## Kesici Karbür Uçlarının Pirometalurjik Yolla Geri Kazanımı ve Kaplama Uygulamalarında Kullanım Potansiyelinin Araştırılması

Proje No: 110M201

Prof. Dr. Fatih ÜSTEL Prof. Dr. Ahmet TÜRK Doç. Dr. Kenan YILDIZ Doç. Dr. Ali Osman KURT

> KASIM 2012 SAKARYA

## ÖNSÖZ

Günümüzde enerji kaynaklarının sınırlı olması ve enerji kaynaklarının çevreye olan olumsuz etkileri enerjinin verimli kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Aşınma uygulamalarında önemli kullanım alanları olan volfram karbür (WC), hammadde fiyatının pahalı olması ve üretimde ihtiyaç duyulan enerji maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle geri kazanım süreçleri ile ilgili yoğun çalışmaların yapıldığı bir malzemedir.

Bu proje çalışmasında kesici uç takımlarının bileşiminde bulunan karbürlerin (WC, TiC, TaC) çinko banyosunda ergitilerek geri kazanılmasına yönelik çalışmalar yapılmış ve geri kazanılan WC hurdasından aşınma uygulamaları için kaplamaların üretildiği tozlar hazırlanmıştır.

Üretim sürecinde püskürtme kurutma sistemi ile tozlar kaplama sürecine uygun hale getirilmiş ve daha sonra yüksek hızlı oksi-yakıt (HVOF) tekniği ile WC esaslı kaplamalar üretilmiştir.

Üretilen kaplamalar, muhtelif tekniklerle (optik mikroskop, XRD, SEM-EDX) yapısal olarak karakterize edilmiş ve mekanik özelliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır.

Araştırmanın son aşamasında ise hurdadan geri kazanılan tozlar ve ticari olarak satılan WC-Co tozlarından üretilen kaplamaların aşınma davranışları karşılaştırılmıştır.

Proje, TÜBİTAK-MAG tarafından maddi olarak desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	1
TABLOLAR LİSTESİ	3
ŞEKİLLER LİSTESİ	4
ÖZET	6
ABSTRACT	8
BÖLÜM 1. GİRİŞ	10
BÖLÜM 2. TEORİK BİLGİLER (WC-Co Hurdalarının Geri Kazanım Süreçleri)	. 12
2.1. Asit Liçi Yardımıyla Geri Kazanım	. 13
2.2. Hidrotermal Oksidasyon Süreciyle Geri Kazanım	. 14
2.3. Oksidasyon Redüksiyon Süreciyle Geri Kazanım	. 14
2.4. Zn Banyosunda Geri Kazanım	15
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	. 17
3.1. Hazırlık Aşamaları	. 18
3.2. Deneysel Sistematik ve Deney Düzeneği	. 19
3.3. Çinko Banyosunda Çözündürme	21
3.3.1. Çinko Banyosunda 700°C'de Yapılan Çözündürme Çalışmaları	. 21
3.3.2. Çinko Banyosunda 750°C'de Yapılan Çözündürme Çalışmaları	. 22
3.3.4. Çinko Banyosunda 800°C'de Yapılan Çözündürme Çalışmaları	.23
3.4. 700°C'de İşlem Sonrası Kazanılan Tozların SEM ve EDX Analizi	.25
3.5. 750°C'de İşlem Sonrası Kazanılan Tozların SEM ve EDX Analizi (1 ve 3 saat)	.26
3.6. 800°C'de İşlem Sonrası Kazanılan Tozların SEM ve EDX Analizi (1, 2 ve 3 saat)	. 28
3.7. Baca Tozunun Analizi	.30
3.8. Geri Kazanılan Tozların Faz Analizleri	.32
3.8.1. Faz Analizleri	.32
3.8.2.Geri Kazanılan Tozların Granülleme Çalışmaları	34
3.8.3. Geri Kazanılan Tozların Tane Boyut Dağılımı	.37
3.9. Sinterleme Çalışmaları	39
3.9.1. Geri Kazanılan Tozların Bağlayıcı Özelliklerinin Belirlenmesi	.39
3.9.2. Açık ve Azot Atmosferi Altında Sinterleme Çalışmaları (Geri Kazanılan Tozlar)	40
3.8.3. Ticari Tozların (Bağlanma) Ultrasonik Testi	42
3.9.4. Geri Kazanılan Tozların Ultrasonik Testi	43

3.10. Ticari ve Geri Kazanılan Tozlardan Kaplamaların Üretilmesi (HVOF)	44
3.11. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	48
3.12. Ticari WC-Co Tozlardan Üretilen Kaplamaların Aşınma Deneyi	49
3.13. Geri Kazanılan Tozlardan Üretilen Kaplamaların Aşınma Deneyi	53
BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	57
KAYNAKLAR	60

## TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3. 1. Püskürtme kurutma in çalışma parametreleri	34
Tablo 3. 2. Kaplama uygulamalarında kullanılan parametreler	44
Tablo 3. 3. Bilyenin aşınma izi hacimleri (Krater)	. 56

#### ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Asetik asit liçi esnasında konsantrasyon, liç zamanı ve çözündürme derinliği ilişkisi. Sekil 2.3. Zn-Co ikili denge diyagramı......16 Şekil 3.6. Geri kazanım sürecinde fırın üzerinde biriken çinko oksit (buharlaştırma sonrası). 21 Şekil 3.7. Zn banyosunda 700°C'de 1 saat işlem gören kesici uç hurdasının makro görüntüleri Şekil 3.14. Zn banyosunda 700°C'de 1 saat işlem gören numune (SEM ve EDX analizi) ....... 25 Şekil 3.15. Zn banyosunda 700°C'de 3 saat işlem gören numune (SEM ve EDX analizi) ........ 26 Şekil 3.16. Çinko banyosunda 750°C'de 1 saat işlem gören numunenin SEM görüntüsü ve EDX Şekil 3.17. Çinko banyosunda 750°C'de 3 saat işlem gören numune (SEM ve EDX analizi) .... 27 Şekil 3.18. Çinko banyosunda 800°C'de 1 saat işlem gören numune (SEM ve EDX analizi) .... 28 Şekil 3.19. Çinko banyosunda 800°C'de 2 saat işlem gören numunenin SEM fotoğrafları ve Şekil 3.20. Çinko banyosunda 800°C'de 3 saat işlem gören numunenin SEM fotoğrafları ve Şekil 3.21. Baca tozunun SEM görüntüsü ve EDX analizi ...... 30 Şekil 3.24. Çinko banyosunda 700°C'de 3 saat işlem sonrası geri kazanılan tozun XRD analizi Şekil 3.25. Çinko banyosunda 800°C'de 3 saat işlem sonrası geri kazanılan tozun XRD analizi Şekil 3.27. İki bar atomizasyon gaz basıncında üretilen tozların SEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 3.28. Üç bar atomizasyon gaz basıncında üretilen tozların SEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 3.30. Granülleme sonrası tozların tane boyut dağılımları (sinterlemesiz durumda)...... 38 Şekil 3.32. Toz yüzeyinden bölgesel olarak alınan EDX analizi...... 40

Şekil 3.33. 800 °C'de 2 saat süreyle açık atmosferde-sinterlenen toz karışımı (toz oksitlenmiş) Şekil 3.34. Azot atmosferinde sinterlenmiş tozun genel ve detay SEM görüntüsü (800°C, 2s) Şekil 3.36. Geri kazanılan tozların ultrasonik test sonrası genel ve detay SEM görüntüleri .... 44 Sekil 3.37. Ticari tozlardan üretilen kaplamaların üst yüzey ve kesit mikroyapı görüntüsü .... 45 Şekil 3.38. Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların optik mikroskop görüntüleri ...... 45 Şekil 3.39. Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların üst yüzey ve kesit SEM görüntüsü Şekil 3.41. Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri ...... 49 Sekil 3.42. a) Ticari tozun SEM görüntüsü, b) Tane boyut dağılımı c) kaplama mikroyapısı.... 50 Şekil 3.43. Ticari tozdan üretilen kaplamaların aşınma izleri ve EDX analizleri (500 m, 5N) ... 51 Şekil 3.44. Ticari tozdan üretilen kaplamaların aşınma izleri ve EDX analizleri (1000 m, 5N) 52 Şekil 3.46. Geri kazanılan tozdan üretilen kaplamaların aşınma izi ve EDX analizi (500 m, 5N) Şekil 3. 47 Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların asınma iz ve özellikleri (1000m, 5N) 

#### ÖZET

Kesici uçların, kesme kenarlarında meydana gelen %1–2 oranındaki hasarla hurda duruma gelmesi kesici uçların tekrar değerlendirilmesi fikrinin uzun yıllardır düşünülmesini sağlamıştır. Sert metal bünyesindeki karbür partiküllerinin ve bağlayıcı kobaltın geri kazanılmasına yönelik olarak farklı süreçler denenmiştir. Bunlar; asit liçi, uçurma (oksitleme-redükleme) ve elektrolitik geri kazanım yöntemleridir. Dünya üzerinde farklı ülkelerde farklı teknikler kullanılarak gerek karbür gerekse kobaltın geri kazanımına yönelik endüstriyel tesisler kurulmuştur. Bu süreçlerin birbirine göre avantajları bulunmasının yanında çevreye farklı şekillerde zararlı etkilere sahip oldukları da bilinmektedir.

Bu projeye konu araştırmada kesici uçlardan volfram karbür-kobalt sermetlerinin Zn banyosunda çözündürülmesi ile geri kazanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ergimiş çinko banyosunda kesici uçun bünyesindeki kobalt metali çözünmekte, volfram karbür parçacıkları ise ergimiş metal banyosunun dibine/tabanına çökmektedir.

Çözündürme işlemleri özel tasarımlı bir fırında, koruyucu argon gazı atmosferinde, ergitilmiş saf çinko banyosu içerisine eriyik banyosunun ağırlıkça %10`unu kesici uç teşkil edecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Kesici uç içeren çinko banyosu sırasıyla 700°C, 750°C ve 800°C sıcaklıklarda 1, 2 ve 3'er saat olmak üzere bekletilmiş ve sonrasında ise fırın sıcaklığı 1000°C'ye çıkartılarak 2 saat süre ile çinkonun buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözündürme sıcaklığı (800°C) ve süresi (3 saat) arttıkça, çinko banyosunda çözünen kobalt miktarı da artış göstermiştir.

Pota dibinde kek olarak arta kalan kütlenin XRD ve EDX analizinden bileşimin kobalt (%3-5 Co) ve volfram karbürden oluştuğu izlenmiştir. Elde edilen keksi yapıdaki malzeme bilyeli bir değirmende öğütülmüş ve kaplama uygulamalarında kullanılan ticari tozun bileşimindeki kobalt miktarı olan %12 Co seviyesine yükseltmek için sisteme kobalt ilavesi yapılarak tozlar püskürtmeli kurutucu yardımıyla granül hale getirilmiştir.

Son olarak geri kazanılan ve orijinal WC-Co tozlarından DJ 2600 tabancalı (H<sub>2</sub> gazı kullanır) HVOF sistemi kullanılarak paslanmaz çelik altlık üzerinde kaplamalar üretilmiş ve her iki tür kaplama yapısal (XRD, Optik, SEM) ve mekanik karakterizasyona (sertlik, kazımalı aşınma) tabi tutulmuştur.

HVOF ile üretilen kaplamalarda, tabakanın homojen kalınlıkta olması, (yüksek bağ mukavemeti için) kaplama-altlık ara yüzeyinin gözeneksiz ve bünyenin homojen karbür parçacık dağılımına sahip bulunması uygulama açısından önem arz etmektedir.

Elde edilen sonuçlar ticari tozlar kullanılarak üretilen kaplamaların yapısal ve mekanik olarak beklentileri karşıladıklarını ancak geri kazanım tozlardan üretilen kaplamaların ise kullanım açısından bir takım problemler üretebileceğini göstermiştir.

Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların iki farklı mesafede (17,5 ve 5,6 mm) gerçekleştirilen yüzey pürüzlülüğü ölçümleri 18,5µm ve 26,5µm gibi farklı değerler vermiştir. Ticari tozların yüzey pürüzlüğü değeri ise (Rz) aynı mesafeler için 27,0 µm ve 29,5 µm gibi birbirine yakın değerler olarak elde edilmiştir. Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların bir birinden farklı değerlerde çıkmasının nedeni kesici uç bünyesindeki karbür parçacık boyutlarının homojen olmamasından kaynaklandığı yapılan mikro yapı incelemelerinde belirlenmiştir.

Ticari tozlardan üretilen kaplamaların sertliği 1350-1500 HV<sub>0.3</sub> arasında bir değer gösterirken geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların sertlikleri 800-1000 HV<sub>0.3</sub> olarak ölçülmüştür. Orijinal tozlardan üretilen kaplamaların sertlik değerleri literatürde verilen değerlere uygun olmakla birlikte, üretilen tozlardan elde edilen kaplamalarınki ise düşük olarak kabul edilmiştir.

Ticari ve geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların aşınma özelliklerinin belirlenmesinde kazımalı tip bir aşınma deneyi kullanılmıştır. Üretilen kaplamalar kuru aşınma şartlarında 5N yük ve 500m ve 1000m aşınma yollarında test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kesici Uç, WC-Co, HVOF, WC-Co Kaplama, Aşınma

# Recovery of Carbide Cutting Tools with Pyrometallurgical Method and Investigation of Their Potential Use in Coating Applications

#### ABSTRACT

The fact that the tips of cutting tools become scrap because of 1-2% damage on their edge enables the idea of recycling the cutting tools to be thought for many years. In this respect, different methods such as acid leaching, evaporation (oxidizing-reducing) and electrolytic recovery technique have been tried to regain the carbide particles and cobalt from the tools' tips. In different countries worldwide, various industrial plants have been established in order to recover the carbide and cobalt from the scraps by different techniques. Although these processes have some advantages among themselves, it is also known that they have different deleterious effects on the environment.

The work carried out in this project is about the regaining of tungsten carbide and cobalt from cutting tools' tips using liquid zinc as dissolution media. Cobalt in the tips dissolves in liquid Zn bath while WC grains settle at the bottom during the process.

Dissolution process was carried out in a specially designed furnace under argon gas atmosphere where cutting tools' tips were put inside the high purity liquid Zn bath (10wt.% of tips and 90wt.% of Zn in liquid form). Tips in liquid Zn bath were hold at 700, 750 and 800°C, respectively for 1, 2 and 3 hours for dissolution and afterwards temperature of the solution were increased to 1000 °C and held there for 2 hours for the evaporation of Zn. As the dissolution temperature (800°C) and time (3h) increased, the amount of the dissolution of cobalt in Zn also increased.

After dissolution, the remaining, in the form of a cake settled at the bottom of the container, was analyzed using XRD and EDX displaying that 3-5% of the constituents were cobalt and the rest was WC. The product in the cake form was powdered using ball-milling instrument before granulating them using spray drying. Before granulation process, the content of the cobalt was increased to 12wt. %, the level in which commercial WC-Co used for spray coating possesses.

Finally, the coatings were deposited onto stainless steel substrates by using HVOF system with DJ 2600 gun (uses H2 gas as fuel) consuming both the commercially available WC-Co granules and as-produced one from scrap cutting tools' tips. Microstructure (XRD, Optical, and SEM) and mechanical (hardness, reciprocating wear test) characterization tests were carried out on the coatings.

It is important to have uniform coating thickness and be free of porosities at the interface between substrate and coating layer (in order to possess high bond strength) and have homogeneously distributed carbides within the coatings produced by HVOF system.

The coatings produced from commercial powders satisfy microstructure and mechanical expectations, whereas coatings manufactured from as-produced powders showed some features that may have drawback effects in the applications.

Surface roughness (Rz) of the coatings produced from recycled powders was measured as 18,5  $\mu$ m and 26,5  $\mu$ m from two different quantifying distances (of 17,5 and 5,6 mm). For commercial powders, the roughness values were obtained as 27,0  $\mu$ m and 29,5  $\mu$ m, which are approximate values. The microstructural investigations revealed that the different roughness values of the coatings produced from recycled powders were due to inhomogeneity of the carbide grains in cutting tools' tips.

The coatings produced from commercial powders showed 1350-1500 HV0.3 microhardness values, whereas the coatings from recycled powders revealed 800-1000 HV0.3. The hardness values of the coatings produced from commercial powders were in line with literature though the hardness of the coatings produced from recycled powders shows relatively low values.

Reciprocating wear tests were administrated so as to measure wearing behavior of the coatings obtained from both commercial and recycled powders. The tests were carried out under 5N load in dry water conditions for 500m and 1000m wear distance.

Keywords: Cutting tool, WC-Co, HVOF, WC-Co coating, Wear

#### **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Ülkemizin hızlı endüstrileşme ve sanayi hamlesinde imalat sektörü ve özellikle de talaşlı imalat uygulamaları büyük bir öneme sahiptir. Talaşlı imalat (kesme ve delme gibi) operasyonlarında kesici takımlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kesici takımlar, metal karbür parçacıklarının/partiküllerinin (WC, TiC, TaC, Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub> gibi) bağlayıcı bir metal (genellikle kobalt) ile karıştırılması ve sonrasında sinterleme ile üretilen özel malzemelerdir. Kesici uç malzemeleri kesme köşe ve kenarlarında meydana gelen mikron seviyesindeki bir hasarla kullanım dışı kalmaktadır. Takımın devre dışı kalmasına neden olan hasarın takım malzemesinin yüzey alanına olan oranı yaklaşık %1-2 seviyesindedir. Takım üretiminde kullanılan metal-karbürlerin (WC, TiC ve TaC) fiyatları oldukça yüksektir ve her geçen gün artmaktadır.

Sert metallerdeki kıymetli karbür ve kobalt bileşenlerinin geri kazanımı farklı yöntemlerle mümkün olabilmektedir. Yapılan çalışmalar; asit liçi, oksidasyonla uçurma ve elektrolitik süreçlerle volfram karbür (WC) ve kobaltın geri kazanılmasına yöneliktir. Bu süreçler, hem çevreye yaydığı zararlı atıklar nedeniyle hem de pahalı bir işlem olması nedeniyle uygun görülmemektedir. Kesici uçların geri kazanımına yönelik süreçlerden bir tanesi de çinko banyosunda kobaltın çözündürülmesiyle kobaltın ve karbür malzemelerin geri kazanılması sürecidir.

Sert metal uçların ergimiş çinko banyosunda dinamik olarak çözündürülmesi ve sonrasında banyo bileşenlerinin (Zn ve Co) uçurulmasıyla arta kalacak olan karbür partiküllerinin (başta WC, TiC ve TaC) kaplama operasyonlarına uygun toz üretiminde kullanılması çalışmanın konusunu oluşturmaktadır.

Çalışma içerik bakımından 2 ana gruba ayrılmıştır. Bunlar; üretim (kazanım-yeni toz-kaplama) ve karakterizasyon aşamalarıdır. Üretim çalışmaları da kendi içerisinde 3 alt gruba ayrılmıştır. Bunlar; Zn banyosunda sert metal uçların geri kazanımı (çözündürme süreci/aşaması), geri kazanılan karbür partiküllerinden yeni bir toz eldesi (kısmen üretimi) ve tozların aşınmaya dirençli kaplama üretiminde kullanılmasıdır.

Tozların Zn banyosunda geri kazanımına yönelik süreçte; Zn banyosunun sıcaklığı, çözündürme süresi kontrol edilerek çinko içerisinde kobaltın çözünerek volframkarbürün ayrılması ve daha sonra çinkonun uçurularak kobaltın ve karbür partiküllerinin eldesine çalışılmıştır.

Kaplama operasyonuna uygun özellikte (tane boyutu ve boyut dağılımı) tozların eldesi amacıyla kesici uç hurdaları Zn banyosunda çözündürme sonrasında elde edilen hurda kekinin attritör ve bilyalı değirmenlerde öğütülmesiyle tozlar hazırlanmıştır.

Homojen tane boyutuna sahip bu tozlar kaplama uygulamalarında kullanılmak üzere püskürtme kurutma (sprey dryer) cihazı yardımıyla aglomere edilmiştir. Küresel şekilli tozların/granüllerin püskürtmeye uygun akıcılık ve boyut dağılımı için spray dryer atomizasyon gaz basıncı optimize edilmeye çalışılmıştır.

Aglomere olan tozlar muhtelif gaz ortamlarında sinterlemeye tabi tutulmuş ve kaplama üretimi esnasında tozun püskürtme sürecinde dağılmasının önüne geçilmeye çalışılmıştır.

Hem ekonomik hem de çevresel faktörlerin önem kazandığı günümüzde daha düşük maliyette ve yüksek verimlilikte sert karbür uçlarının geri kazanımı ve bunların kaplama uygulamalarında değerlendirilmesi oldukça önemlidir ve ekonomik bir potansiyele sahiptir.

#### BÖLÜM 2. TEORİK BİLGİLER (WC-Co Hurdalarının Geri Kazanım Süreçleri)

Kesici uçlar, öncelikle talaşlı imalat operasyonlarında (kesme, delme, çekme vb.) uygulamalarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ucun karbürünü oluşturan volfram metali madencilik, çelik sanayi, refrakter malzeme, uçak uzay sanayi gibi kullanım alanlarına sahip olmakla birlikte volframın büyük çoğunluğu kesici takım ucu üretiminde (WC olarak) kullanılmaktadır.

Kesici uç üretiminde kullanılan volfram karbürlerin kullanım sonrası nispeten kolay toplanabiliyor olmaları ve hurda olarak yüksek ekonomik değere sahip olmaları nedeniyle geri kazanımları gerek ekonomik gerekse çevresel nedenlerle önemlidir. Volframın pahalı bir metal olduğu düşünüldüğünde, geri dönüşümü oldukça önemlidir. Bu nedenle kesici uçların geri kazanımına yönelik bilimsel araştırmalar ve endüstriyel ölçekteki çalışmalar uzun yıllardır devam etmektedir.

Volfram karbür kesici uçların geri kazanımına yönelik çalışmalar 3 ana grupta toplanabilir: Bunlar; (i) kesici uçların hidrometalurjik asit liçi süreçleri (asetik, sülfürik, nitrik ve hidroklorik asit), (ii) hidrotermal oksidasyon süreci ve (iii) yüksek sıcaklık oksidasyonu-redüksiyon süreci ile geri kazanımları şeklindedir. Ayrıca daha sınırlı olarak elektrokimyasal çözündürme ve hurda uçların toz haline getirildiği mekanik öğütme süreçlerine de başvurulduğu görülmüştür. 1970'li yıllarda ortaya çıkan ve patentlenen çinko kazanım süreci de geri dönüşüm uygulamalarında kullanılan farklı bir yöntemdir [SHEDD, 2005/1].

Genel olarak kimyasal süreçlerin bütün hurda türlerini işleyebilme ve empüriteleri uzaklaştırabilme gibi avantajları vardır. Fakat bu yöntemler yüksek maliyet, yüksek çözücü ve enerji tüketimi gereksinimi, daha düşük verimlilik ve doğrudan metotlara göre daha fazla atık çıkması gibi dezavantajlara sahiptir. Kimyasal geri dönüşüm ile doğrudan geri dönüşüm süreçleri arasındaki denge, tungsten endüstrisini geri dönüştürülen malzemelerdeki safsızlık seviyesini ve geri dönüşüm maliyetlerini azaltmaya yöneltmiştir. Bu nedenle tunstenvolfram bazlı hurdaları işlemek için birçok metot ortaya çıkmıştır [SHEDD, 2005/1].

