İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

WC-Co ESASLI KESİCİ TAKIM UÇLARININ ELEKTROLİTİK GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Nur KARAYAZGAN
506021205

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet TİMUR

Haziran 2005

ÖNSÖZ

Teşekkür cümlelerini bir araya getirip de şekle sokmaya zorlandığım, ne diyeceğimi bilemediğim, canımdan öte Tamer, Tülay, Banu, Odie Karayazgan... Canımdan çok seviyorum, başka bir şey diyemiyorum. Sonsuz sabrınız, emeğiniz ve her şartta yanımda olduğunuz için "şanslı" beni en iyi anlatan kelime...

Apoletlerimiz aynı diyerek artık mühendis olduğumu bilmeyi, hayatın hiç bir zaman kolay olmadığını öğreten çok değerli hocam Prof. Dr. Servet Timur... Yol ayrımlarında doğru kararları vermeme yardımcı olduğunuz, izlemediğinizi düşündüğüm zamanlarda bile herşeyin farkında olduğunuz ve "duvara toslamama" asla izin vermediğiniz için size ne kadar teşekkür etsem yeterli olmayacakmış gibi hissediyorum...

Sabahları "vatan sizden hizmet bekliyor" diye bizi kendimize getirip bu bilinci bize kazandıran, gülüşüyle, gözündeki pırıltıyla, zorunlulukla değil de keyifle, neden diye sorarak bu işi yapmayı bize öğreten, sivilceler sıkılınca, ıslak saçla dolaşınca, tıpkı baba gibi kızan hocam Prof. Dr. İsmail Duman... Her zaman en sevdigim kayınpederim olarak kalacaksınız, hakkınız ödenmez...

"Kuzu bu kuzu" diye deney setimi sevmeyi öğreten, her düşüşümde ensemden tuttuğu gibi beni toparlayan Araş. Gör. Aybars Güven... Bu yolda kendimden çok sana güvenmemi sağladığın için, herşeyden çok içten samimiyetin ve arkadaşlığın için çok teşekkür ederim.

Canyoldaşım, asker arkadaşım,tertibim, canım ciğerim, dayanacak omuzum, Döngelim... Bakıyorum ki "Aa ben de bunu severim, aaa ben de şuna bayılırım!" diye başlayan muhabbetlerle bu mücadelenin sonuna gelmişiz... Neredeydin bugüne kadar, yazık olmamış mı harcanan zamana, tez başka türlü bitmez ölene kadar "çukulata" yemem lazım diye debelendiğim günlere? Adımın önüne Yük. Müh. Ünvanını aldığım kadar seni kazandığıma da seviniyorum. Ne kardeşim olduğunu sen çok iyi biliyorsun! Yolun açık olsun!

Büyük bir sabırla bana her adımda destek veren, her türlü isyanımda yanımda olan, en azından telefonun öbür ucundan "sık dişini" demeyi ihmal etmeyen arkadaşlarım Kaya Dinar, Barış İçli, Emre Önol, Moff, Ersin Ballı, Ceren Doğanay... Kahrımı çektiğiniz ve bir gün olsun yalnız bırakmadığınız için, uzaktan da olsa hep yanımda olduğunuzu hissettirdiğiniz için sizleri çok seviyorum, çok teşekkür ediyorum...

Sevgili meslektaşım Selim Ertürk... Bu kadar farklıyken ancak bu kadar yakın olabilirdik, her şey için teşekkür ederim.

Yoğunluğunun arasında kendi tezini düzeltirmişçesine bana yardımcı olan, bana makale aramayı ihmal etmeyen arkadaşım Araş. Gör. Özgenur Kahvecioğlu... Az şey paylaşmadık, iyi ki varsın...

Araş. Gör. Esra Çapanoğlu, Araş. Gör. Güldem Kartal, Met. Müh. Barış Erdem, Met. Müh. Alican Ersin, Met. Müh. Cenk Miroğlu, Met. Müh. Ahmet Çetin... Sizler benim için bu zor dönemin geçmesini sağlayan en önemli destektiniz, sevgilerimi sunarım.

