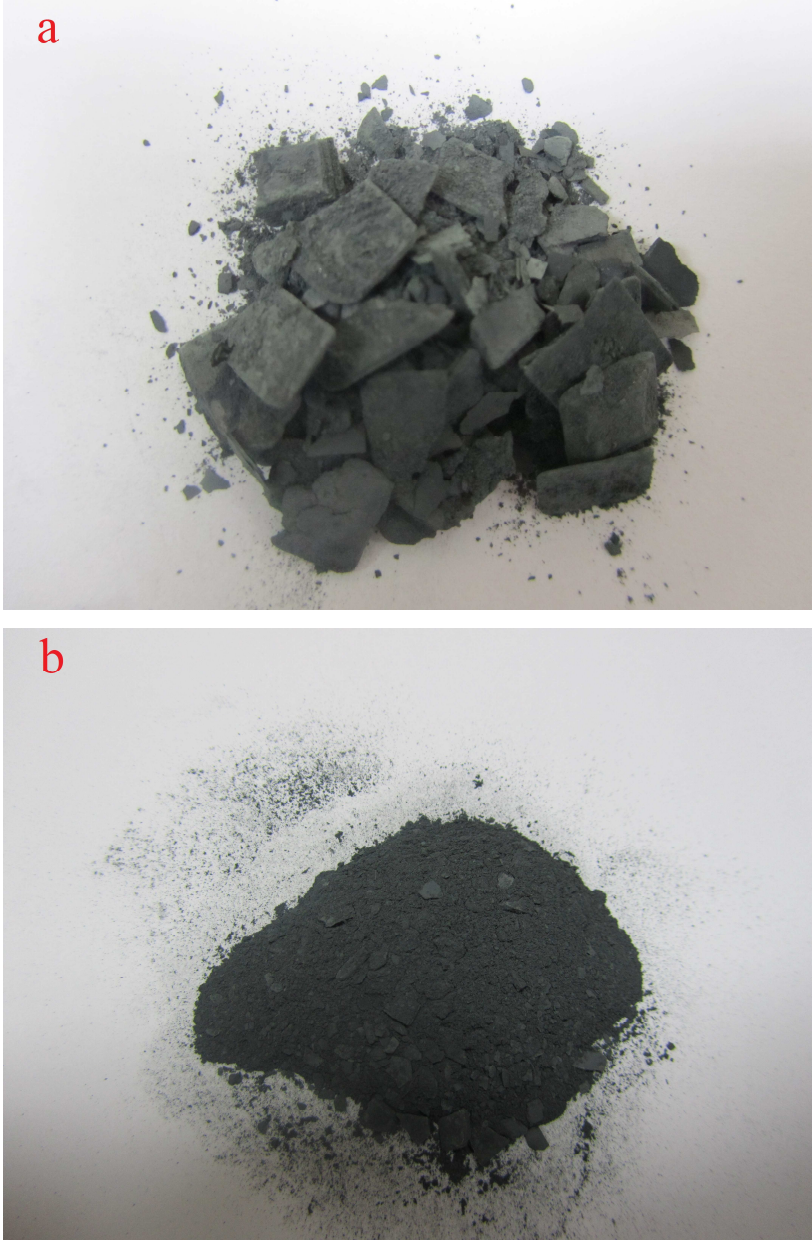
800°C de 1 saat bekletilmiş numunenin lamelli yapısı şekil 5.11 a ve b de görülmektedir. 800°C de 2 saat bekletilmiş numunenin fotoğrafları şekil 5.12 de, 800°C 3 saat bekletilmiş numunenin fotoğrafları ise şekil 5.13 de görülmektedir. 800°C de 1 saat bekletilmiş numunenin öğütmeye müsait olmadığı, 800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin öğütme işleminde sorun yaşanmadan toz hale getirildiği

gözlenmiştir. 800°C de 2 saat bekletilen numunenin öğütme sonrası içerisinde az da olsa iri partikül kaldığı gözlenmiştir.



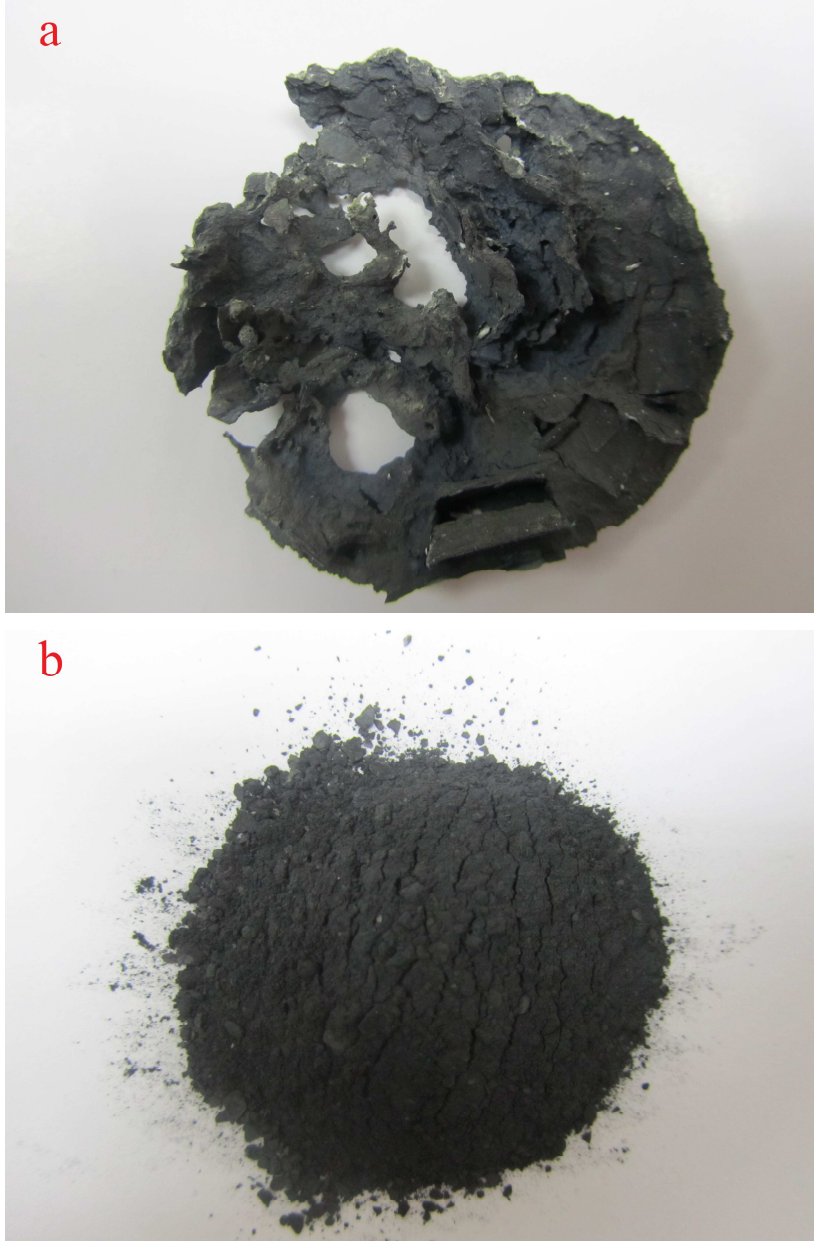
Şekil 5.11. 800°C 1 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune

Şekil 5.12-a da 800 °C de 2 saat bekletilmiş hurdanın lamelli yapısı görülmekte burada da sürenin yeterli olmadığı anlaşılmaktadır, öğütme sonucu elde edilen toz ise b de görülmektedir.