Geri dönüşüm çerçevesinde semente karbürlerin öğütülerek yeniden üretim sürecine katılması ekonomik zorunluluğun bir gereğidir. Bu işlem Asya ülkelerinde Avrupa ülkelerine kıyasla daha yaygındır. Amerika Birleşik Devletleri`nde semente karbür hurdalarının %35'inin kimyasal süreçlerin kullanımıyla, %25'inin çinko banyosu süreci ile geri kazanıldığı ve %5 oranındaki hurdanın ise değerlendirilmediği rapor edilmiştir. Çinko sürecinin semente karbürlerin dönüşümünde kullanımının ise son yıllarda arttığı izlenmektedir [SHEDD 2005/2].

#### 2.1. Asit Liçi Yardımıyla Geri Kazanım

Asidik liç işlemleriyle geri dönüşüm süreçleri, sert metal uç içerisindeki bağlayıcının çözeltiye alınması ve metal karbür partiküllerinin serbest hale geçmesi düşüncesine göre yapılmaktadır. Bağlayıcı kobalt metalin çözündürülmesine yönelik olarak birçok asit bileşenleri denenmiştir. Her ne kadar kobalt birçok asit içinde çözünse de, emisyon problemleri oluşturmadan endüstriyel bir süreç inşa etmek zordur. Sülfürik, nitrik veya hidroklorik asit kullanan operasyonların çevreye olumsuz etkileri bulunmaktadır ve kullanılan düşük pH, asidin seçici liç özelliğine etki etmekte, oluşan tungstik asit liç edilen bölgelerdeki gözeneklere çökerek liç işlemini sınırlayıcı etkiler meydana getirmektedir [EDTMAIER, 2005]. Bu durumu önlemek için hurda mikron boyutuna parçalanır. Ancak bu boyut küçültme işlemi maliyeti artırır ve demir kirlenmesi meydana geldiğinden tercih edilmemektedir. Orijinal boyut ve şekildeki sert metal hurdalarını ekolojik açıdan liç etmek için asetik asit kullanılmıştır. Bu yöntemin avantajı hurda boyut küçültme işlemine gerek duyulmamasıdır. Asetik asit ile yapılan işlem sonucunda bağlayıcı kobalt seçici olarak çözeltiye alınmakta ve geri kazanımı gerçekleşebilmektedir [EDTMAIER, 2005].

Şekil 2.1.'de kesici uç hurdasının asetik asit ile yapılan liç işleminde, asitin ulaştığı liç tabakası kalınlığı ile asit konsantrasyonu ve çözünme zamanı görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi sadece 2,5 mm asit etki derinliği için yaklaşık 300 saat bir bekleme zamanına gereksinim duyulmaktadır [EDTMAIER, 2005]. Bu durum asetik asit liçinin cm ölçülerine sahip bir hurda kesici uçun değerlendirilmesinde kullanıldığında gereken zamanın ne kadar uzun olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.1. Asetik asit liçi esnasında konsantrasyon, liç zamanı ve çözündürme derinliği ilişkisi.

Semente volfram karbür hurdalarının değerlendirilmesinde kullanılan bir diğer asidik liç işlemi nitrik asitle yapılmıştır. Hurda sarsıntılı (titreşimli) bir değirmende öğütülmüş, akabinde çeşitli parametreler (liç sıcaklığı, liç süresi, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı) kullanılarak nitrik asitle liç edilmiş ve bağlayıcı olan kobaltın çözünme verimleri incelenmiştir. Bu çalışmada nano boyutlu kobalt tozlarının eldesi amaçlanmıştır [GÜRMEN, 2005]. Nitrik asidin yanı sıra fluorik (HF) asidin de kullanıldığı bir başka çalışmada WC-Co hurdalarında hidrotermal oksidasyon işlemiyle WO<sub>3</sub> tozları elde edilmiş, kobalt ise çözeltiye geçmiştir. Sonuç olarak WC-Co hurdalarından W ve Co kazanmada bu yöntemin tercih edilebilir yöntemlerden biri olduğu belirtilmiştir [GÜRMEN, 2005]. Bir başka hidrometalurjik değerlendirme yönteminde ise WC-Co hurdaları HCl çözeltisinde 110°C'nin üzerinde hidrotermal işleme tabi tutulmuş ve Co bağlayıcı fazı çözündürülmeye çalışılmıştır. Kobaltın çözündürülerek uzaklaştırılmasından sonra elde edilen WC tozlarının oldukça gevrek olduğu ve kolaylıkla pulverize edilebileceği de ifade edilmiştir [SASAI, 2006].

Asit liçine benzer bir yöntem olarak, kesici uç hurdalarından volfram karbürün ve kobaltın elektrolitik olarak kazanılması hedeflenmiş ve elektrolit olarak kullanılacak farklı asitlerin (HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) kobalt çözümlendirilmesine etkileri tespit edilmiştir. Elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve deney süresi gibi parametreler incelenmiş ve 1000 A/m<sup>2</sup> de 3M fosforik asitin (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) kobalt çözümlendirilmesi için uygun bileşim olduğu tespit edilmiştir. Asit liçinin uzun süreli olması ve yüksek enerji sarfiyatı (1000 Amper) nedeniyle bu yöntem kullanımı ekonomik değildir [KARAYAZGAN, 2005].

#### 2.2. Hidrotermal Oksidasyon Süreciyle Geri Kazanım

Oksitleyici ekstraksiyon sürecinde geri dönüştürme işleminin ilk kademesi hurda, NaNO<sub>3</sub> ve NaNO<sub>2</sub> gibi oksitleyici bileşenlerle kavrulmakta veya füzyon işlemine tabi tutulmaktadır. Buradan elde edilen malzeme suyla muamele edilerek sodyum tungstat çözündürülmekte, filtrasyon ve çöktürme işlemleriyle empüriteler uzaklaştırılmaktadır. Sodyum iyonlarını ayırmak için kerosen ve alkil benzen gibi organik çözücüde amin gibi çözünen bir maddeyle sodyum tungstat çözeltisinde volfram parçacıkları ekstrakte edilmektedir. Amonyum polytungstat çözeltisi elde etmek için sulu amonyak çözeltisi ile yeniden ekstrakte edilp, buharlaştırma yöntemiyle çözeltiden amonyum paratungstat kalsine edilip akabinde hidrojenle redüklenerek volfram metali elde edilmektedir [GAO, 2007].

#### 2.3. Oksidasyon Redüksiyon Süreciyle Geri Kazanım

Oksidasyon-Redüksiyon süreci de sermet içindeki bağlayıcı metalinin geri dönüşümünde kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde WC-Co sert metali döner fırında CoWO<sub>4</sub> ve

WO<sub>3</sub> oksit formlarına dönüşmekte, daha sonra bu oksit tozları azot gazı ortamında katı karbonla volfram ve kobalta karbotermal olarak redüklenmektedir [JOOST, 2008].

#### 2.4. Zn Banyosunda Geri Kazanım

1970`lerin sonunda ticarileşen çinko geri dönüştürme sürecinde, temizlenmiş hurda inert bir atmosfer altında 650-800°C sıcaklık aralığındaki bir elektrikli fırında bulunan ergimiş çinko içine daldırılır. Çinko, bağlayıcı olan kobaltla reaksiyona girer ve karbür parçacıkları orijinal hacminin iki katından daha fazla bir hacime şişer. Optimum koşullar Co içeriğine ve çinko/kobalt oranına bağlıdır. Çinko vakum altında 700-950°C'de destile edilir ve geri kazanılır. Karbür parçacıkları ince toz haline getirilmek üzere pulverize edilir ve elenir. Partiküllerin içinde halihazırda kobalt bulunur ve tane boyutu olarak orijinal sinterlenmiş hurdadan bir farklılık göstermez [SHEDD, 2005/1].



Şekil 2. 2. Sert metal malzemelerden çinko geri kazanım süreci

Zn banyosunda Co çözünürlüğünün varlığı Zn-Co denge diyagramında görülmektedir. Zn içinde 800°C'de yaklaşık %10 oranında bir Co çözünürlüğünün gerçekleşeceği Co-Zn ikili denge diyagramından görülmektedir (Şekil 2.3), [OKAMOTO, 2007]. Sıcaklığın artmasıyla Zn banyosu içerisinde çözünen kobalt metalinin miktarı artmaktadır.



Şekil 2.3. Zn-Co ikili denge diyagramı.

Zn banyosu içerisinde Co metalinin çözündürülmesine yönelik çalışmalar 1970'li yıllarda başlamıştır ve çalışmalar halen devam etmektedir. Fakat, patentlenmiş olmasına rağmen konuyla ilgili bilgilerin hala gizli tutulduğu yapılan araştırmalarda gözlenmiştir.

Zn banyosunda çözündürme işleminde, etkili parametrelerden biri sert metali oluşturan uçun bileşimindeki WC partiküllerinin büyüklüğüdür. Son yıllarda yapılan bir çalışmada volfram karbürü bağlayan kobalt matrisinin çözünürlüğünün yine karbür partikül büyüklüğü ile ilişkili olduğu ifade edilmektedir. Nanometre ve mikron boyutunda üretilen WC-Co kaplamalarının Zn banyosundaki çözünürlüğü deneylerinde, nanometre (50-500nm) boyutundaki partiküllerin iri WC partikülleri (500-4000nm) ile bağlanmış yapıya nazaran çok daha hızlı çözündüğü görülmüştür [KIEFFER, 1986].

## BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Projenin deneysel çalışma aşamaları; hurda temini, hurda kesici uçların çinko banyosunda çözündürülmesi ve geri kazanılan tozların sonrasında ise üretilen kaplamaların karakterizasyonu şeklindedir (Şekil 3.1). Ticari toz ve bu tozdan üretilen kaplamalar da analiz ve karakterizasyona tabi tutulmuştur.



Şekil 3.1. Deneysel aşamaların şematik gösterimi.

#### 3.1. Hazırlık Aşamaları

Deneysel çalışmalarda sanayiden temin edilen muhtelif kesme kalemleri ve torna uçları kullanılmıştır. Uçların seçiminde öncelikle yüzeylerinde ince film kaplama (TiN, TiAlN vb) olmamasına dikkat edilmiştir. Geri zamanım öncesi uçların aynı türde olmasına (bileşim olarak) önem verilmiştir.

Zn banyosunda uçlar çözündürme işlemine tabi tutulmadan önce tüm uçlar sıcak su ile yıkanmış sonrasında alkol içerisinde ultrasonik olarak yağ ve kirlerden arındırılmıştır.

Kullanılan uçların resimleri ve kesici uçun parlatılmış yüzeyinden alınan SEM analizi Şekil 3.2.'de verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan WC-Co hurdasının SEM fotoğrafı görülmektedir. Bu fotoğraftan alınan alansal EDX analizi ise Şekil 3.2.'de verilmiştir. SEM fotoğrafından görüldüğü üzere açık renk ve köşeli partiküller WC taneleri olup bu taneler arasında kalan kısımlar ise bağlayıcı Co fazından oluşmaktadır. WC partiküllerinin boyutlarının 1µ'dan küçük olduğu görülmektedir.







Şekil 3.2. Hurda malzemesi kesici uçların mikro yapısı ve SEM analizi

#### 3.2. Deneysel Sistematik ve Deney Düzeneği

Kesici uçlardan volfram karbürün eldesine yönelik olarak çinko banyosundan geri kazanım sürecinin adımları Şekil 3.3.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Çinko banyosunda geri kazanım sürecinin adımları.