Ayrıca kimyasal analizlerimin yapılması sırasında benden vaktini ve güleryüzünü esirgemeyen Kimya Müh. İnci KOL'a ve her başını ağrıttığımda kesici uç temin etmemi sağlayan Met. Yük. Müh. Erdem Şireli'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2005 Nur KARAYAZGAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **ii**
İÇİNDEKİLER ..... **iii**
TABLO LİSTESİ ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vi**
ÖZET ..... **viii**
SUMMARY ..... **ix**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. TEORİK BİLGİ **3**
2.1. Volfram ve Semente Volfram Karbürlerin Özellikleri 6
2.1.1. Volframın Genel Özellikleri 6
2.1.2. Semente Volfram Karbürlerin Temel Özellikleri 9
2.2. Semente Wolfram Karbürlerin Üretim Yöntemleri ve Kullanım Alanları 10
2.2.1. WC Tozunun Hazırlanması 10
2.2.1.1. Karbürizasyon (Geleneksel Üretim) 11
2.2.1.2. Yüksek Sıcaklıkta Karbürizasyon 12
2.2.1.3. Direkt Karbürizasyon 13
2.2.1.4. Alternatif Üretim Yöntemleri 14
2.2.2. Sıvı Faz Sinterlenmesi 17
2.3. WC-Co'ın Kullanım Alanları 20
3. VOLFRAM GERİ KAZANIMI VE WC-Co GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ **22**
3.1. Hidrometalurjik Yöntemlerle Volfram Geri Kazanımı 24
3.2. Pirometalurjik Yöntemlerle Volfram Geri Kazanımı 25
3.2.1. Sıvı Çinko Yöntemi 25
3.2.2. Eritiş ile Çözme 27
3.2.3. Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon 27
3.2.4. Coldstream Prosesi 27
3.3. Elektrometalurjik Yöntemlerle Volfram Geri Kazanımı 28

4. SEMENTE VOLFRAM KARBÜRLERİN HİDROMETALURJİK VE ELEKTROMETALURJİK GERİ DÖNÜŞÜMÜ SIRASINDA KARŞILAŞILAN PROBLEMLER 30

4.1. Volframın Sulu Çözeltilerdeki Davranışları 30

4.2. Volfram Elektrokimyası 37

5. KONU İLE İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR 43

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 46

6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Numunelerin Karakterizasyonu 46

6.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar 46

6.3. Deneylerin Yapılışı 47

7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER 51

7.1. Asit Türünün, Asit Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun WC-Co Kesici Uçların Çözünme Davranışına Etkisi 51

7.1.1. Farklı HCl Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun Etkisi 51

7.1.2. Farklı H_2SO_4 Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun Etkisi ... 58

7.1.3. Farklı HNO_3 Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun Etkisi 61

7.1.4. Farklı H_3PO_4 Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun Etkisi ... 67

7.1.5. Farklı Potansiyel Değerlerinde Akım Yoğunluğunun Değişimi 72

KAYNAKLAR 77

ÖZGEÇMİŞ 80

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Semente karbürlerin kronolojik gelişimi [1,4] 5
Tablo 2.2. Volframın fiziksel ve mekanik özellikleri [1,3,5] 7
Tablo 4.1. İzopolivolframat förmülleri ve katsayıları [1,3] 34