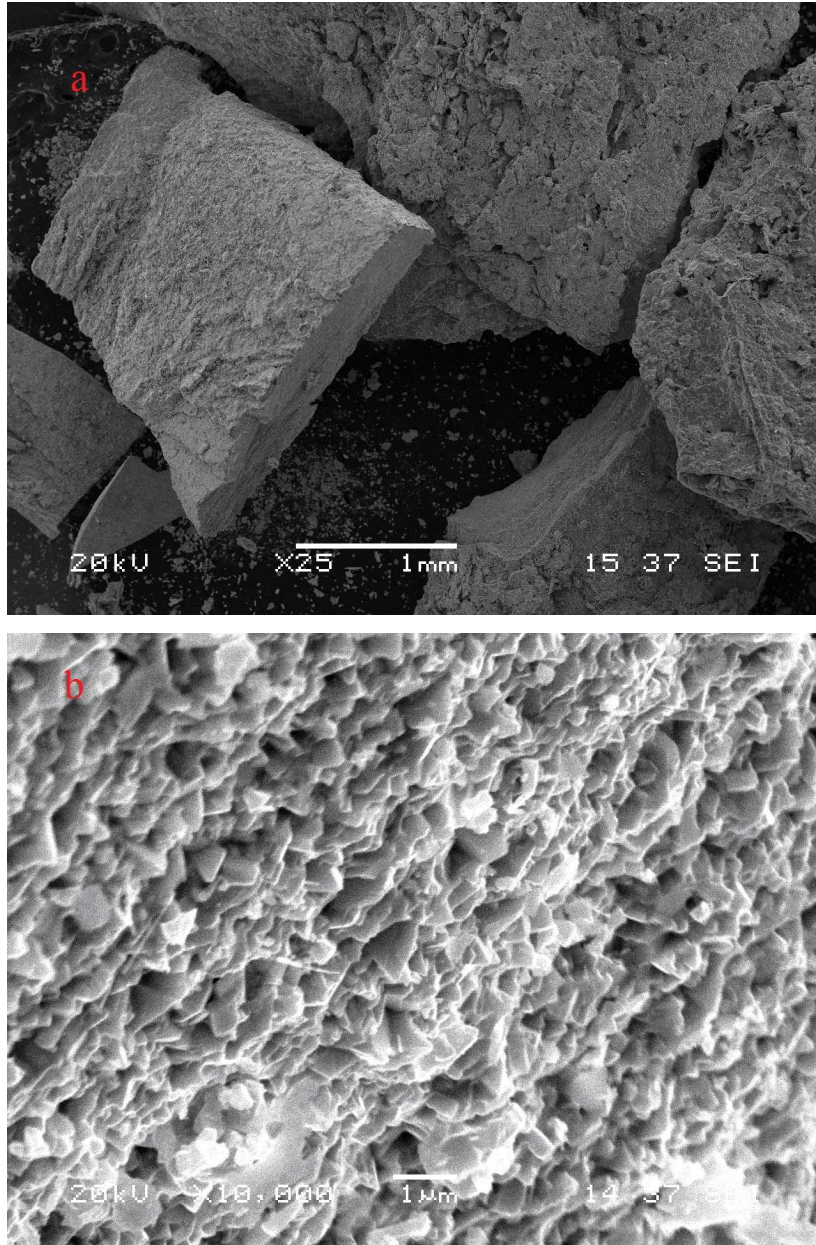
Şekil 5.12. 800°C 2 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune

Şekil 5.13-a da 800 °C de 3 saat bekletilmiş hurdanın çinko ile reaksiyonu sonucu oluşan yapı görülmekte yapının %100 e yakın bir kısmı Zn ile reaksiyona girmiş ve yapı bozulmuştur, b de ise öğütme sonucu elde edilen WC-Co tozu görülmektedir ve hiç iri tane içermemektedir.

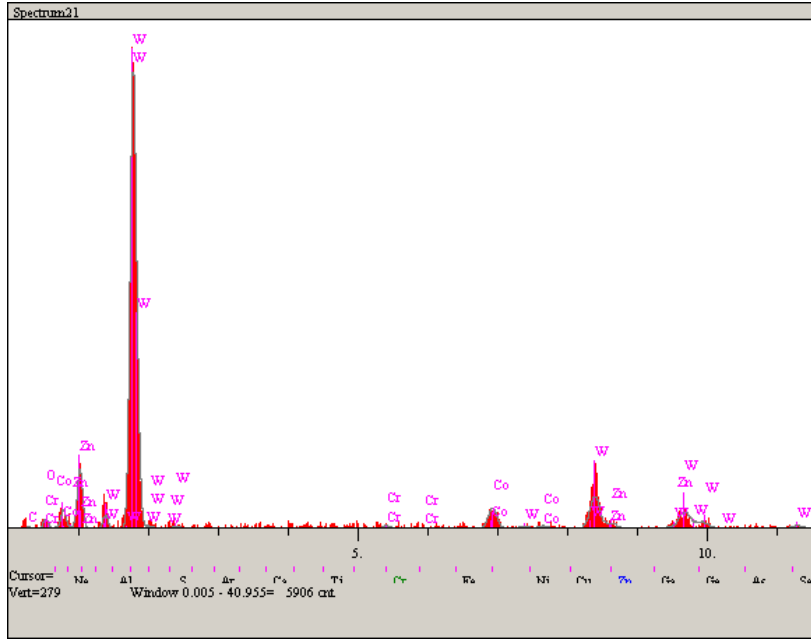


Şekil 5.13. 800°C 3 saat a) Fırından çıkmış numune b) Öğütülmüş numune

Şekil 5.15 ve 5.19 da görülen 700°C de 1 saat ve 3 saat bekletilmiş numunelerin EDX analizleri sonucu birbirine çok yakındır, her ikisinde de yaklaşık olarak %80 WC bulunmaktadır, burada ki tek farklı nokta öğütülebilirlik sonucu partikül boyutunda değişim olmuştur.



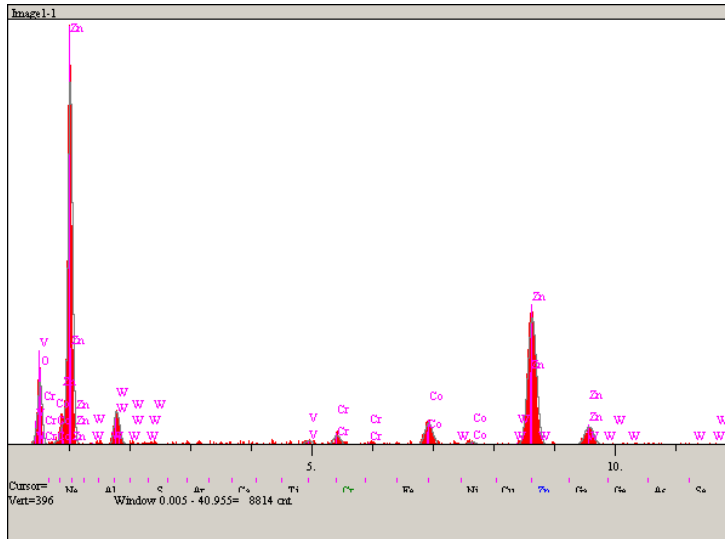
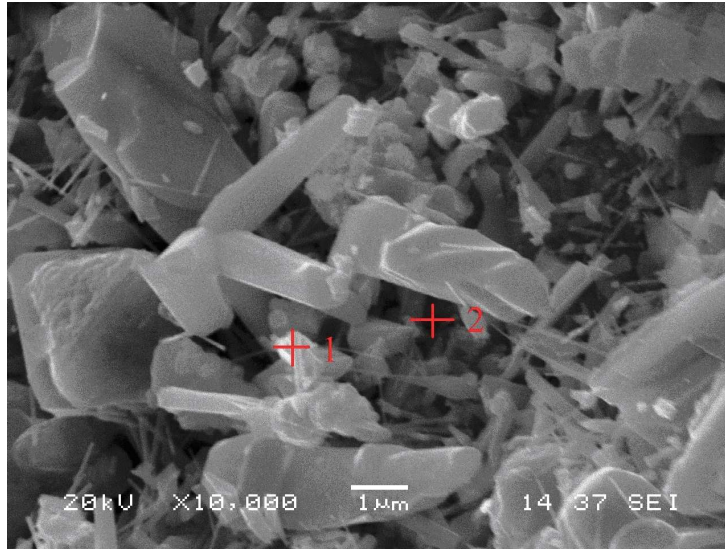
Şekil 5.14. 700°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X25 b) X10000



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	0.65	0.511	0.956	wt. %	
O	Ka	4.59	1.355	4.766	wt. %	
Cr	Ka	2.32	0.963	0.842	wt. %	
Co	Ka	17.50	2.645	8.970	wt. %	
Zn	Ka	5.62	1.498	4.808	wt. %	
W	La	31.57	3.552	79.658	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

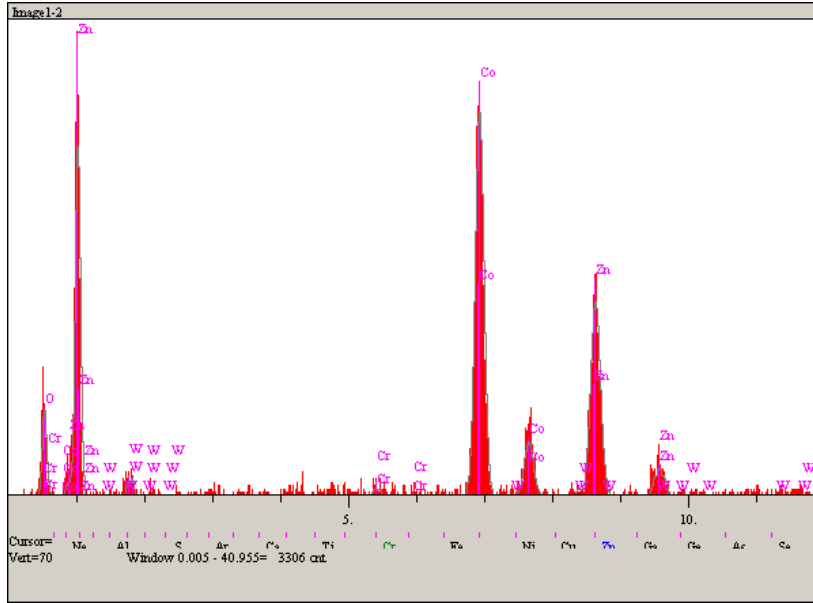
Şekil 5.15. 700°C de 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X10000)