Laboratuar ölçekli yapılan deneysel çalışmalarda fırının ve buna bağlı olarak kullanılan potanın kapasitesinin küçük olmasına nedeniyle bir birim çözündürülecek parça (hurda WC-Co) miktarına 28 grama karşılık, %99,9 saflıkta 300gr çinko metali kullanılmıştır. Bu miktar, (çözünen/çözen metal oranı) yaklaşık %10'a tekabül etmekte olup, bu değer literatürden alınmıştır. Çözündürme çalışmalarında Zn ve WC-Co hurda parçaları grafit pota içerisine fırın soğuk durumda iken konulmuş ve ısıtma süresi boyunca koruyucu Ar gazı atmosferi altında 700°C, 750°C ve 800°C sıcaklıklarda 1, 2 ve 3'er saat olmak üzere bekletilmiştir. Daha sonra fırın sıcaklığı 1000°C'ye çıkartılarak, buharlaştırma aşamasına geçilmiş ve bu aşamada çinkonun 2 saat süreyle uçurulma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözündürme işlemlerinde kullanılan sıcaklık–zaman değişimi ilişkisi Şekil 3.4'de görülmektedir.



Şekil 3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözündürme-buharlaştırma süreci

Hurda WC-Co kesici takım uçları Zn banyosunda çözündürme ve uçurma işlemlerinin gerçekleştirildiği özel yapım fırının şematik görünümü ve resmi Şekil 3.5.'de verilmiştir.



Şekil 3.5. Deney fırının şematik görünümü ve imal ettirilen deney düzeneği (sağda).

Pota içerisine yerleştirilen kesici uçlar çözünme sürecinde inert gaz atmosferi altında olmasına rağmen pota yüzeyinde bir oksit tabakası oluşmaktadır. Zn uçurma sürecinde argon gazı kesilerek çinkonun buharlaşması sağlanmaktadır. Fırın üst kısmı ve baca bölümü (borunun içi) tamamen yoğunlaşan çinko oksit ile dolmaktadır (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. Geri kazanım sürecinde fırın üzerinde biriken çinko oksit (buharlaştırma sonrası)

#### 3.3. Çinko Banyosunda Çözündürme

Çinko banyosunda çözündürme işlemleri koruyucu argon gazı atmosferinde 700°C, 750°C ve 800°C'de 1 ve 3 saat süreyle gerçekleştirilmiş sonrasında geri kazanılan hurda kekleri halkalı tip bir değirmende 5 dakika öğütülmüştür.

## 3.3.1. Çinko Banyosunda 700°C'de Yapılan Çözündürme Çalışmaları

Kesici uçlar, bir pota içerisine yerleştirilip fırın sıcaklığı 700°C'ye ulaştıktan sonra süre başlatılmış olup 1 saat ve 3 saat bekleme/deney sonrasında elde edilen numunelerin öğütme öncesi ve sonrası toz fotoğrafları Şekil 3.7. ve Şekil 3.8.'de görülmektedir.

Düşük sıcaklıkta, 700°C'de yapılan çalışmalarda 1 saatlik sürenin kobaltın çözünmesi için yeterli gelmediği geri kazanılan keklerin öğütülememesinden anlaşılmıştır. Kobal kesici uç bünyesinde bağlayıcılık görevini sürdürmektedir. Sürenin 3 saate çıkarılmasıyla elde edilen hurda ürün öğütülebilmiş fakat tozda bir miktar iri/kaba parçacıklar görülmüştür. Bu durum öğütme süresinin biraz uzatılmasıyla ortadan kaldırılabilinecek bir durumdur.



a) Fırından çıkmış numune

b) Öğütülmüş numune

Şekil 3.7. Zn banyosunda 700°C'de 1 saat işlem gören kesici uç hurdasının makro görüntüleri



a) Fırından çıkmış haldeki numune

b) Öğütülmüş numune

Şekil 3.8. Zn banyosunda 700°C'de 3 saat işlem gören hurdanın makro görüntüleri

#### 3.3.2. Çinko Banyosunda 750°C'de Yapılan Çözündürme Çalışmaları

Çözündürme banyosu sıcaklığının 750°C'ye yükseltilmesiyle aynı şartlarda deneylere devam edilmiştir. 750°C sıcaklıkta 1 s ve 3 saat süre ile bekletilen numunenin çinko buharlaştırma sonrası elde edilen ürünün öğütme öncesi ve sonrası fotoğrafları Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da görülmektedir.

Sıcaklığın 50°C'ye yükseltilmesine rağmen çinko banyosunda çözündürme işlemlerinde 1 saat süre kesici uç bünyesindeki bağlayıcı kobaltın Zn çözeltisine geçmesine yeterli gelmemektedir. 750°C'de 1s ve 3 saat işlem gören numunelerde, öğütme işlemi ile toz haline getirilmeye çalışılmış olmakla birlikte yine iri toz parçacıkları gözlenmiştir.



a) Fırından çıkmış numune

b) Öğütülmüş numune

Şekil 3.9. Zn banyosunda 750°C'de 1 saat bekletilmiş hurdanın makro görüntüleri



a) Fırından çıkmış numune

b) Öğütülmüş numune

Şekil 3.10. Zn banyosunda 750°C'de 3 saat bekletilmiş hurdanın makro görüntüleri

#### 3.3.4. Çinko Banyosunda 800°C'de Yapılan Çözündürme Çalışmaları

Banyo sıcaklığının 800°C'ye yükseltilmesi ve artan çözündürme süresiyle kesici uç bünyesindeki kobaltın çinko çözeltisine daha hızlı ve fazla miktarda geçmesi nedeniyle geri kazanılan tozların kolayca öğütülmesi sağlanmıştır.



a) Fırından çıkmış numune

b) Öğütülmüş numune





a) Fırından çıkmış numune

b) Öğütülmüş numune

Şekil 3.12. Zn banyosunda 800°C'de 2 saat bekletilmiş hurdanın makro görüntüleri



a) Fırından çıkmış numune



Şekil 3.13. Zn banyosunda 800°C'de 3 saat bekletilmiş hurdanın makro görüntüleri

Farklı süre ve sıcaklıklarda işlem gören numunelerin SEM incelemeleri aşağıda sırasıyla verilmiştir. İncelemelerde geri kazanılan parçalara EDX analizi yapılarak, kazanılan kekdeki kobalt miktarı belirlenmeye çalışılmıştır.

#### 3.4. 700°C'de İşlem Sonrası Kazanılan Tozların SEM ve EDX Analizi

Şekil 3.14. ve Şekil 3.15.'de görülen 700°C'de 1 saat ve 3 saat bekletilmiş numunelerin EDX analizleri sonuçları birbirine çok yakın olup her iki örnekte yaklaşık olarak %80 oranında WC bulunmaktadır. Süreya bağlı olarak tozların öğütme sonucu partikül boyutunda değişim meydana gelmiştir. Uzun süre çinko banyosunda çözündürülmeye tabi tutulan numuneler daha kolay öğütülmüştür.

Kesici uçun başlangıç bileşiminde yaklaşık %10-13 mertebesinde kobalt tespit edilmişken çinko banyosunda çözündürme sonucunda hurda kekindeki kobalt miktarı yaklaşık %9 seviyesinde tespit edilmiştir. Bu durum, 700°C'de yapılan işlemler sonucu kesici uç bünyesindeki kobaltın çözeltiye yeterince alınmadığını göstermektedir. Buna kobalt tarafından hale bir arada bağlı tutulan tozların (karbür parçacıklarının) öğütülmesinde sorun yaşanmaktadır.

Geri kazanılan hurdanın toz ürünlerinde kullanılan çinkonun varlığı da tespit edilmiştir bu durum tozun bünyesinde hala uçurulmamış çinko/çinko oksit bulunduğunun bir göstergesidir.



Şekil 3.14. Zn banyosunda 700°C'de 1 saat işlem gören numune (SEM ve EDX analizi)

Zn banyo sıcaklığının sabit (700°C'de) sürenin 3 saat çıkarılması durumunda geri kazanılan WC hurdasından elde edilen ürünün SEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 3.15.'de verilmiştir. Bu sıcaklık ve sürede yapılan çalışma sonucu elde edilen toz ürünlerinin boyutunda bir azalma görülmüştür. Çinko banyosunda 1 saatlik çözündürme sonrasında elde edilen tozun EDX analizinde kobalt oranının yaklaşık %4,8 olduğu belirlenmiştir. Bağlayıcı kobaltın kesici uç bünyesinden uzaklaşmasıyla kek/geri kazanılan ürün kolayca öğütülmüştür. Artan çözündürme süresiyle birlikte kazanılan tozun bünyesindeki çinko miktarı %1,2 mertebesine azalmıştır (3 saat, 700°C).







Element	ağ.%
0	14.287
Cr	1.013
Со	4.204
Zn	1.205
W	79.291

Şekil 3.15. Zn banyosunda 700°C'de 3 saat işlem gören numune (SEM ve EDX analizi)

#### 3.5. 750°C'de İşlem Sonrası Kazanılan Tozların SEM ve EDX Analizi (1 ve 3 saat)

Zn banyo sıcaklığının 750°C'ye çıkarılması sonucunda tozların daha ince taneli hale geldiği, sürenin attırılmasıyla da toz bünyesinde kalıntı çinko/çinko oksitin bulunmadığı tespit edilmiştir. Çinko metali, 750°C'de buharlaşarak (arta kalan tozun bünyesinden) ortamdan uzaklaşmıştır.





Element	% ağ.
0	20.153
Cr	0.264
Со	3.575
Zn	2.121
W	73.887

Şekil 3.16. Çinko banyosunda 750°C'de 1 saat işlem gören numunenin SEM görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 3. 17. Çinko banyosunda 750°C'de 3 saat işlem gören numune (SEM ve EDX analizi)

#### 3.6. 800°C'de İşlem Sonrası Kazanılan Tozların SEM ve EDX Analizi (1, 2 ve 3 saat)

Çinko banyosunda 800°C'de 1, 2 ve 3 saatlik çözündürme sonrası elde edilen tozların SEM ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 3.18., Şekil 3.19. ve Şekil 3.20.'de görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla geri kazanılan hurda kekinin boyutları iyice küçülmüş ve yapılan EDX analizlerinde toz bünyesinde kalıntı çinko/çinko oksit varlığı eser miktardadır. Çinko banyosunda çözündürme süresinin attırılması sonucunda, elde edilen toz ürünlerde de kalıntı çinkoya rastlanılmamıştır. EDX analizleri, işlem sıcaklığının artmasıyla oksijen miktarının arttığını göstermektedir.







Element	%ağ.
0	19.72
Cr	0.46
Со	5.84
Zn	0.38
W	73.61

Şekil 3. 18. Çinko banyosunda 800°C'de 1 saat işlem gören numune (SEM ve EDX analizi)







Element	ağ.%
0	20.00
Cr	0.42
Со	4.53
W	75.1

Şekil 3. 19. Çinko banyosunda 800°C'de 2 saat işlem gören numunenin SEM fotoğrafları ve EDX analizi.





Element	ağ.%
0	19,3
Cr	0,7
Со	3,0
W	76,7

Şekil 3. 20. Çinko banyosunda 800°C'de 3 saat işlem gören numunenin SEM fotoğrafları ve EDX analizi

Hurda uçlardan geri kazanılan tozların bünyesinde süreç süre ve sıcaklığına bağlı olarak çinko veya çinko oksit olduğu düşünülen oluşumlar söz konusudur. Süreç sıcaklığının ve sürenin artışına bağlı olarak hurda toz bünyesinden çinko, oksitlenerek uzaklaşmaktadır.

#### 3.7. Baca Tozunun Analizi

Kesici uç bünyesindeki kobaltın bir kısmının oksitlendiği (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) bir kısmının ise ergimiş çinko keki içerisinde kaldığı düşünülmektedir. Bu amaçla, proje kapsamında geri kazanılması hedeflenen kobaltın bir oksit oluşturarak uçup uçmadığının belirlenmesi amacıyla fırının baca kısmına yerleştirilen bir filtre yardımıyla buharlaşan çinko tozları toplanmış ve SEM ile EDX analizine tabi tutulmuştur (Şekil 3.21.).