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Volframın tüketim alanları [3] 6
Şekil 2.2. Semente karbürlerin kullanım alanları [3] 9
Şekil 2.3. WC üretim prosesleri [1] 11
Şekil 2.4. Direkt karbürizasyon yöntemi ile WC tozu üretimi için Tokyo Tungsten Co. Tarafından kullanılan teçhizatın şematik görünümü [1] 14
Şekil 2.5. Sert metal üretiminde sinter döngüsünün aşamaları [1] 18
Şekil 2.6. WC-Co faz diyagramı [9] 19
Şekil 2.7. Değiştirilebilir WC-Co kesici uçlar [8] 21
Şekil 2.8. Sandvik Hard Materials tarafından üretilen mandrelin yüzey, arayüzey ve çekirdek bölümlerinin mikroyapıları [1] 21
Şekil 3.1. Volframın geri kazanım döngüsü [3] 23
Şekil 3.2. Semente karbürlerden geri kazanılan W yüzdelerinin yıllara göre dağılımı (USA) [1] 23
Şekil 3.3. Semente karbürlerin geri kazanımında kullanılan ergimiş çinko prosesine ait akım şeması [1] 26
Şekil 3.4. Coldstream prosesine ait akım şeması [1] 28
Şekil 4.1. pH 1-6 arasında dengede bulunan volfram iyonları [1] 35
Şekil 4.2. Volframa ait Eh-pH diyagramı (25˚C) [1] 39
Şekil 6.1. WC-Co kesici takım ucuna ait XRD paterni (Yeşil : WC , Kırmızı: Co) 46
Şekil 6.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan 3 elektrotlu hücre 48
Şekil 6.3. Deneyler sırasında kullanılan anot tutucu ve koruyucu bant 49
Şekil 6.4. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan anot, katot ve referans elektrotun deney sonrası görünüşü 49
Şekil 7.1. Farklı HCl konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi. 52
Şekil 7.2. Farklı HCl konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi 54
Şekil 7.3. Farklı akım yoğunluklarında 1 M HCl çözeltisinde WC-Co kesici uçların anodik polarizasyon değişimi (T = 25^{o}C, a = 1 cm^{2}) 55
Şekil 7.4. Farklı HCl konsantrasyonları ve akım yoğunluklarında çözünen kobalt miktarı (T = 25^{o}C, a = 1 cm^{2}, Çözelti Hacmi = 450 ml, WC-CO:0,27g/cm^{2}) ... 56
Şekil 7.5. 1200 A/m^{2} sabit akım yoğunluğunda, 6 M HCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonrası kesici ucun yüzey görünümü (T = 25^{o}C, a = 1 cm^{2}) 57
Şekil 7.6. Farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi 58
Şekil 7.7. Farklı akım yoğunluklarında 1 M H_2SO_4 çözeltisinde WC-Co kesici uçların anodik polarizasyon değişimi (T = 25^{o}C, a = 1 cm^{2}) 59
Şekil 7.8. Farklı H_2SO_4 konsantrasyonları ve akım yoğunluklarında çözünen kobalt miktarı (T = 25^{o}C, a = 1 cm^{2}, Çözelti Hacmi = 450 ml, WC-Co:0.27 g/cm^{2}) ... 60
Şekil 7.9. 1000 A/m^{2} sabit akım yoğunluğunda, 1 M H_2SO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonrası kesici ucun yüzey görünümü (T = 25^{o}C, a = 1 cm^{2}) 61

Şekil 7.10. Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi 62
Şekil 7.11. Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi 62
Şekil 7.12. Farklı akım yoğunluklarında 1 M HNO_3 çözeltisinde WC-Co kesici uçların anodik polarizasyon değişimi ($T = 25^oC$, $a = 1\ cm^2$) 63
Şekil 7.13. Farklı HNO_3 konsantrasyonları ve akım yoğunluklarında çözünen kobalt miktarı ($T = 25^oC$, $a = 1\ cm^2$, Çözelti Hacmi = 450 ml, WC-Co:0.27g/cm^2) 65
Şekil 7.14. 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda, 1 M HNO_3 çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonrası kesici ucun yüzey görünümü ($T = 25^oC$, $a = 1\ cm^2$) 66
Şekil 7.15. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi 67
Şekil 7.16. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi 69
Şekil 7.17. Farklı akım yoğunluklarında 1 M H_3PO_4 çözeltisinde WC-Co kesici uçların anodik polarizasyon değişimi ($T = 25^oC$, $a = 1\ cm^2$) 69
Şekil 7.18. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonları ve akım yoğunluklarında çözünen kobalt miktarı ($T = 25^oC$, $a = 1\ cm^2$, Çözelti Hacmi = 450 ml, WC-Co:0.27 g/cm^2) ... 70
Şekil 7.19. 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda, 1 M H_3PO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonrası kesici ucun yüzey görünümü ($T = 25^oC$, $a = 1\ cm^2$) 71
Şekil 7.20. HCl ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı 73
Şekil 7.21. HNO_3 ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı 73
Şekil 7.22. H_3PO_4 ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı 74
Şekil 7.23. H_3PO_4+HNO_3 ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı 74
Şekil 7.24. H_3PO_4+HCl ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı 75
Şekil 7.25. HNO_3+sitrik asit HCl ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı 75
Şekil 7.26. HNO_3+ oksalik asit ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı 76