700°C de 1 saatlik ergimiş çinko banyosunda yapılan işlem sonunda elde edilen tozlarda bir miktar çinko kalıntılarının da kaldığı Şekil 5.15 deki EDX analizinden anlaşılmaktadır. Şekil 5.16 ve 5.17 de verilen EDX analizlerine göre 1 nolu bölgenin buharlaşmayıp kalan çinko, 2 nolu bölgenin ise ağırlıkla bağlayıcı Co fazlı olduğunu görülmektedir.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	25.59	3.198	8.779	wt. %	
V	Ka	5.67	1.505	0.741	wt. %	
Cr	Ka	11.86	2.177	1.586	wt. %	
Co	Ka	33.02	3.633	5.386	wt. %	
Zn	Ka	210.97	9.183	82.812	wt. %	
W	La	0.60	0.490	0.696	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

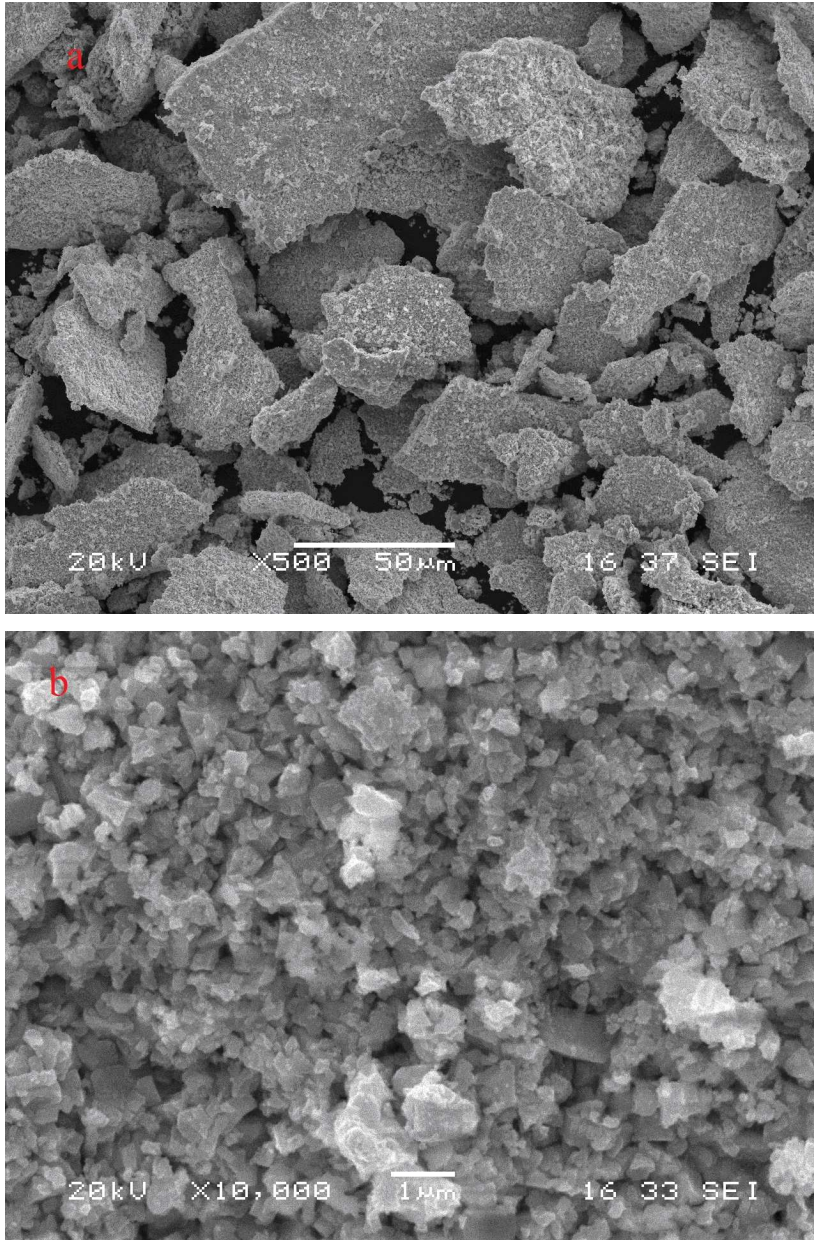
Şekil 5.16. 700°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafı ve 1 nolu noktasının EDX analizi



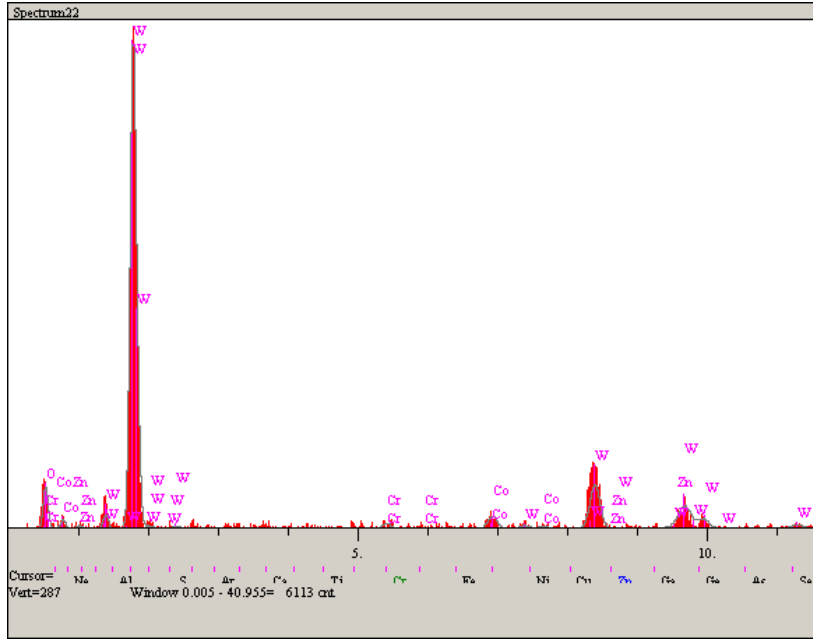
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	10.54	2.053	7.280	wt. %	
Cr	Ka	1.96	0.886	0.517	wt. %	
Co	Ka	91.32	6.043	42.675	wt. %	
Zn	Ka	50.75	4.505	46.194	wt. %	
W	La	1.24	0.704	3.334	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.17. Şekil 5.29 daki 2 nolu bölgesinin EDX analizi

Şekil 5.18 ve 5.19 da 700°C de ergimiş çinko banyosunda 3 saat bekletilen WC hurdasından elde edilen ürünün SEM görüntüsü ve EDX analizi verilmiştir. Bu sıcaklık ve sürede yapılan çalışma sonucu elde edilen toz ürünlerde çok az miktarda da olsa kalıntı çinko kaldığı tespit edilmiştir.



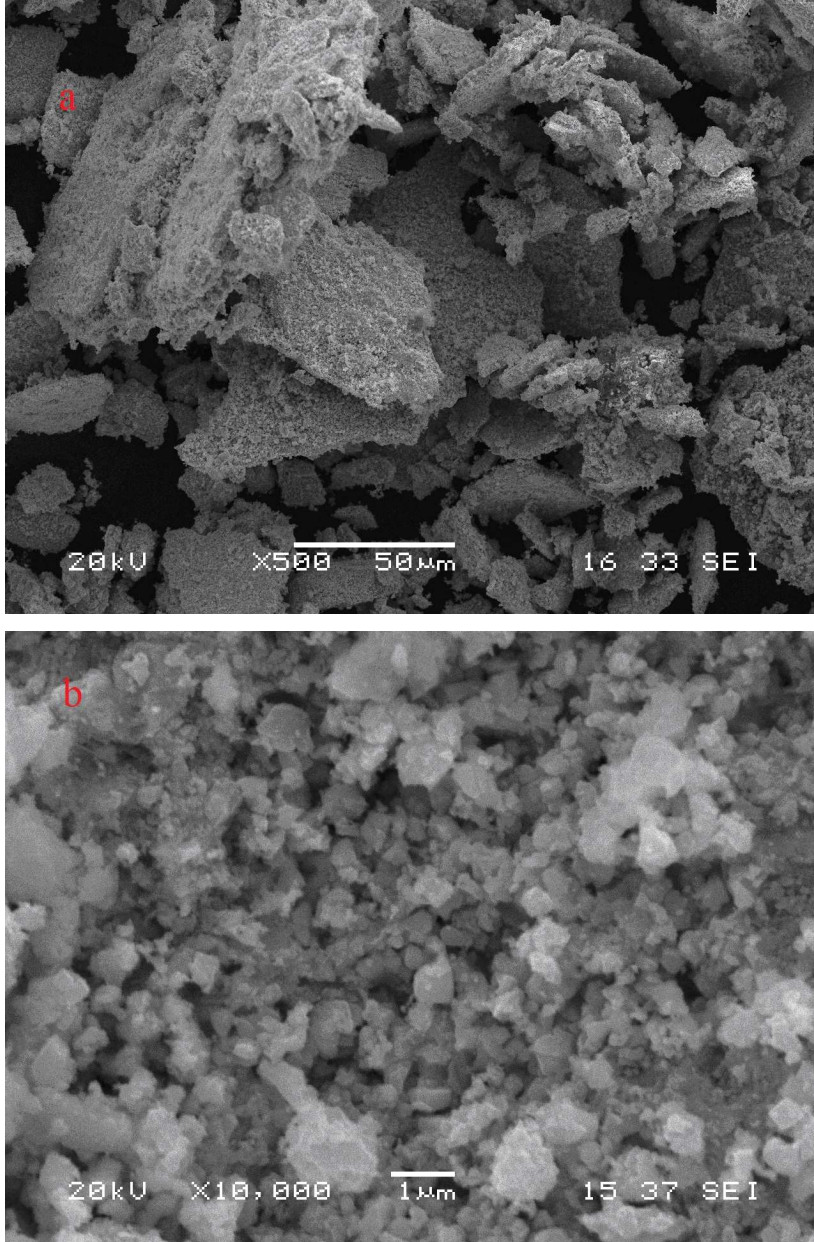
Şekil 5.18. 700°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000