Şekil 3. 21. Baca tozunun SEM görüntüsü ve EDX analizi

Yapılan EDX analizinde baca tozu içerisinde herhangi bir kobalt varlığına rastlanılmamıştır. Kesici uç içinde bulunan kobalt miktarı ile geri kazanılan tozlarda kobalt miktarı arasındaki farkın, kesici uç içindeki kobaltın oksitlenmesi sonucu pota dibinde kaldığı düşünülmektedir.

Kesici uç içindeki karbür partiküllerinin (WC ve diğerleri) kazanılması amacıyla ergitilmiş sıvı metal bir filtreden geçirilmek suretiyle süzülmeye çalışılmış olmakla birlikte sıcaklığın ani düşmesi nedeniyle metalin katılaşması sonucu filtre tıkanmış ve bu işlem yapılamamıştır (Şekil 3.22). Zn banyosu içerisinde kesici uçlar, 750°C'de 16 saat boyunca çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında karbür partikülleri süzülerek ayrılmaya çalışılmış ve sıcaklık yükseltilerek çinko, oksit şeklinde uçurulmuştur. Geriye kalan karışık oksitli kekin incelenmesinde karbür partiküllerine ve yaklaşık %10 oranında ise kobalt olduğu tespit edilmiştir.





Seramik süzgeç orijinal (sol), tıkanmış (sağ)Potada kalan kek ürünŞekil 3.22. İçinden sıvı metal geçmesi sonucunda tıkanmış olan filtrenin görüntüsü

Elde edilen çinko kekinden alınan bir parçanın SEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 3.23'de verilmiştir. Ana matrisi oluşturan çinko/çinko oksit içerisinde bir miktar WC (beyaz renkte) ve kobalt piki tespit edilmiştir.





Şekil 3.23. Hurda kekin SEM görüntüsü ve EDX analizi

#### 3.8. Geri Kazanılan Tozların Faz Analizleri

Kesici uç hurdalarının Zn banyosunda çözündürülmesinden sonra elde edilen tozların faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Faz analizlerinde toz bünyesindeki karbürlerin ve kobaltın karbür (WC, W<sub>2</sub>C), metalik (Co, Zn) ve oksit ürünleri (ZnO, WOx, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) araştırılmıştır.

#### 3.8.1. Faz Analizleri

Çinko banyo sıcaklıklarının 700°C ve 800°C olarak seçildiği ve çözündürme işleminin 3 saat uygulandığı çalışma sonucu geri kazanılan uçların tozlarından alınan XRD analizleri Şekil 3.24. ve Şekil 3.25.'de verilmiştir. XRD analizi, iki farklı sıcaklıkta geri kazanılan tozların faz yapısının birbirine benzer olduğunu göstermiştir. Kesici uçun bileşeni WC ve Co ağırlıklı olarak faz yapısını meydana getirmektedir. Toz bünyesinde metalik ve oksit ürünü çinkonun faz/fazlarına rastlanılmamıştır.



Şekil 3.24. Çinko banyosunda 700°C'de 3 saat işlem sonrası geri kazanılan tozun XRD analizi



Şekil 3.25. Çinko banyosunda 800°C'de 3 saat işlem sonrası geri kazanılan tozun XRD analizi

Tozların analizinde Zn ve türevi olan ZnO ürünlerine rastlanılmamış olması Zn banyosunda geri kazanılan tozların bünyesinde artık çözündürme/çözünme ürünü çinkonun kalmadığını göstermektedir. 800°C'de yapılan x-ışınları analizde dikkati çeken diğer bir nokta toz içerisinde volfram karbürün diğer fazı olan W<sub>2</sub>C fazının da dedekte edilmemiş olmasıdır. Genel olarak W<sub>2</sub>C fazı WC partikülünün yüksek sıcaklıkta yanmasıyla açığa çıkmaktadır. Fırın ortamında çözündürme aşamasında koruyucu gaz altında yapılan işlemler sonucunda karbür yanması görülmemiştir.

Geri kazanılan toz renginin koyu siyah olması tozun Zn içinde çözündürme ya da uçurma süreci sırasında oksitlendiğine işaret etmekle birlikte yapılan XRD analizlerinde kuvvetli oksit fazlara (CoOx, WOx, TiOx) rastlanılmamıştır.







#### 3.8.2.Geri Kazanılan Tozların Granülleme Çalışmaları

Geri kazanılan tozların kaplama uygulamalarında kullanılmak üzere küresel hale diğer bir ifadeyle granüle edilmesi püskürtmeli kurutucuda gerçekleştirilmiştir. Granülleme süreci aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Bu bağlamda yapılan toz üretim çalışmaları için ortalama tane boyutu 50 mikron olan saf kobalt tozu temin edilmiş ve bu tozlar geri kazanılan karbür+kobalt tozlarına ilave edilmeye çalışmıştır. İlk etapta toz karışımındaki kobalt miktarının %10 olmasına çalışılmıştır.

İlave metalik kobalt ve geri kazanılan hurda tozları %3 oranında PVA (Polivinil Alkol) bağlayıcısı ile karıştırılarak bir pülp hazırlanmış ve hazırlanan karışım peristatik bir pompa yardımıyla püskürtme kurutma cihazına gönderilmiş ve pülp ters sıcak hava akımı yardımıyla atomize edilmiştir. Granülleme sürecinde seçilen atomizasyon parametreleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Nitelikler-Özellikler	Parametreler	
Atomizasyon gaz basıncı	2 bar	3 bar
Atomize gaz türü	Hava	Hava
Kurutma havası sıcaklığı giriş	150°C	150° C
Kurutma havası sıcaklığı çıkış	70°C	70°C
Atomizasyon yönü	Yukarıya aşağıya	Yukarıdan aşağıya

Tablo 3.1. Püskürtme kurutma in çalışma parametreleri

Toplama kaplarında biriken granüllere yapılan SEM incelemelerinde püskürtme kurutmadan geçirilen tozların küresel formda paketlendiği (Şekil 3.27) ancak artan atomizasyon gaz

basıncına bağlı olarak, tozların küresel formunun bozulması yanında boyut dağılımında da bozulmaların da olduğu gözlenmiştir.

Püskürtme kurutucudan geçirilen tozların yüzeyinde gözenekli/poroz bir topografyanın oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum toz tanelerinde yeterli bir bütünlüğe (kompaklık) sahip olmadığının bir göstergesi olarak düşünülebilir.

Tozların yapılan EDX analizinde bünyesinde ağırlıklı olarak volfram, kobalt yanında az miktarda titanyum varlığına da rastlanmıştır. Titanyum, kesme ucunda bulunan titanyum karbür partiküllerinin varlığından gelmiştir.



Şekil 3.27. İki bar atomizasyon gaz basıncında üretilen tozların SEM görüntüsü ve EDX analizi

Tozların küreselleştirilmesi/granüllenmesi sürecinde atomizasyon gaz (hava) basıncının artmasıyla tozların küresel şeklinin bozulduğu gözlenmiştir. Artan gaz basıncı sürecin hızlanmasına sebep olmaktadır ve kurutma kulesi içerisinde kuruyan ve askıda kalan toz miktarı fazla olmaktadır. Bu durumda tozlar yeterince kurutulamadan toplanmaktadır. Tozların nem içeriğinin yüksek olması tozların deformasyona uğramasını (birbiriyle çarpma veya siklonun iletim boruları ve toz toplama kavanozunda çarpışmasını) kolaylaştırmaktadır. Bunun sonucunda toz morfolojisinde bozulmalar görülmektedir (Şekil 3.28).

Atomizasyon gaz basıncının artmasının tozun kimyasal bileşimi, morfolojisi ve porozite üzerine bir etkisi gözlenmemiştir.



Şekil 3.28. Üç bar atomizasyon gaz basıncında üretilen tozların SEM görüntüsü ve EDX analizi

Tam küresel forma sahip, farklı basınçlarda küreselleştirilen tozların detay SEM görüntüsü Şekil 3.29'de verilmiştir. SEM incelemesinde karbür partikülleri ve bağlayıcı kobalt net bir şekilde görülmektedir.



Granül (WC+Co) tozu, 2 bar

Granül (WC+Co) tozu, 3 bar



Küreselleştirilmiş toz granüllerinin detay görüntüsünden küresel forma getirilmiş karbür tozlarının, kaplama operasyonuna uygun hale getirilmesi için atomizasyon sonrası ilave bir sinterleme yapılmasını zaruri kılmaktadır. Zira, yeterince kompakt olmayan granüllendirilmiş /aglomere tozlar yüksek hızlı oksi-yakıt püskürtme (high velocity oxi-fuel: HVOF) kaplama sürecinde dağılmakta ve saçılarak kaplama birikme verimini düşürmektedir.

#### 3.8.3. Geri Kazanılan Tozların Tane Boyut Dağılımı

Üretilen tozların tane boyut dağılım analizi kuru yöntem kullanılarak Microtrack S3500 model bir cihazda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.30). Toz tane boyut dağılım sonuçları, SEM'de alınan toz morfolojileri ve SEM'de görülen boyut dağılımını destekler niteliktedir. Tane boyut analizi sonucunda ortalama tane boyutunun d<sub>50</sub>:58,30µm olduğu ve boyut dağılımının ise d<sub>10</sub>:15,02µm; ve d<sub>90</sub>:103µm olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen tane boyut dağılımı değerleri genel olarak ısıl püskürtme uygulamalarında kullanılan değerlerle benzeştir.



Şekil 3.30. Granülleme sonrası tozların tane boyut dağılımları (sinterleme yapılmamış)

Kaplama uygulamalarında kullanılan tozların küresel bir morfolojiye ve dar bir tane boyut dağılımında olması yanında tozların doluluk oranı da kaplama uygulamaları için önemlidir. Bu bağlamda püskürtmeli kurutucudan geçirilerek arzu edilen morfolojide ve boyut dağılımında üretilen tozların içinin dolu olmadığının belirlenmesi amacıyla tozlar soğuk olarak kalıplanmıştır. Tozlar, doğrudan parlatma kademesinden sonra mikroskop altında incelenmiştir. Soğuk kalıplanmış tozların kesit SEM görüntüleri Şekil 3.31'de verilmiştir. SEM resimlerinden granüllerin içinin toz partikülleri ile dolmadığı, granüllerin içinin boş olduğu, bu boşluğu dolduran epoksinin renginden daha farklı olmasından anlaşılmıştır.



Şekil 3. 31. Tozların kesitten alınan SEM görüntüleri (soğuk kalıplanmış)

Soğuk kalıplanmış tozların kesit SEM görüntülerinden tozların iç kısımlarının kısmen veya tamamen boş olduğu görülmektedir. Ayrıca tek bir WC+Co granülünün farklı büyüklüklerdeki küçük karbür tozlarının bir araya gelmesiyle oluştuğu anlaşılmaktadır. Bazı tozların bünyesinde iri ve küçük karbürlerin bir arada bulunması HVOF kaplama tekniği yönünden arzu edilen bir durum değildir. Tozların homojen karbür boyut dağlımına getirilmesi amacıyla öğütme ve toz hazırlama işlem sürelerinin daha uzun tutulması zorunluluğu bulunmaktadır. İçi boş ve tane boyut dağılımının yeterince homojen olmayan tozlardan üretilen kaplamalar için sürecin birikme verimi ve kaplama kalitesi düşüktür.

#### 3.9. Sinterleme Çalışmaları

HVOF süreci, genel olarak düşük termal enerjinin kullanıldığı buna karşılık yüksek kinetik enerjinin (hız) kullanıldığı bir yöntemdir. Bu bakımdan kaplama uygulamalarında kullanılacak olan HVOF tozlarının yüksek kinetik hız ve yüksek basınç altında (10 bar'a kadar çıkabilen) şeklini muhafaza etmesi zorunludur.