WC-Co ESASLI KESİCİ TAKIM UÇLARININ ELEKTROLİTİK GERİ KAZANIMI

ÖZET

Tungsten periyodik tablonun üçüncü periyodunda ve 6B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Doğada en çok Şelit ve Wolframit cevheri olarak bulunur. 19.3 g/cm^3 olan yoğunluğu ve yüksek ergime sıcaklığı (3410 ºC) metalin en önemli özellikleridir. En çok görünen oksidi WO_3'tir. Birçok asit ve asit karışımına dayanıklı olan volframın korozyon direnci kayda değerdir. Nitrik asit ve hidroflorik asitte çözünür. Bununla birlikte alkali çözeltilere, ergimiş metal tuzlarına ve gazlara karşı da asitlere olduğu gibi yüksek dayanım göstermektedir.

Diğer metallerle alaşımlandırıldığında veya karbon ile kombine edildiğinde sertliği, aşınma direnci ve korozyon direnci büyük ölçüde artar. Bu önemli özelliklerinden dolayı Tungsten madencilik, sert metal üretimi, çelik sanayi, refrakter malzeme refrakter malzeme, uçak-uzay sanayii gibi kullanım alanlarına sahiptir. Üretilen Tungstenin büyük çoğunluğu kesici takım ucu üretiminde kullanılan tungsten karbür üretiminde kullanılır.

İstatistiklere göre geri kazanılmış WC toplam üretiminin yaklaşık %20 ile % 30'unu oluşturmaktadır. Tungsten karbürün geri kazanılması hammadde fiyatını %15 ile % 50 azaltmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında kesici uç hurdalarından tungsten karbürün ve kobaltın elektrolitik olarak kazanılması hedeflenmiş ve elektrolit olarak kullanılacak farklı asitlerin, (HCl, H_2SO_4, HNO_3) ve farklı şelat yapıcı katkıların (Sitrik Asit, Asetik Asit, Oksalik Asit, Tartarik Asit, EDTA) Co çözümlendirilmesine etkileri tespit edilmiştir. Elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve deney süresi gibi parametreler incelenmiştir.

ELECTROLYTIC RECOVERY OF WC –Co BASED CUTTING TOOLS

SUMMARY

Tungsten is a transition metal in the third period and group 6 of the periodic table. In nature, W occurs only in a chemically combined state (mainly as tungstate). Scheelite and Wolframite are the principal minerals currently mined for tungsten. The metal, which has a silvery white luster, has a very high density (19.3 g/cm^3), and the highest melting point (3410 ºC) of all elements. Compared with air, it is extraordinarily stable at room temperature. It only begins to oxidize gradually to tungsten (VI)-oxide (WO_3 or tungstic ocher) at red-heat temperatures. Mineral acids such as hydrofluoric acid and nitro-hydrochloric acid corrode tungsten very slowly. However, it will dissolve very quickly in a mixture of nitric and hydrofluoric acid.

When alloyed with other metals or combined with carbon, it increases hardness, durability, and resistance to corrosion for the resultant alloy or compound. Because of these desirable properties, industrialized countries consider W essential in metal-cutting and oil-well-drilling tools, in ordnance, and in specialized high-temperature items and alloys for the aerospace industry. Most W is used to make tungsten carbide and tungsten alloys for use in machine tools and drilling equipment.