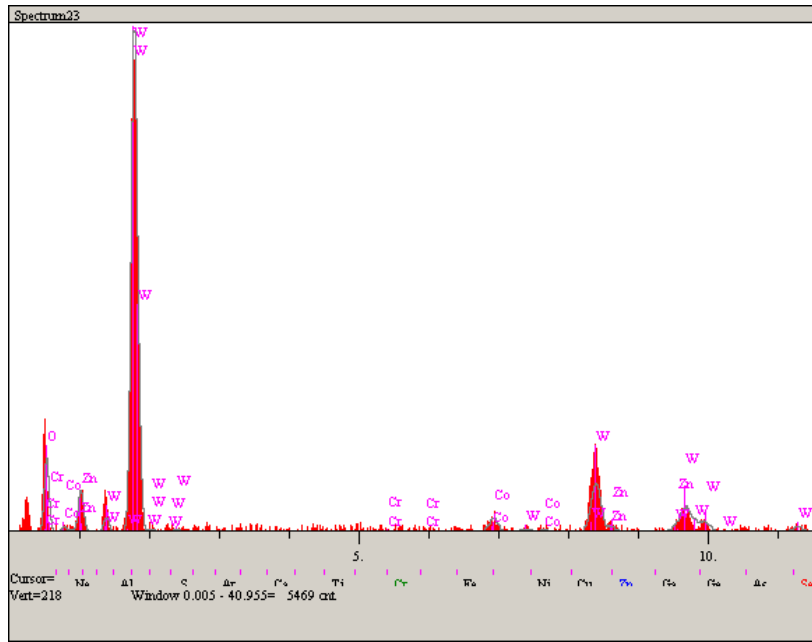
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.14	2.838	14.287	wt. %	
Cr	Ka	3.85	1.241	1.013	wt. %	
Co	Ka	11.35	2.131	4.204	wt. %	
Zn	Ka	5.282	2.042	1.205	wt. %	
W	La	44.84	4.234	79.291	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.19. 700°C de 3 saat bekletilmiş numunenin bölgesel EDX analizi (X500)

Şekil 5.20 de 750°C de 1 saat, Şekil 5.22 de 750°C de 3 saatlik çalışma sonrası elde edilen ürünlerin SEM resimleri, Şekil 5.21 ve 5.23 de ise bu çalışmaların sırasıyla görülen EDX analizleri verilmiştir. Bu sıcaklıkta da sürenin değişmesi ile tek değişen parametrenin partikül boyutu olduğunu görülmüştür. Her iki EDX analizinde de yaklaşık olarak aynı sonuçlar çıkmış olmasına karşın uzun süreli çinko banyosunda bekletme işlemleri sonrası elde edilen üründe kalıntı çinkoya rastlanmamıştır.

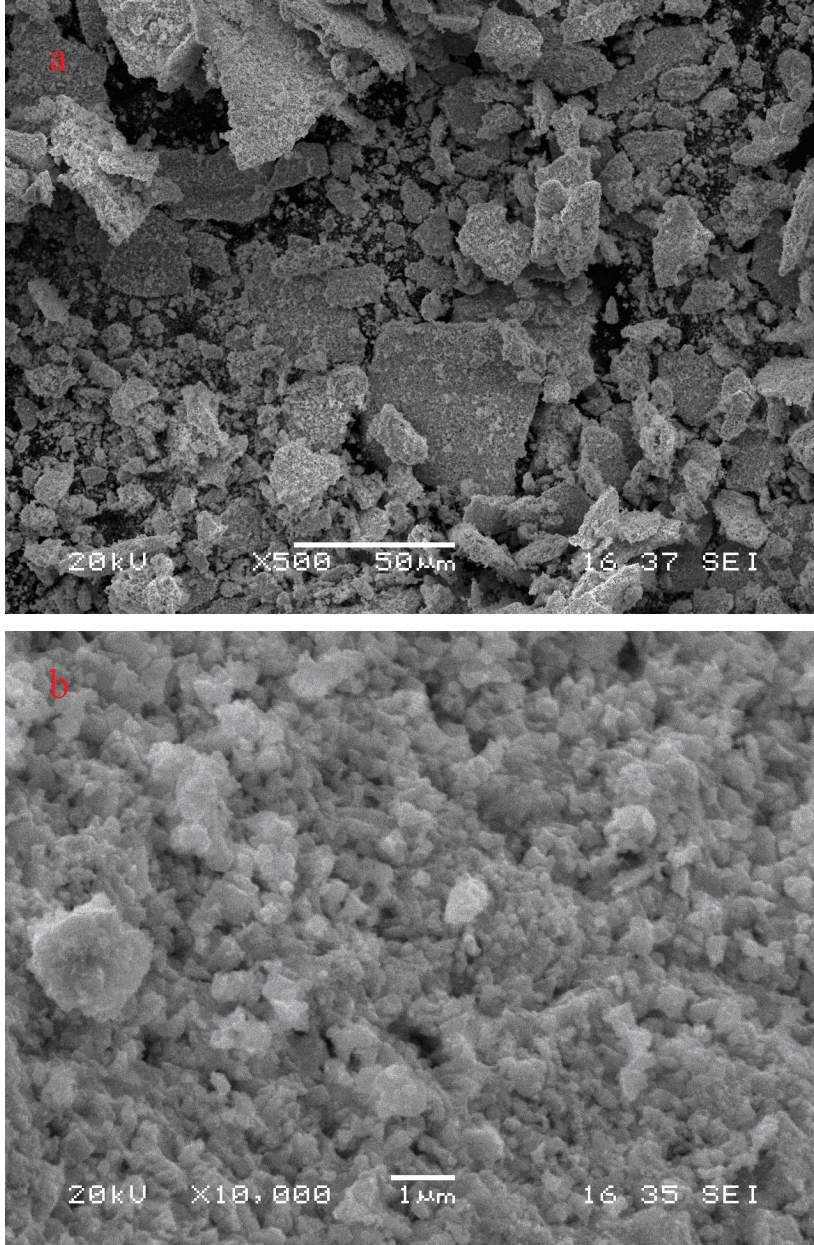


Şekil 5.20. 750°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000

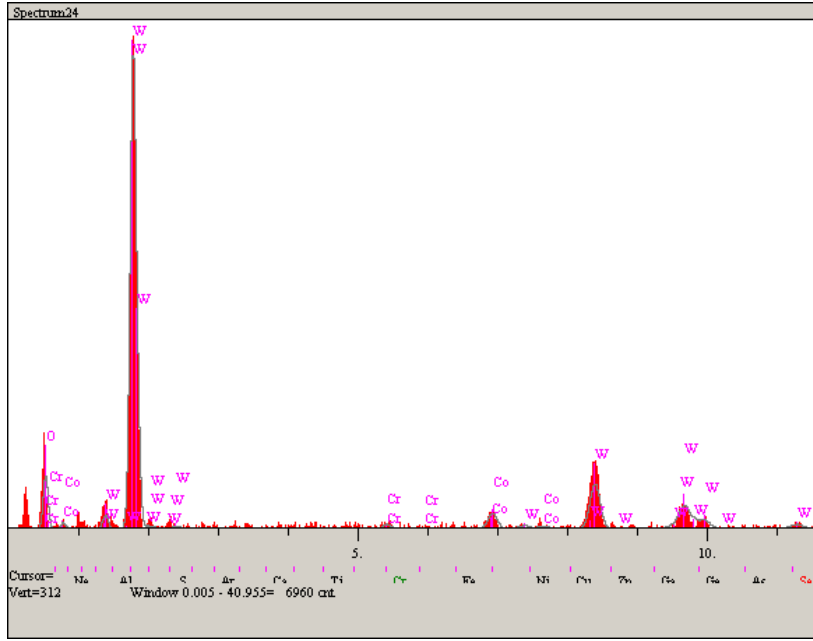


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	26.87	3.278	20.153	wt. %	
Cr	Ka	0.91	0.605	0.264	wt. %	
Co	Ka	8.78	1.874	3.575	wt. %	
Zn	Ka	3.13	1.118	2.121	wt. %	
W	La	36.95	3.844	73.887	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.21. 750°C de 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500)