#### 3.9.1. Geri Kazanılan Tozların Bağlayıcı Özelliklerinin Belirlenmesi

Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF) püskürtme sürecinde kullanılan tozlar sürecin bir gereği olarak yüksek kinetik hız ve yüksek basınç altında hareket etmektedir. Kaplama sürecinde sıcaklık maksimum 2700°C'ye ulaşmaktadır. Bu durumda kaplama işleminde kullanılan tozların / granüllerin HVOF sürecinin yüksek hız ve basınç şartlarında dağılıp saçılmaması noktası önem arz etmektedir. Eğer granüldeki bağlayıcı kobalt, tüm parçacıkları sararak bir arada tutmaz ise granül yapısı bozulup dağılır ve bu da kaplamaların birikme veriminde azalma şeklinde kendini gösterir.

Tozların daha detaylı incelemesinde bünyesinde çok küçük partiküller yanında büyük partiküllerinde bulunduğu görülmektedir. Genel olarak tozların küresel forma sahip olduğu görülmekle birlikte bazı tozların tamamının tam küresel bir şekil kazanmadığı da görülmüştür. Tozların detay incelemelerinde, toz yüzeyinde bir takım çöküntülerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durum tozların bünyesindeki PVA uçması sonrası meydana gelen büzülmenin bir sonucudur. Ayrıca üretilen tozun çok küçük boyutlu karbür parçacıklarının bir araya gelmesinden oluştuğu açıkça görülmektedir. Tozların yüzeyinden alınan EDX analizinde toz bünyesinde W ve Co elementleri dedekte edilmiştir. Toz bünyesinde düşük miktarda kobalt (%3,2) varlığı tespit edilmiştir.(Şekil 3.32)



BEM MAG: 2.04 ks Darl: 9E 20 µm SEM MAG: 2.04 ks Date(m/6/y): 07/28/11 Sakarya University

Toz yüzeyinin bölgesel EDX analizi

W:	67,6
C:	29,3
Co:	3,2



Şekil 3.32. Toz yüzeyinden bölgesel olarak alınan EDX analizi

Tozların detay SEM incelemesinde küresel tozların içinde çukurumsu boşlukların bulunduğu görülmüştür. Bu boşluk yapısı püskürtme kurutucusuna beslenen tozun içerisindeki bağlayıcının (Poli-Vinil Alkol: PVA) sinterlenme sırasında uçmasından geriye kalmaktadır. Literatürde artan bağlayıcı oranına bağlı olarak tozların hacimsel küçülmesinin gerçekleştiği ve bünyesinde boşlukların oluştuğu ifade edilmektedir.

#### 3.9.2. Açık ve Azot Atmosferi Altında Sinterleme Çalışmaları (Geri Kazanılan Tozlar)

Püskürtme kurutucusunda küresel hale getirilen tozların açık atmosferde sinterlenmesi sürecinde tozlar ilk olarak açık atmosfer şartlarında parçalanma ve dağılmaya uğramış ve oksitlenmiştir (Şekil 3.33).





Oksitlenme sonrasında tozlarda hacimsel bir artış gözlenmiştir.

(O<sub>2</sub>: 39,0 ; W: 37,2 ; C: 14,7 ; Co: 6,8 ; Ti: 2,2)

Şekil 3.33. 800 °C'de 2 saat süreyle açık atmosferde-sinterlenen toz karışımı (toz oksitlenmiş)

Koruyucu azot gazı altında sinterleme (800°C'de 2s) sonrası elde edilen tozların küresel şeklinin kısmen bozulduğu görülmekle birlikte genel toz yapısı korunmaktadır.(Şekil 3.34)



Şekil 3. 34. Azot atmosferinde sinterlenmiş tozun genel ve detay SEM görüntüsü (800°C, 2s)

Geri kazanılan tozların HVOF kaplama uygulamalarında kullanmaya uygun olup olmadığının belirlenmesi amacıyla ticari tozlar ve hurdadan kazanılan tozlar sinterlemeden sonra ultrasonik titreşim testine tabi tutulmuştur.

Bu test, standard bir test olmayıp proje ekibi tarafından tozların bağlayıcılık özelliğinin incelemesi ve karşılaştırılması amacıyla yapılmıştır. Tozların küresel morfolojilerinde meydana gelen değişimler, diğer bir ifadeyle toz kompaktlığı ve sinterleşme karakteri araştırılmıştır.

#### 3.8.3. Ticari Tozların (Bağlanma) Ultrasonik Testi

Ticari olarak satılan WC-Co (88/12) tozunun bağlayıcı özelliğini belirlemek amacıyla bir miktar toz ve içerisinde alkol olan bir behere konularak ultrasonik temizleme cihazında 5 dakika süreyle titreşime maruz bırakılmıştır. Tozlar, daha sonra kurutulmuş ve SEM incelemesine tabi tutulmuştur.

Orijinal ticari tozların ultrasonik test öncesi genel ve detay görüntüleri ile test sonrası görüntüleri Şekil 3.35'de görülmektedir. Ultrasonik test sonrasında bazı toz partiküllerinin küresel formunu kaybettiği gözlenmiştir. Fakat genel olarak tozların morfolojilerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, karbür partiküllerinin birbiriyle kobalt bağlayıcısı yardımıyla sıkı sıkıya tutunduğunu/bağlandığını göstermektedir. Ticari tozun bünyesindeki kobalt oranı minumum %12'dir.





a) Ticari tozun başlangıç hali

Ticari tozların ultrasonik titreşim testi öncesi ve sonrası SEM görüntüleri(Devam)



b) Ultrasonik titreşim sonrası ticari tozların durumu



#### 3.9.4. Geri Kazanılan Tozların Ultrasonik Testi

Sinterleme sonrası tozların mikroyapı incelemelerinde küresel formlu tozların orta noktasında boşlukların oluştuğu tespit edilmişti. Geri kazanılan tozların 5 dakikalık ultrasonik titreşim testi sonrası elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.36'de verilmiştir.

Ultrasonik test sonrasında tozların küresel morfolojilerini kaybettiği görülmüştür. Detay SEM görüntüsünde bir küresel toz tanesinin ultrasonik test sonrası dağılmış hali görülmektedir. Geri kazanılan tozların bu parçalanmasının iki sebebi olduğu düşünülmektedir. Birinci sebep sinterlenme sonrasında homojen bir tutunma için mevcut süre ve/veya sıcaklığın (800°C, 2s) yeterli olmayacağı görülmektedir. İkinci sebep olarak ise geri kazanılan tozun bünyesinde bulunan ve daha sonra harici olarak ilave edilen metalik kobalt miktarının yeterli gelmemiş olması olabilir. Toz bünyesindeki kobalt yüzdesi yaklaşık olarak %10 mertebesindedir.



a) Geri kazanılan tozların püskürtme-kurutma sonrası yapısı (Şekil 3.36 devamı)



b) Ultrasonik test sonrası yapısı geri kazanılan tozlar (genel ve detay SEM)

Şekil 3.36. Geri kazanılan tozların ultrasonik test sonrası genel ve detay SEM görüntüleri

## 3.10. Ticari ve Geri Kazanılan Tozlardan Kaplamaların Üretilmesi (HVOF)

Orijinal WC-Co (%12 Co) ve geri kazanılan tozlar hidrojen gazlı HVOF sisteminde 2 farklı parametrede paslanmaz çelik altlık yüzeyine kaplanmıştır. Kaplama uygulamalarında kullanılan parametreler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Özəlliklər	Yüksek Hızlı Yakıt Sprey Süreç Parametreleri		
Ozenikiei	Ticari Tozlar	Geri Kazanılan Tozlar	
Toz Besleme Miktarı	35 gr /dk	35 gr /dk	
Sprey Mesafesi	30 cm	20 cm	
Robot Hızı	5 mm/sn	5 mm/sn	
Paso Sayısı	6	3	

Tablo 3.2. Kaplama uygulamalarında kullanılan parametreler

Şekil 3.37'de ticari WC-Co tozundan üretilmiş olan kaplamanın kesit ve üst yüzey SEM incelemeleri verilmiştir. Kaplamanın mikroyapı görüntülerinden karbür partiküllerinin bir kobalt matrisi içinde bulunduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3. 37. Ticari tozlardan üretilen kaplamaların üst yüzey ve kesit mikroyapı görüntüsü

HVOF uygulaması sonrasında geri kazanılan tozlardan da kaplama üretilmiş optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.38'de verilmiştir. Hurda kesici uçlardan kazanılan tozlardan üretilen kaplama altlık ara yüzeyin düzgün bir şekilde bağlanmış ve ara yüzeyde bir boşluğa rastlanılmamıştır. Tozların üretim parametresi olarak en önemli nokta, püskürtme mesafesinin ticari toza göre daha yakın (20 cm) tutulmasıdır.



Şekil 3. 38. Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların optik mikroskop görüntüleri

Kaplama üst yüzey ve kesitlerinin SEM resimleri Şekil 3.39'da verilmiştir. SEM incelemelerinden kaplamanın kesitinde ve üst yüzeyinde çatlak ve makro porozite gibi bir olumsuzluk gözlenmemiştir.



Şekil 3.39. Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların üst yüzey ve kesit SEM görüntüsü

Kaplamanın kesitinden farklı bölgelerden gerçekleştirilen SEM analizi Şekil 3.40'da verilmiştir. Burada dikkati çeken nokta karbür partikül boyut dağılımının çok geniş bir aralıkta değişmesidir. Bazı noktalarda çok ince karbür partikülleri yığılmış bazı noktalarda ise iri karbür partikülleri ara yüzeyde yer almıştır.



Şekil 3.40.Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplama yapısında karbür dağılımları

Geri kazanılan tozları oluşturan farklı karbür tip ve boyutları üretilen kaplama yapısında aynen açığa çıkmıştır. Bu olumsuzluğun giderilmesi için hurdadan geri kazanılan karbür tozlarının da bir tane boyut ayrımına tabi tutulması zaruridir.

#### 3.11. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Ticari tozlardan üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri ölçümleri 17,5 ve 5,6 mm ölçüm mesafesinde alınmış ve Ra, Rz değerleri sırasıyla Ra: 6,2/4,8/5,3µm ve Rz: 27,0/29,5µm olarak ölçülmüştür.

Geri dönüşümden elde edilen tozlardan üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri ise Ra değerleri sırasıyla 3,07µm; 3,71µm Rz değerleri ise 18,5µm ve 26,5µm olarak ölçülmüştür (Şekil 3.41). Geri kazanım tozlarından üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülük değeri Rz'nin farklı çıkmasının sebebi, kaplama mikro yapılarından da anlaşılacağı gibi toz bünyesindeki karbür partikül boyutunun çok farklılık göstermesindendir. Ticari tozun bünyesindeki karbür partikül boyutları birbirine yakındır ve dar bir aralıkta değişmekte iken geri kazanım tozlarında karbür boyut aralığı çok değişkendir.



a) Ticari tozlardan üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçümleri( Şekil 3.41 Devam)



Şekil 3. 41. Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri

Genel olarak ticari tozların oluşturan WC granülleri kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalardan alınan SEM görüntülerinde parçacık boyutları yaklaşık olarak 1-3 µm arasında değişmektedir. Bu durum kaplamaların aşınma davranışlarında olumsuzluk oluşturmaktadır. Yang ve ark. farklı karbür partikül boyutuna sahip WC-Co kaplamalarını HVOF ile üretmiş ve aşınma davranışları ile partikül boyutları arasındaki ilişkiyi araştırmıştır. Yapılan çalışmada 1,2µm; 3,0 µm ve 7,5 µm karbür boyutuna sahip olan kaplamalar, kaymalı aşınma testine tabi tutulmuştur. Aşınma oranlarının partikül boyutu ile beraber azaldığını vurgulamışlardır [QIAOQIN, 2003]

#### 3.12. Ticari WC-Co Tozlardan Üretilen Kaplamaların Aşınma Deneyi

Bu ticari tozlarından üretilmiş kaplamalara, kazımalı tipte ileri geri aşınma testi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.43). Paslanmaz çelik yüzeyine kaplanan WC-Co kaplamaları farklı aşınma yol ve sürelerinde farklı aşınma yollarında test edilmiştir.