Statics reveal that recovered WC comprises about 20% to 30% of the total supply, lowering the raw material cost by about 15% to 50%.

The aim of this study is to recover tungsten carbide and cobalt form cemented tungsten carbide by using electrochemical methods. The effect of different acids (HCl, H_2SO_4, HNO_3) and different chelating agents on cobalt dissolution is investigated. Parameters such as electrolyte concentration, current density and time are also examined.

.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Volfram, periyodik tablonun VI-b grubunda bulunan tipik bir geçiş metalidir. Volfram, yüksek ergime sıcaklığı, alaşımlarının yüksek tokluk ve sıcaklıkta yüksek mukavemet değerlerine sahip olması ve en önemlisi karbürünün sertliğinin, ergime sıcaklığının, kırılma tokluğunun, ısıl iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle günümüz hızlı üretim proseslerinde ve ileri teknoloji uygulamalarında benzersiz özelliklere sahiptir. Sözü geçen özellikler metalin kullanım alanlarını belirler ve üretilen volframın en çok kullanıldığı alan genel olarak kesici uç olarak kullanıldığı sert metal üretimidir. Sert metaller, sertliği son derece yüksek refrakter özelliğe sahip semente karbürlerdir.

Kesici uç olarak kullanılan semente volfram karbürlerin kullanım sonrası nispeten kolay toplanabiliyor olmaları, hurda olarak dahi yüksek ekonomik değerlere sahip olmaları nedeniyle geri kazanımı kaçınılmazdır. Ekonomik nedenlerin yanısıra 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 komponent iken, hem de doğal koşullarda atmofil (su sever) özellik gösterdiğinden dolayı, hurdalardan çözünerek yeraltı sularına karışmaktadır ve mutlaka geri dönüştürülmek zorundadır. Kısaca, sert metal bünyesinde bulunan volfram ve kobalt stratejik öneme sahiptir ve geri dönüştürülmeleri gereklidir.

Volfram karbür geri kazanımı, pirometalurjik ve klasik hidrometalurjik yöntemlerle yapılabilir fakat elde edilen metalin saflığının yüksek olması ve karmaşık proses adımlarına ihtiyaç duyulmaması 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 karbürün oksidasyonu ve bağlayıcı faz olarak kullanılan kobaltın çözümlendirilmesinin aynı adımda yapılabileceğini göstermektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, WC-Co kesici takım uçlarının elektrolitik olarak geri kazanımına yönelik proses parametrelerinin, özellikle elektrolit bileşiminin (asit konsantrasyonu, asit türü, şelat yapıcı katkıların türü, konsantrasyonu vb.) sert metallerin çözümlendirilmesine olan etkilerinin gerek zamana bağlı olarak, gerek ise tekrarlı voltametri yöntemiyle tespit edilmesidir. Uygulanan tekrarlı voltametri yöntemi ile uygun elektrolit seçiminde özellikle kompleks yapıcı etkinin tanımlanması hızlandırılmıştır.

Farklı elektrolitik koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen çözelti konsantrasyonları, WC ve/veya volframik asit tozları, tabakaları karakterize edilerek kimyasal sürecin proses üzerindeki etkisi optimize edilmeye çalışılmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

Periyodik tabloda VI-b grubunda bulunan ve atom numarası 74 olan volframın doğada 20'den fazla minerali vardır. Metalin teknik açıdan önem kazanması ve endüstriyel gelişmelerin gerçekleşmesinden önce, kalay ve gümüş üretimi gerçekleştiren İsveç ve Almanya başta olmak üzere bir takım Avrupa ülkelerinde yaklaşık 300 yıllık bir laboratuvar geçmişi vardır. Bu 300 yıllık çalışma döneminin nihayetinde, doğada en çok karşılaşılan volfram mineralleri olan şelit ve volframit cevherlerinden metalik volfram eldesi mümkün olmuştur [1].