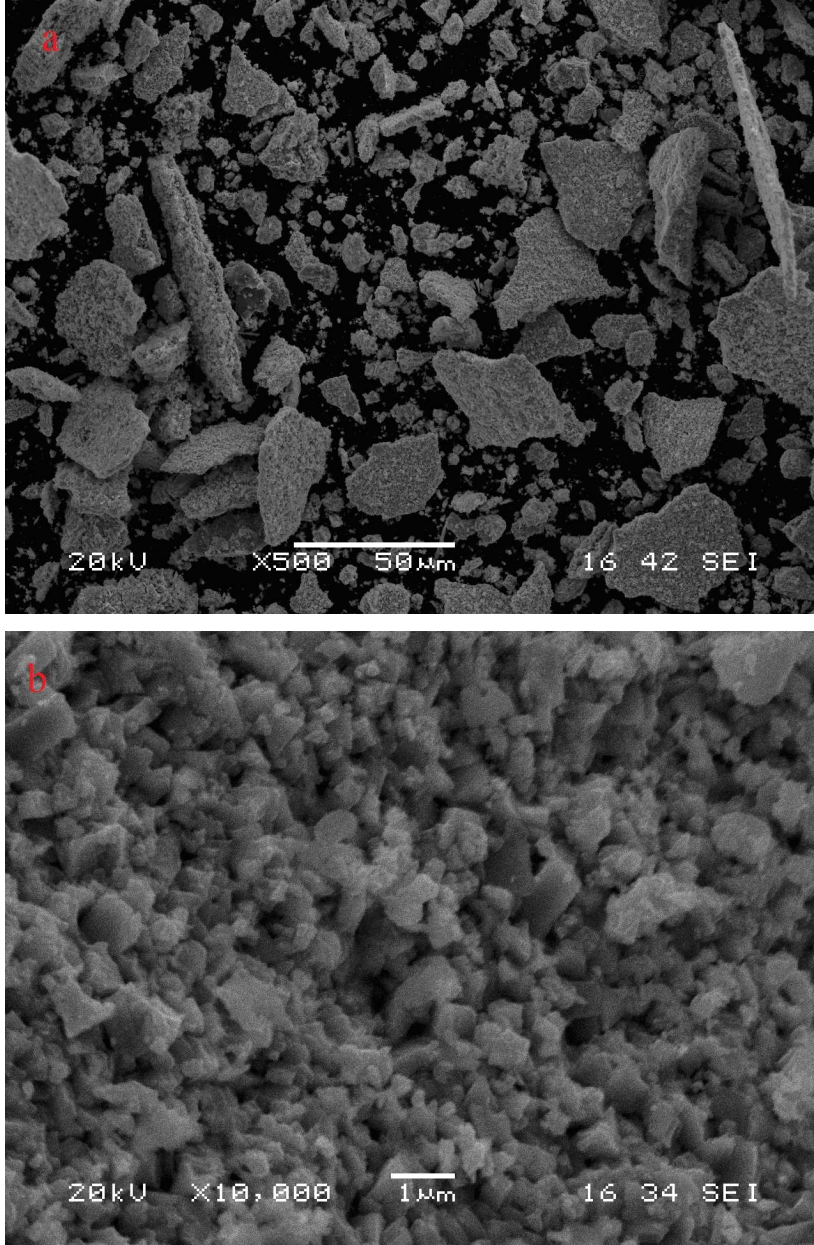
Şekil 5.22. 750°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000



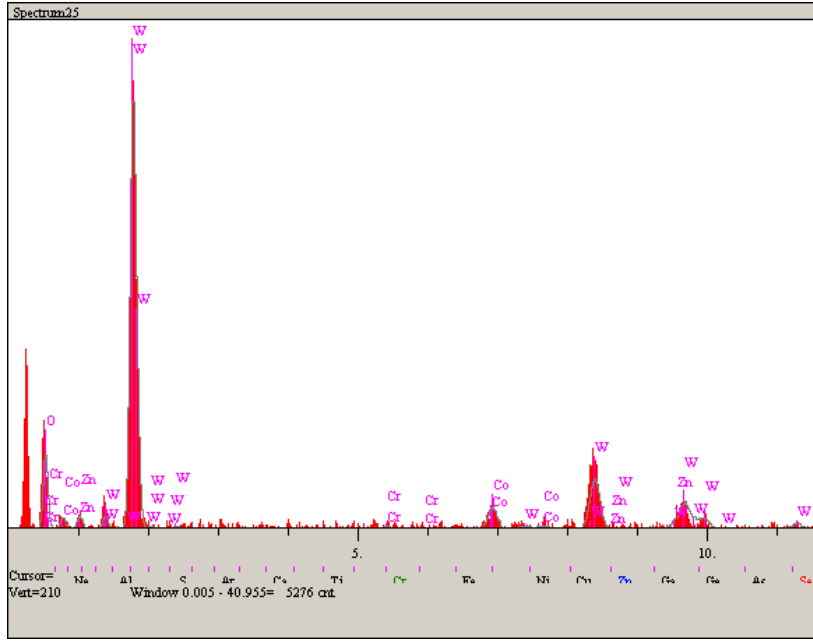
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	28.14	3.354	16.973	wt. %	
Cr	Ka	3.45	1.174	0.785	wt. %	
Co	Ka	14.74	2.428	4.750	wt. %	
W	La	49.44	4.446	77.492	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.23. 750°C de 3 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500)

800°C de 1 saatlik çalışmalarda elde edilen ürünlerin SEM ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 5.24 ve Şekil 5.25 de, aynı sıcaklıkta 2 saatlik çalışmalarda elde edilen ürünlerin SEM ve EDX analizleri Şekil 5.26 ve Şekil 5.27 de, son olarak bu sıcaklıkta 3 saatlik çalışmalarda elde edilen ürünlerin SEM ve EDX analizleri Şekil 5.28 – 5.29 ve 5.30 da verilmiştir.



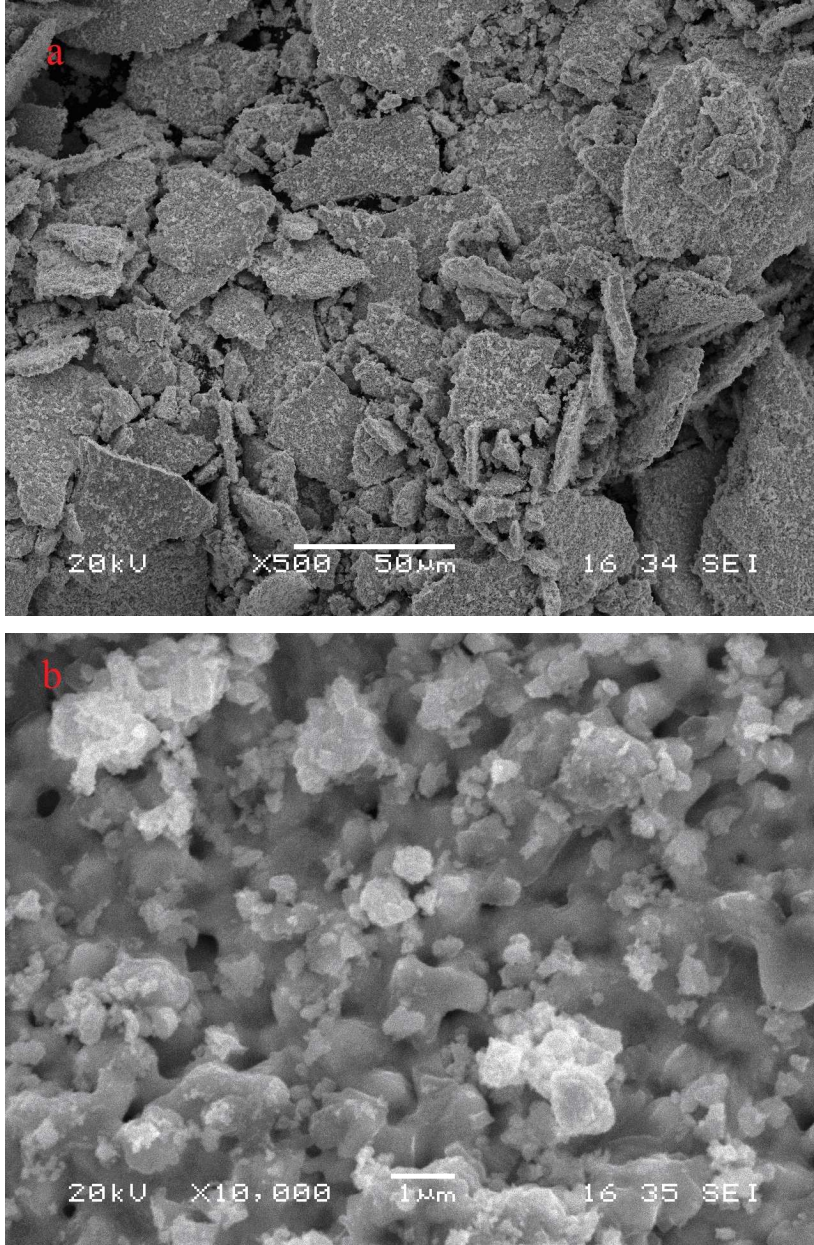
Şekil 5.24. 800°C de 1 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000