Şekil 3.42. a) Ticari tozun SEM görüntüsü, b) Tane boyut dağılımı c) kaplama mikroyapısı

Ticari ve geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların aşınma deneyleri ileri geri hareket eden CSM marka bir aşınma cihazında ASTM G 133-05 standardına göre yapılmıştır. Sadece karşılaştırma amaçlı yapılan aşınma deneylerinde, aşınma ortamı olarak kuru ortam seçilmiştir. Aşınma deneylerinde 100 çapında alumina bilye kullanılmıştır. Aşınma mesafesi 500m ve 1000m olarak iki farklı yolda ve 5N yük altında gerçekleştirilmiştir. Aşınma yolu uzunluğu strok koluna bağlı olarak 10 mm'dir. Bilye yüzeyindeki krater aşınması eliptik izin köşegenlerinin toplamının ikiye bölünmesiyle elde edilen değerin formülde yerine yazılmasıyla hesaplanmıştır (Ek-1).

Ticari tozlardan üretilen kaplamaların 500 metre aşınma yolu sonrası elde edilen izin görüntüsü Şekil 3.43'de verilmiştir. Aşınma izinin SEM görüntüsünde iz çok belirgin değildir. Hassas terazi ile yapılan ağırlık kaybı ölçümleri sonucunda ölçülebilir bir aşınma kaybı tespit edilmemiştir.

Ticari tozdan üretilen kaplamaların 500m aşınma yolu sonrası, aşınma izinin uç kısmından alınan SEM görüntüsünde aşınma ürünlerinin izin uç bölgesine sıvandığı/biriktiği

görülmüştür. İzin EDX analizinde çatlamış toprak görüntüsündeki bölgelerdeki aşınma ürünlerinin içinde aluminyum oksit yanında kobalt ve volfram karbür bulunduğu, aluminyum oksitin bilye aşınmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bilyenin yüzeyinde homojen olmayan eliptik bir aşınma izi görülmüştür. Aşındırıcı alumina bilye yüzeyinde bir aşınma sonucu bir hacim kaybı tespit edilmiştir.



Aşınma izinin genel görünümü

Aşınma yolunun uç kısımları





Bilye yüzeyinde eliptik aşınma izi Bilye aşınma yüzeyinin SEM görüntüsü-EDX Şekil 3. 43. Ticari tozdan üretilen kaplamaların aşınma izleri ve EDX analizleri (500 m, 5N)

Aşınma yolunun 1000 m çıkarılmasıyla elde edilen izin SEM ve EDX analizleri Şekil 3.44'de görülmektedir. Burada artan yol ile sadece alumina bilyenin yüzeyinde daha büyük bir aşınma krateri meydana getirmiştir. Bilye yüzeyinin EDX analizinde aluminyum oksit, WC ve kobalt dedekte edilmiştir.





Aşınma izinin genel görünümü



Bilye yüzeyinde eliptik aşınma izi



Aşınma yolunun uç kısımları



Bilye aşınma yüzeyinin SEM görüntüsü-EDX



Aşınma ürünü tozların SEM görüntüsü ve EDX analizi

%W: 20,1 % Al: 6,6 % O: 21,5 % C: 19,1 % Co: 2,8

Şekil 3.44. Ticari tozdan üretilen kaplamaların aşınma izleri ve EDX analizleri (1000 m, 5N)

Ticari tozlardan üretilen kaplamaların sürtünme katsayıları yola bağlı olarak 0,119 ve 0,128 olarak bulunmuştur (Şekil 3.45).



Sürtünme katsayısı : 0,119

Sürtünme katsayısı 0,128



#### 3.13. Geri Kazanılan Tozlardan Üretilen Kaplamaların Aşınma Deneyi

Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların 500 metrelik aşınma sonrası elde edilen aşınma izinin görüntüsü Şekil 3.46'da verilmiştir. Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların aşınma izleri ticari tozlara göre çok farklılık arz etmemektedir. Bilye yüzeyinde daha dairesele yakın bir aşınma krateri görülmüştür. Aşınma ürünleri aluminyum oksit, kobalt ve volfram karbürden meydana gelmektedir.



Aşınma izinin genel görünümü (Şekil 3.46 Devam)



Aşınma yolunun uç kısımları



Bilye yüzeyinde eliptik aşınma iziBilye aşınma yüzeyinin SEM görüntüsü-EDXŞekil 3. 46. Geri kazanılan tozdan üretilen kaplamaların aşınma izi ve EDX analizi (500 m, 5N)

Aşınma yolunun artmasıyla geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların aşınma iz, aşınma ürününde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Kaplamaların aşınma ürünlerinin SEM incelemesi ve EDX analizinde iri karbür parçacıkları görülmüştür. Bu durum kaplamaların bünyesindeki homojen olmayan karbür parçacıklarının kaplama tabakasından kolayca uzaklaştığını göstermektedir.



Aşınma izinin genel görünümü (Şekil 3.47 Devam)



Aşınma yolunun uç kısımları



Bilye yüzeyinde eliptik aşınma izi



Bilye aşınma yüzeyinin SEM görüntüsü-EDX



Aşınma ürünü tozların SEM görüntüsü ve EDX analizi #1nolu alan (partikül) %W: 53,6 % Al : 4,3 % O: 21,4 % C : 9,9 % Co: 19,9

Şekil 3. 47 Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların aşınma iz ve özellikleri (1000m, 5N)

Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların sürtünme katsayısı, orijinal tozdan üretilen kaplamalara göre çok farklı olmayıp biraz daha düşük çıkmıştır (Şekil 3.48).



Sürtünme Katsayısı: 0,107

Sürtünme Katsayısı: 0,102

Şekil 3.48. Geri kazanılan tozdan üretilen kaplamaların sürtünme katsayısı

Zhu ve ark. [15], kuru ortam aşınma şartlarında geleneksel ve nano boyutlu WC kaplamalarının aşınmalarını alumina bilye kullanarak yapmışlar ve nano yapılı kaplamaların sürtünme katsayısını, konvansiyonel WC kaplamalarına göre daha düşük bulmuşlardır. Bu durum, kaplamayı oluşturan karbür partiküllerinin aşınma sırasında yüzeyden uzaklaşmasına bağlı olarak açıklanmıştır. Her iki kaplamanın mikro yapısındaki karbür boyut ve dağılımı farklı olmasına bağlı olarak ortaya çıkan aşınma mekanizmasındaki farklılığı, nano yapılı kaplamanın aşınması sırasında yüzeyde meydana gelen plastik deformasyon sonucu oluşan kopmalardan meydana geldiğini belirtmişlerdir. Geleneksel boyutta ve ticari olarak bulunan (konvansiyonel) WC kaplamasında ilk önce bağlayıcı fazın, kobaltın, uzaklaşması/ayrışması bunun sonunca dış yüzeydeki karbür tanelerin koparak yüzeyden ayrılması şeklinde gerçekleştiği ifade edilmektedir.

Aşınma deneyi sonrasında bilye yüzeyinde meydana gelen aşınma değerleri Tablo 3.3'de görülmektedir. Aşınma kayıpları bilye yüzeyinde meydana gelen aşınma iz/krater büyüklüğünden gidilerek hacimsel hesaplama şeklinde yapılmıştır.

Kaplama cinsi	Aşınma Yolu	Bilye Aşınma Hacmi x(10 <sup>-3</sup> ) mm <sup>3</sup>
Ticari Toz	500 m	5,334
Kaplamaları	1000 m	6,806
Geri Kazanılan Toz	500 m	3,254
Kaplamaları	1000 m	7,702

Tablo 3. 3. Bilyenin aşınma izi hacimleri (Krater)

Ayrıca yüzey profilometresi ile yüzeyde meydana gelen aşınma derinliği araştırılmış fakat aşınma krateri derinliği/büyüklüğü ve hacimsel hesaplamaları yapılamamıştır.

#### **BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME**

Karbür esaslı kesici uçların çinko banyosunda geri kazanımı ve ısıl püskürtme kaplama uygulamalarında kullanımına yönelik proje kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

#### a) Geri Kazanım Prosesi Yönünden

Endüstriden toplanan kesici uçlar ön hazırlık aşamalarından geçirilerek (tasnifleme, temizleme) ergimiş çinko banyosu içerisinde işleme tabi tutulmuştur. Amaç, kesici uç bünyesindeki bulunan kobaltın çinko çözeltisine alınarak, uç bünyesindeki karbürün geri kazanımıdır. Ayrıca çözeltiye alınan kobaltında geri kazanımı hedeflenmiştir.

Kesici uçlar, koruyucu gaz atmosferi altında çalışan bir özel yapım fırında ağırlıkça 1/10 oranında kesici uç/çinko metali olacak şekilde 1s, 2s ve 3 saat tutma sürelerinde 700°C, 750°C ve 800°C'de işleme tabi tutulmuştur.

700°C'de 1 saat ve 3 saat süren çözündürme işlemleri sonrasında kesici uç bünyesindeki bağlayıcı kobaltın tamamen çinko bünyesine geçmediği ve kesici uç parçalarında %8,97 oranında kobalt kaldığı (1 saat), sürenin 3 saate çıkarılması durumunda kobalt miktarının %4,2 oranında olduğu EDX analizinde tespit edilmiştir.

Çözündürme sıcaklığının 750°C'ye yükseltilmesi ile kesici uç bünyesinde kalan kobalt miktarı sırasıyla %3,6 (1 saat) ve %4,7 (3 saat) olarak tespit edilmiştir. 800°C'de 1 saat süreyle işlem gören kesici hurdası kekinde kobalt miktarı %5,84, çinko banyosunda 2 saat bekletilen numunede %4,53 ve 800°C'de 3 saat işlem gören numunede ise %3 oranında kobalt bulunmuştur.

Çinko banyosuna geçen kobaltın geri kazanımına yönelik olarak bir filtrasyon çalışması denenmiş fakat ergimiş metalin hızla katılaşması sonucu bu aşama başarılı olamamıştır. Kesici uçlar çözeltiye alma işlemi sonrasında bir kek olarak ayrılmıştır. Geriye kalan kobalt içerikli çinko banyosu 1000°C'ye ısıtılarak bünyedeki çinkonun, çinko oksit şeklinde uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Bu aşamada çinko, çinko oksit ve kobalttan oluşan kek tamamen uçurulamamış ve potada bir miktar çinko-kobalt/oksitleri karışımı kalmıştır. Fırın bacasının ağzındaki toz toplayıcı filtreden alınan tozların EDX analizleri %100 ZnO şeklinde çıkmıştır.

Genel olarak artan proses sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kesici uçtan çinko banyosuna geçen kobalt miktarı artış göstermektedir. Yüksek sıcaklık ve sürelerde işlem gören kesici hurda kekleri kolaylıkla kırılıp, öğütülebilmektedir.

#### b) Geri Kazanılan Tozların Faz Analizi

Kesici uçlardan geri kazanılan karbür tozlarının XRD analizinde ağırlıklı olarak WC, Co ve az miktarda WO<sub>3</sub> dedekte edilmiştir. Koruyucu gaz altında yapılan işlemlerde özellikle kobaltın ve volframın oksitleri görülmemiştir. Bu durum oluşan oksitlerin uçmasının bir sonucu olabilir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta işlem gören karbür partiküllerinde herhangi bir yanma ve buna bağlı olarak W<sub>2</sub>C fazı dedekte edilmemiştir. Sıcaklığın 700C° veya 800°C seçilmesinin tozların faz yapısı üzerine bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

## c) Aglomerasyon Çalışmaları ve Sinterleme Çalışmaları

Kesici uç hurdalarının öğütülmesi sonrasında elde edilen karbür ve kobalt içerikli tozlar, bir püskürtmeli kurutucuda aglomerasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aglomerasyon işlemlerinde su, parafin ve polivinil alkol (PVA) ile ön çalışmalar yapılmış sonrasında tüm aglomerasyon çalışmalarında %3 oranında PVA kullanılmıştır.