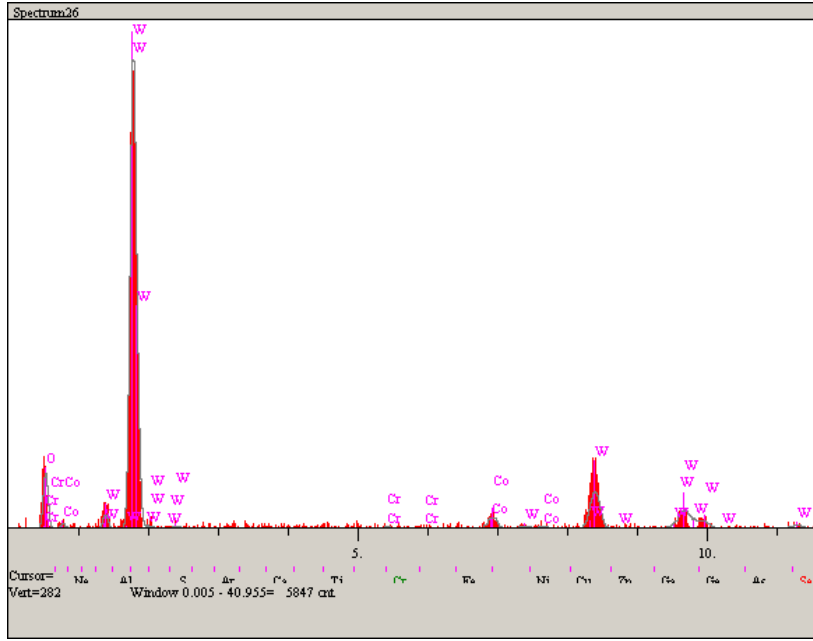
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	25.97	3.222	19.715	wt. %	
Cr	Ka	1.58	0.794	0.461	wt. %	
Co	Ka	14.02	2.367	5.837	wt. %	
Zn	Ka	0.54	0.466	0.375	wt. %	
W	La	36.14	3.801	73.612	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.25. 800°C de 1 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500)

800°C de 1 saat çinko banyosunda bekletilen hurdadan elde edilen üründe çok az miktarda da olsa çinko kalıntısı görülmektedir. Diğer sıcaklıklarda yapılan çalışmalardan da gözlendiği gibi kısa süreli çalışmalarda tozlarda kalıntı çinko kaldığı tespit edilmektedir. Buna karşılık çalışma süresi 2 veya 3 saate çıkarıldığında bu kalıntı çinkoya rastlanmamaktadır.

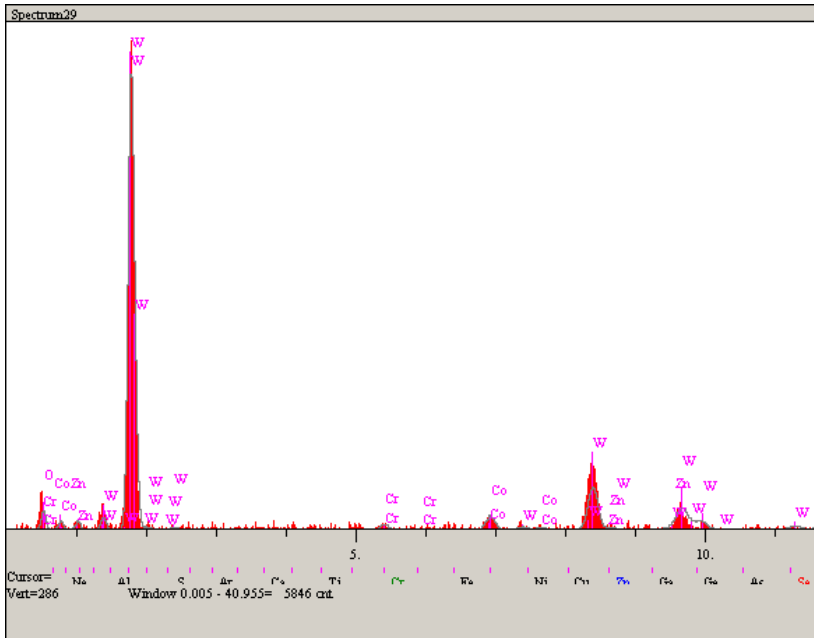
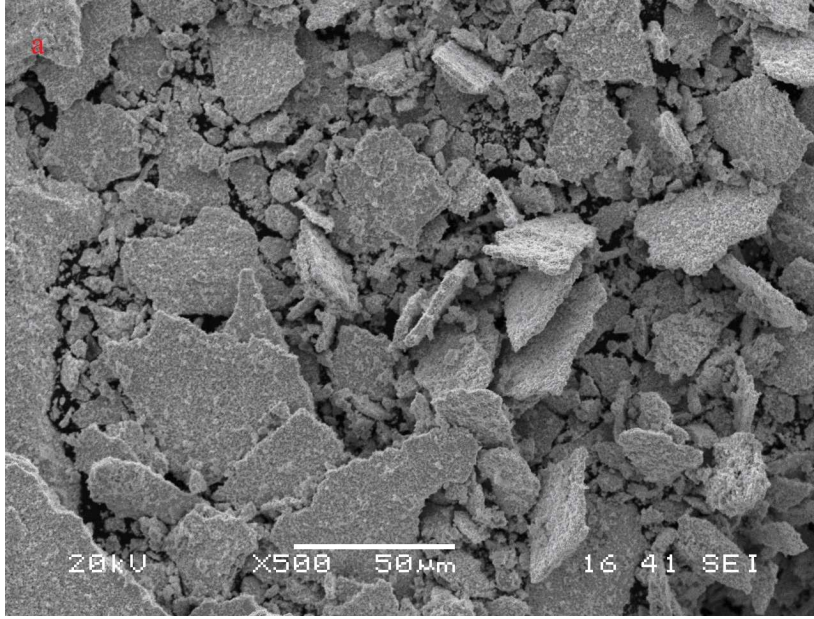


Şekil 5.26. 800°C de 2 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafları a) X500 b) X10000



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	26.08	3.230	19.992	wt. %	
Cr	Ka	1.41	0.750	0.415	wt. %	
Co	Ka	10.84	2.082	4.534	wt. %	
W	La	36.80	3.837	75.059	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

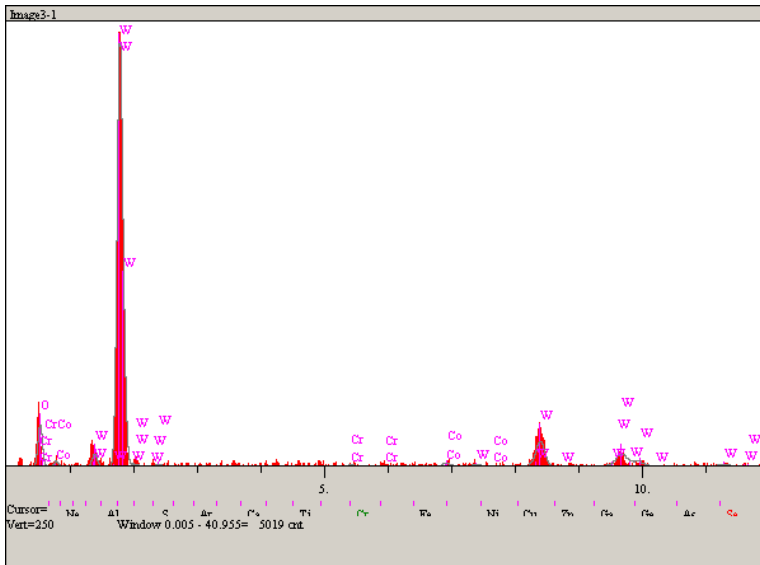
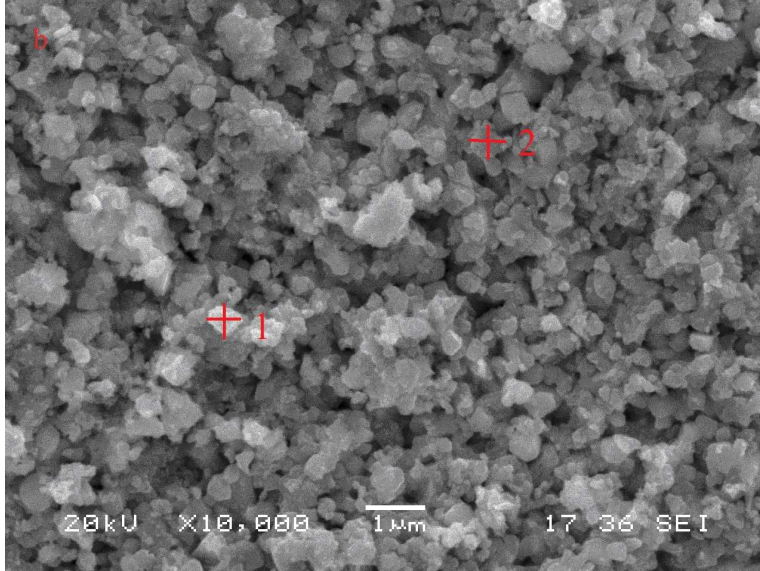
Şekil 5.27. 800°C de 2 saat bekletilmiş numunenin EDX analizi (X500)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	8.96	1.893	7.334	wt. %	
Cr	Ka	4.20	1.296	1.222	wt. %	
Co	Ka	12.32	2.219	5.006	wt. %	
W	La	43.00	4.146	86.438	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

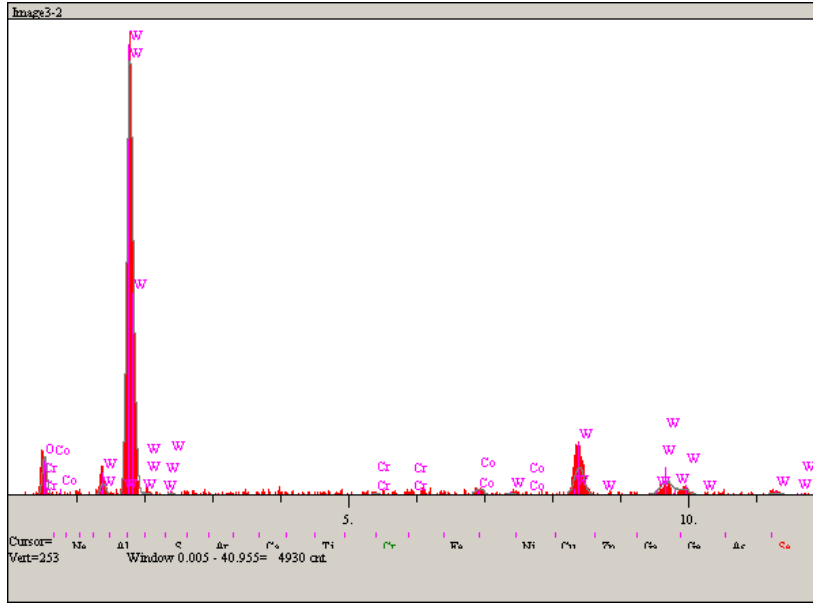
Şekil 5.28. 800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafı ve EDX analizi (X500)

Şekil 5.29 ve 5.30'a göre yuvarlak gözüken koyu renk ve açık renk olan noktaların analiz sonuçlarının aynı olduğu renk farkının yükselti farkından dolayı oluştuğu anlaşılmaktadır.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	20.43	2.858	22.657	wt. %	
Cr	Ka	1.57	0.793	0.683	wt. %	
Co	Ka	3.16	1.124	1.933	wt. %	
W	La	25.08	3.167	74.727	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

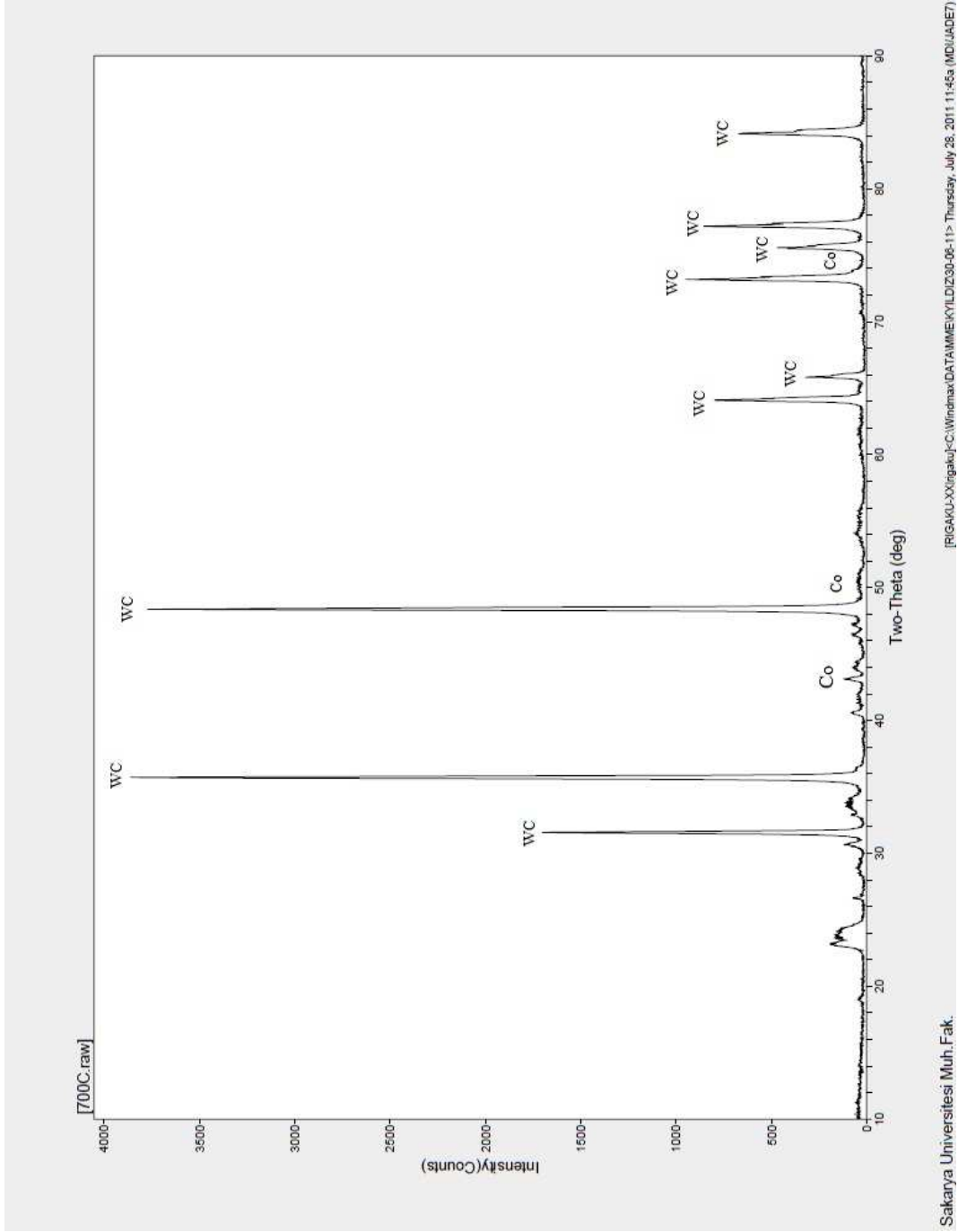
Şekil 5.29. 800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin SEM fotoğrafı ve 1 nolu bölgesinin EDX analizi



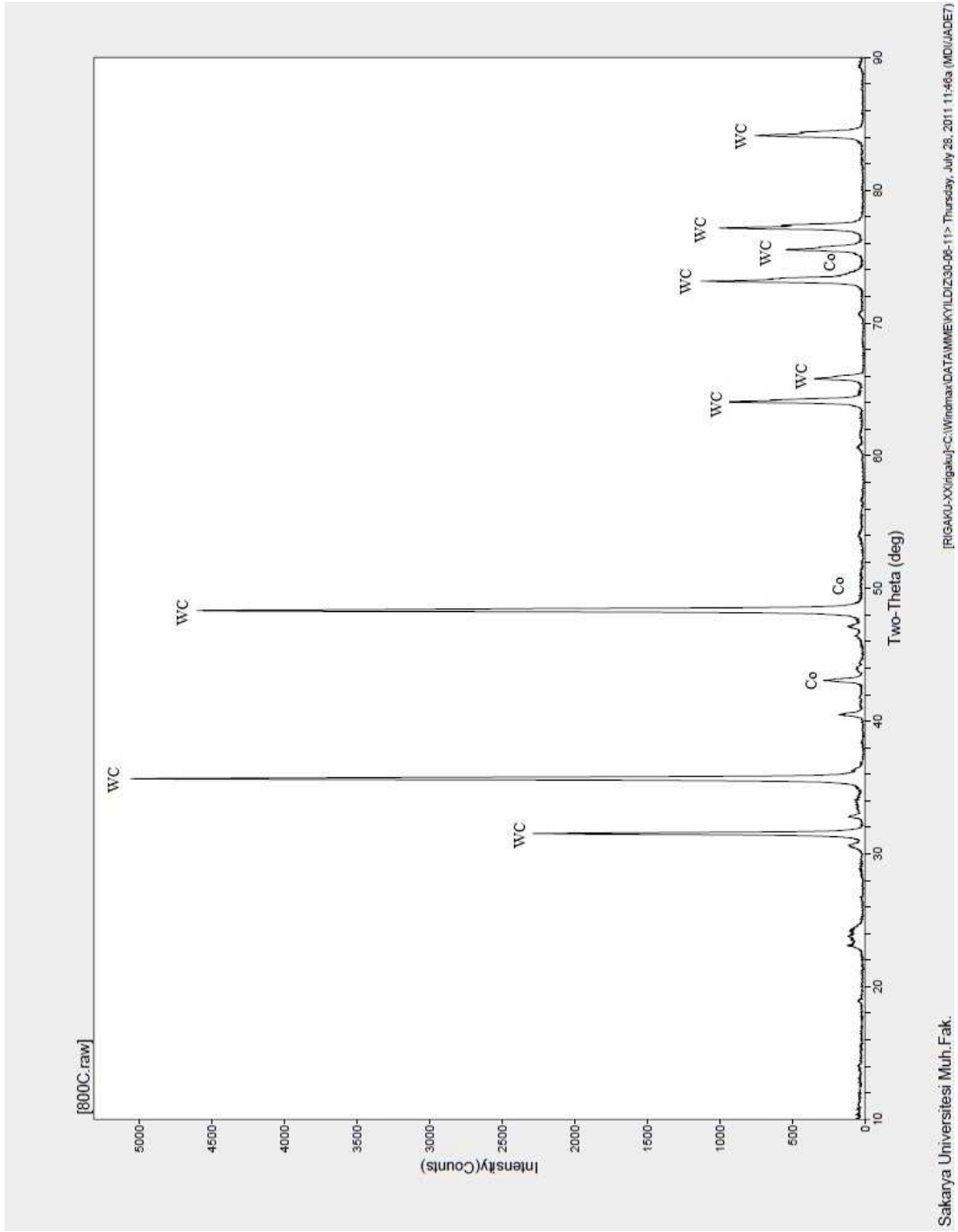
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
O	Ka	17.75	2.663	19.285	wt. %	
Cr	Ka	1.66	0.814	0.690	wt. %	
Co	Ka	5.48	1.480	3.217	wt. %	
W	La	26.93	3.280	76.808	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 5.30. Şekil 5.15 deki 2 nolu bölgenin EDX analizi