Geri kazanılan tozların aglomerasyonu 2 ve 3 bar atomizasyon gaz basınçlarında çalışılmış ve optimum değerin 2 bar olduğu tespit edilmiştir. Artan gaz basıncı tozların küresel şeklinin bozulmasına yol açmaktadır.

Aglomerasyon sonrası küresel şekil kazandırılan tozların SEM analizinde bir toz tanesini oluşturan karbür partikülleri ve kobalt bağlayıcısı açıkça görülmektedir. Aglomere edilen tozların metalografik incelemesinde tozların iç kısımlarının yeterince dolmadığı tespit edilmiş ve bu olumsuzluk sinterlemeyle giderilmeye çalışılmıştır.

Granülleştirilen/Aglomere edilen tozların yüksek hızlı oksi yakıt sprey prosesinde püskürtülmesi amacıyla yoğunlaştırma/kompakt hale getirme çalışmaları koruyucu hava ve azot gazı ortamında sinterleme (800°C'de 2 saat) şeklinde yapılmıştır. Açık atmosferde sinterlenen aglomere tozlar oksitlenmiş ve küresel formlarını kısmen kaybetmiş, tozlarda bir çökme gözlenmiştir. Azot ortamında gerçekleştirilen sinterleme çalışmalarında ise tozların yoğunlaştırılması kısmen başarılmıştır.

#### d) HVOF Kaplama Uygulamaları

Kaplama uygulamaları ticari ve geri kazanılan tozların yüksek hızlı oksi yakıt kaplama prosesinde kaplanmasıyla uygulanmıştır. Kaplama üretimi sürecinde hidrojen-oksijen HVOF sistemi kullanılmıştır. Genel olarak her iki toz, HVOF sisteminde püskürtülebilmiş ve kaplamalar üretilmiştir.

Kaplamaların mikroyapıları karşılaştırıldığında homojen tabaka kalınlıklarında ve altlıkkaplama arayüzeyinin boşluksuz, kaplamanın da yoğun bir mikroyapıya sahip olduğu görülmektedir.

Geri kazanılan tozlardan üretilen kaplama yapısının detaylı SEM incelemelerinde, hurdadan kazanılan karbür boyutlarının farklı dağılımı mikro yapıda açıkça görülmektedir. Ticari tozun karbür bileşenleri çok homojen ve birbirine yakın partikül boyutuna sahiptir. Geri kazanılan tozlarda böyle bir durum görülmemektedir. Bölgesel olarak ince karbür yığılmaları yanında iri karbür partikülleri kaplama iç yapısında belirgin bir şekilde görülmektedir.

#### e) Kaplamaların Aşınma Davranışı

Ticari ve geri kazanılan tozlardan üretilen kaplamaların aşınma performansını belirlemek ve karşılaştırmak amacıyla ileri-geri hareket eden kazımalı tipte aşınma testine tabi tutulmuştur. Aşınma deneyleri kuru ortamda ve 5N yük altında 500m ve 1000m aşınma mesafelerinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri konusunda her iki tür kaplamanın aşınma miktarlarında ve sürtünme katsayıları arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

Genel sonuç olarak, kesici uç hurdasının çinko banyosunda çözündürülmesi sonrasında üretilen karbür esaslı tozlardan termal sprey uygulamalarına yönelik olarak kaplama tozları üretilebilinir. Üretilen tozlardan yapılan kaplamalar, ticari tozdan üretilen kaplamaların genel özelliklerine yakın değerler vermektedir.

Öneriler, daha kontrollü atmosfer şartlarında tozların geri kazanımı yüksek safiyette mümkün olabilir. Ayrıca üretilen karbür tozlarının aynı boyuta tasnif edilmesi ve sinterleme işlemlerinin redükleyici ortamda gerçekleştirilmesi toz kalitesini arttıracak ve bu durum doğrudan kaplama özelliklerinin gelişmesine etki edecektir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Shedd K. B. Volfram Recycling in the United States in 2000 U.S. Geological Survey Circular 1196–R, 2005, P-R13,
- [2] Shedd K. B., Flow Studies For Recycling Metal Commodities In The United States Volfram Recycling İn The United States in 2000 STJERNBER Vd.1998, Payne 2002, 2005, P.7-8 2005
- [3] Edtmaier C, Schiesser R, Meissl C, Schubert W.D., Bock A, Schoen A, Zeiler B, Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by aceticacid leaching, 2005,
- [4] GÜRMEN, S., Recovery of Nano-Sized Cobalt Powder from Cemented Carbide Scrap, Turkish J. Eng. Env. Sci., 29-2005, 343-350, 2005.
- [5] SASAİ, 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.
- [6] 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.
- [7] KARAYAZGAN, N., WC-Co Esaslı Kesici Takım Uçlarının Elektrolitik Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [8] JOOST, R., PIRSO, J., VILJUS, M., Recycling Of Hardmetal Scrap To WC-Co Powder By Oxidationreduction Process, Proceedings of The 6<sup>th</sup> International Conference of Daaam Baltic Industrial Engineering, Pts 1 and 2, 449-454, 2008
- [9] Ningfeng Gao et al., 2007, Key Engineering Materials, 280-283, 1479
- [10] Jingqing, G. Y. T. Z. H., & Honghai, Z. J. L. Y. Z. The Prepration And Sintering Course of Nanosize Wc-Co Composites J.Cemented Carbide, 1, 005. (2000).
- [11] http://www.khs-kitakyu.com/product/recycle
- [12] Okamoto H., "Co-Zn (Cobalt-Zinc)," J Phs Eqil and Diff, vol. 28, no. 3, pp. 315–315, 2007.
- [13] Kieffer, B F, Processes for the Recycling of Tungsten Carbide Scrap, Int. J. Refract. Hard Met. Vol. 5, no. 2, pp. 65-66, 68. June 1986
- Yang, Q., Senda, T., Ohmori, A., Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12% Co coatings. Wear 254, pp. 23-34.
  2003

**[15]** Y. Zhu, K. Yukimura, C. Ding, and P. Zhang, "Tribological properties of nanostructured and conventional WC–Co coatings deposited by plasma spraying," Thin Solid Films, vol. 388, no. 1–2, pp. 277–282, Jun. 2001.

## EK-1 ASTM G133-05'E AŞINMA KAYIPLARI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Statik Partnerin aşınma izi çapına bağlı olarak aşınma yüksekliği

$$h = R - \left[R^2 - \left(\frac{D^2}{4}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$
 (Denklem 1)

h: Statik Partnerin aşınma yüksekliği R: Statik partnerin çapı D: Statik partnerin aşınma izi çapı\*

Statik Partnerin Aşınma Hacmi

$$V_p = \left(\frac{\pi h}{6}\right) \left[\frac{3D^2}{4} + h^2\right]$$
 (Denklem 2)

\*Statik Partnerin aşınma izi dairesel formda olmadığı durumlarda D=(W+Y)/2



### TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

**Proje No:** 110M201

**Proje Başlığı:** Kesici Karbür Uçlarının Pirometalurjik Yolla Geri Kazanımı ve Kaplama Uygulamalarında Kullanım Potansiyelinin Araştırılması

**Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:** Prof. Dr. Fatih ÜSTEL, Prof. Dr. Ahmet TÜRK, Doç. Dr. Kenan YILDIZ, Doç. Dr. Ali Osman KURT

Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji Malzeme Müh. Bölümü Esentepe Kampüsü Serdivan-Adapazarı, Sakarya

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15.09.2010-15.09.2012

Öz (en çok 70 kelime)

Kesici uçlardan wolram karbür ve kobalt metalinin Zn banyosunda geri kazanımına yönelik çalışmalar yapılmış ve geri kazanılan tozlar püskürtme kurutucusunda aglomere edilerek kaplama uygulamalarında kullanılmıştır.

Üretilen tozlar morfolojik olarak (tane boyutu, boyut dağlımı, akışkanlık özelliği ve şekilsel olarak) incelenmiş ve HVOF yöntemi kullanılarak püskürtülmüştür. WC-Co esaslı olan geri kazanılan tozlardan üretilmiş kaplamalarda ayrıca karakterize edilmiştir. Ticari ve geri kazanılan tozlardan üretilen WC-Co kaplamaların aşınma davranışı karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kesici Uç, WC-Co, HVOF, WC-Co Kaplama, Aşınma

Fikri Ürün Bildirim FormuSunuldu mu?EvetGerekli DeğilImage: Sunuldu mu?Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

#### Projeden Yapılan Yayınlar:

**Bildiri:** 

1. E.Altuncu, A.Türk, F. Üstel, "Cutting Tool Recycling Process by Zinc Melt Method for obtaining Thermal Spraying Feedstock Powder (WC-Co)" 20th Jubilee Conference On Materials and Technology, 17–19 October 2012, Portoro`, Slovenia

2. E. Şahin, K. Yıldız, F. Üstel, "WC-Co Kesici Uç Hurdalarından Pirometalurjik Yöntemle WC/Co Tozlarının Geri Kazanımı" 6. International Powder Metallurgy Conference, ODTÜ, Ankara, October 05 -09, 2011.

#### Yüksek Lisans Tezi:

Engin Şahin, "Kesici Karbür Hurdalarından Bileşenlerin Pirometalurjik Yolla Geri Kazanımı", SAÜ, Fen Bil. Enstitüsü, 2011

Ekte Bulunan "ARDEB Başarı Öyküsü Formu", "Kazanımlar" Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşıdığını Düşünüyorsanız "ARDEB Başarı Öyküsü Formu"nu doldurunuz.

## ARDEB BAŞARI ÖYKÜSÜ

Proje Adı	Proje Yürütücüsü
( <b>PROJE ŞEKiL/GRAFiK/ FOTOĞRAF</b> ) (En fazla 4 tane – jpg formatında, 35 x 35 cm (300 dpi)): İsimleriyle ve şekil altı açıklamalarıyla birlikte sıralanmış olarak formda belirtilmesi ve 300 dpi çözünürlükte ayrı jpeg dosyaları halinde formun ekleri olarak gönderilmesi gerekmektedir.	Proje No
	Destek Miktarı (TL)
	Proje Başlama-Bitiş Tarihi
	Yürütücü Kuruluş
	( <b>PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ</b> <b>FOTOĞRAF)</b> 300 dpi çözünürlükte ayrı jpeg dosyası olarak forma eklenmelidir.
Projenin Amacı ve Önemi (En fazla 150 kelime) (Maddele	er halinde sıralayınız)

**Proje ile Elde Edilen veya Beklenen Bilimsel, Teknolojik, Ekonomik ve Sosyal Kazanımlar** (*En fazla 200 kelime*)

- Projeden uluslararası, etki faktörü yüksek dergilerde yapılan yayın(lar)-(etki faktörünü de veriniz)
- Proje kapsamında elde edilen ürün, buluş, çıktı vb. için alınacak/alınmış patentler ve/veya gerçekleştirilmiş/gerçekleştirilecek teknolojik/ticari uygulama(lar)
- Proje kapsamında alınan ödüller/ödül adaylıkları
- Projenin ülkenin bilimsel ve teknolojik araştırma gücüne, bilim insanı yetiştirilmesi ve yeni yetenekler kazanılmasına sağladığı katkılar

**Proje için TÜBİTAK Desteğinin Önemi** (En fazla 150 kelime)

1. Proje yürütücüsü iletişim bilgileri:

Adı – Soyadı: Fatih ÜstelUnvanı: Prof. Dr.Telefon: 0.264.295 50 15E-posta adresi: ustel@sakarya.edu.tr.