Şekil 5.31 de 700°C de 3 saat, Şekil 5.32 de ise 800°C de 3 saat çinko banyosunda işlem gördükten sonra elde edilen ürünlerin XRD analizleri verilmiştir. Her iki ürünün XRD analizleri birbirine benzer pikler vermiştir. Kimyasal olarak ve faz yapısı olarak aynı olduklarını göstermektedir. Ürün içerisinde kalıntı çinko bulunmamaktadır. İşlem süresi ve sıcaklığının değişimi ile öğütülebilirlik ve bu öğütme ile elde edilen partikül boyutu değişmiştir.



Şekil 5.31. 700°C de 3 saat bekletilmiş numunenin XRD analizi



Şekil 5.32. 800°C de 3 saat bekletilmiş numunenin XRD analizi

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

WC-Co hurdalarından WC ve Co bileşenlerinin premetalurjik yolla geri kazanımında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiş ve daha ileriki çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

6.1. Sonuçlar

WC-Co hurdalarının ergimiş çinko banyosunda farklı sıcaklık (700, 750, 800 C) ve farklı sürelerde (1,2 ve 3 saat) bekletilmesi sonrasında bileşenlerin geri kazanımı ile ilgili elde edilen genel sonuçlar;

- a) 700 C lik çalışma ortamının bu işlem için yeterli gelmediği görülmüştür öğütme sonrasında da partiküller iri taneli kalmıştır. Bu sıcaklıkta işlem süresinin arttırılması öğütme işleminin kolaylaşmasına neden olmasına karşın homojen ve arzu edilen bir partikül boyutunda elde edilememiştir.
- b) 750 ve 800 C 1 saatlik ergimiş çinko banyosunda çözündürme işlemleri sonrasında da elde edilen ürünler arzu edilen boyuta öğütülebilme durumuna da sahip olmamıştır. Bu sıcaklıklarda işlem süresinin artması ile kolay öğütülebilir ve arzu edilen boyutlara indirilebilir tozlar elde edilmiştir.
- c) 800 C 3 saatlik çalışma sonrasında elde edilen süngerimsi ürün çok kolay öğütülebilmiş ve içinde kaba partiküllerin olmadığı bir toz kütlesi elde edilmiştir.

- d) inko banyosunda bekletme işleminden sonra 1000 C 3 saat lik çinko buharlaştırması başarıyla gerçekleştirilmiş ve yapılan EDX ve XRD analizlerinde kalıntı çinkoya rastlanmamıştır.

6.2. neriler

WC-Co hurdalarının ergimiş çinko içinde çözündürülmesi sonrası elde edilen üründe ana bileşenler olarak WC ve Co bileşenleri bulunmaktadır geri kazanılan bu tozların daha ileriki aşamalarda ve uygulamalarda ayrı ayrı değerlendirilmesi amaçlandığında Co bileşeni kimyasal yöntemlerle ayrıştırılabilir ve bileşenler ayrı ayrı elde edilebilir. Böyle bir durumda elde edilen tozların kimyasal yolla bileşenlerine ayrılma çalışması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] SMITH, C.R., WULFF, T., Powder Metallurgy, American Society for Metals, 582, 1942.
- [2] KARA, H., Elementel W ve C Tozlarından Mekanik Alaşımlama Süreçleri Sonucu Geliştirilen WC Toz Alaşımı ile Sinter WC-Co Alaşımının Mikroyapısal Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.
- [3] LASNER, E., SCHUBERT, W.D., Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds, Kluwer Academic, New York. 1999.
- [4] PESTRELİ, D., Mekanik Alaşımlama Yönteminin WC-Co Sert Metal Sisteminin Sinterleme Davranışı Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [5] KARAYAZGAN, N., WC-Co Esaslı Kesici Takım Uçlarının Elektrolitik Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [6] GURMEN, S., Şelat Yapıcı Katkılı Asidik Liç Yoluyla Şelit Konsantrelerinden Volfram Tozu Üretimi, Doktora Tezi İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998.

- [7] ÖZÜDOĞRU, R.E., WC-Co Semente Karbürlerin Üretimi ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [8] <http://www.chinatungsten.com/Tungsten-Applications/Cemented-Carbides.html>
- [9] KURT, A.O., Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2004.
- [10] YILMAZ, M., Toz Metalurjisi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1986.
- [11] ANIK, S., DİKİCİOĞLU, A., VURAL, M., İmal Usulleri, 2006.
- [12] ERSÜMER, A., Toz Metalurjisi, İ.T.Ü., İstanbul, 1970.
- [13] UPADHYAYA, G.S. Cemented Tungsten Carbide; Production, Properties, and Testing, Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- [14] <http://www.khs.kitakyu.com/product/recycle.html>
- [15] <http://www.kohsei.co.jp/english/business/kitakyushu.html>
- [16] BARRON, J.C., The Electrochemistry of Zn in Deep Eutectic Solvents, University of Leicester, 2010.
- [17] GÜRMEEN, S., Recovery of Nano-Sized Cobalt Powder from Cemented Carbide Scrap, Turkish J. Eng. Env. Sci., 29-2005, 343-350, 2005.
- [18] SASAI, R.A. , INAGAKI, F.A., GAO, N.F.B., ITOH, H.A., Resource Recovery from Cemented Carbide by Subcritical Hydrothermal Treatment, Journal of the Society of Materials Science, 55(3), 254-257, 2006.

- [19] GAO, N.A.B., INAGAKI, F.A., SASAI, R.A., ITOH, H.A., WATARI, K.B., Resource Recovery of WC-Co Cermet Using Hydrothermal Oxidation Technique, *Key Engineering Materials*, 280-283, 1479-1484, 2007.
- [22] KOJIMA, T.A.B., SHIMIZU, T.A., SASAI, R.A., ITOH, H.A., Recycling Process of WC-Co Cermets by Hydrothermal Treatment, *Journal of Materials Science*, 40, 5167-5172, 2005.
- [21] ABADI, A.G.N., SARRAF-MAMOORY, R., Controlling of The Effective Parameters in Recovery of Tungsten Carbide Powder Via Polarization Curves Study, *Amirkabir (Journal of Science and Technology)*, 16, 57-63, 2005.
- [22] NAKAMURA, M., TAGUSARI, M., Recycling Technique of WC Fine Powder Contained in Cemented Carbides by Tin Impregnation Method, *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin*, 52, 317-321, 2005.
- [23] NAKAMURA, M., ONO, T., KAMADA, K., Some Physical Properties of Regeneration Cemented Carbide Usingrecycling WC Fine Powder by Tin Impregnation Method, *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin*, 52, 322-326, 2005.
- [24] KIM W., KIM, B.-S., PANDEY B.D., Recycling of WC-Co Hardmetal Sludge by a New Hydrometallurgical Route, *International Jurnal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29, 365-371, 2011.
- [25] SASAI, R., SANTO, A., SHIMUZI, T., KOJIMA, T., ITOH, H., Development of New Recycling System of WC-Co Cermet Scraps, *Waste Management and The Environment*, 13-22, 2002.

- [26] JOOST, R., PIRSO, J., VILJUS, M., Recycling Of Hardmetal Scrap To WC-Co Powder By Oxidationreduction Process, Proceedings of The 6th International Conference of Daaam Baltic Industrial Engineering, Pts 1 and 2, 449-454, 2008
- [27] KOJIMA, T., SHIMIZU, T., SASAI, ITOH, H., Recycling Process of WC-Co Cermets by Hydrothermal Treatment, Journal of Materials Science, 40, 5167-5172, 2005.
- [28] GAO, N., SASAI, R., ITOH, H., SUZUMURA, Y., Recycling of WC-Co Cermet by Hydrothermal Treatment in Acidic Aqueous Solutions, Environmentally Benign Materials, Processing, and Systems, 112, 1387-1392, 2004.
- [29] SAMPATH, A., SUDARSHAN, T.S., Recycling of WC-Co From Scrap Materials, Powder Metallurgy, 45, 21-24, 2002.

ÖZGEÇMİŞ

Engin ŞAHİN, 11.03.1984 de İstanbul' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kartal'da tamamladı. 2001 yılında Hacı Hatice Bayraktar Lisesi, Fen Bilimleri Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme mühendisliği bölümünü 2008 yılında bitirdi.