Volfram mineralleri, metalin elementel olarak elde edilebilmesinden çok daha önce, orta çağ döneminde, Saxony-Bohemian ve Cornwall bölgelerindeki kalay madenlerinde görülmüştür. Kalay üretimi üzerindeki olumsuz etkileri sebebiyle madenciler tarafından tanınan bu minerali Gregorius Agricola, Latince'de kurt salyası anlamına gelen "Spuma lupi" kelimesiyle adlandırmıştır. Aynı anlamda Almanca "Wolfsschaum" minerali tanımlamak için kullanılmıştır ve 18. yy sonlarına kadar metalin mineralleri genel olarak "Wolfram" diye adlandırılmıştır. Almanya ve İsveç'te Wolfram olarak adlandırılan metalin simgesi resmi IUPAC standart adlandırma normuna göre W olmasına rağmen, dünyanın diğer ülkelerinde genellikle Tungsten olarak anılır [1, 2].

1757 yılında, A. F. Cronstedt tarafından şelit minerali ile ilk defa tanımlanmıştır. Cronstedt, yüksek yoğunluğundan (6 g/cm^3) dolayı bu minerali İsveççe ağır taş anlamına gelen "Tungsten" kelimesi ile adlandırmış ve kalsiyum içeren bir demir cevheri olduğuna kanaat getirmiştir [1-3].

1781'de W. C. Scheele, şelit cevherini analiz etmiş ve bilinmeyen bir asidin kalsiyumlu tuzu olduğunu düşünmüştür. Endüstride yaklaşık 200 yıl kadar sonra kullanılacak olan, şelitin hidroklorik asit ile reaksiyonu ve volframik asit oluşum reaksiyonları gibi bazı kimyasal reaksiyonlar ilk defa W. C. Scheele tarafından kullanılmıştır [1].

1783 yılında ise Don Juan Jose de Elhuyar ve kardeşi Fausto tarafından, ilk defa T. Bergmann tarafından önerilen volframik asidin toz odun kömürü ile redüklenmesi yöntemi kullanılarak metalik volfram elde edilmiştir [1].

R. Oaxland, 1941 yılında sodyum volframat ($NaWO_4$), volframtrioksit (WO_3) ve tungsten metalinin eldesi için gerekli prosedürleri açıklayarak volfram kimyasının tarihinde önemli bir adım atmıştır. Aynı zamanda yüksek hız çeliklerinin üretiminde bir temel oluşturan ferrotungsten üretimi için metod önerilerinde bulunmuştur. Bu yöntemler için 1847-1857 yılları arasında patentler alınmış olmasına rağmen yüksek maliyetli olmalarından dolayı endüstriyel uygulamaya geçilememiştir [1-3].

1890 yılında Henry Moissan tarafından elmas üretilmek üzere yapılan deneylerde, ilk defa sertliği son derece yüksek olan tungsten karbür (WC) elde edilmiş ve bu tesadüfün tungsten teknolojisi üzerinde büyük bir etkisi olmuştur. Bu gelişmeden sonra 30 yıl içerisinde gerçekleşen teknolojik ilerlemeler ışığında tungsten karbür üretimi, elde edilen metalik tungstenin en çok kullanıldığı alan olmuştur [1-3].

1903 yılında A. Just ve F. Hanamann tarafından alınan patentler ile ilk defa aydınlatma alanında tungsten filamanlar kullanılmıştır. Daha düşük enerji tüketimi ve daha yüksek aydınlatma verimi sayesinde bu sektörde tungsten filamanların kullanımı hızla artmış ve 1909 yılında toz metalurjisi ile tungsten tel üretimi gerçekleştirilmiştir [1].

1922 yılında Osram Studiengesellchaft çalışanları ve F. Skaupy'nin araştırmaları sonucunda volfram karbüre demir, nikel ve kobalt eklemeleri yapılarak, günümüzde sert metal olarak kullanılan semente volfram karbürlerin temeli atılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, 1923-1925 yılları arasında, K. Schröter tarafından semente karbürlerin tarihinde önem taşıyan DRP 420,689 (WC+%10 Fe, Ni, veya Co) ve DRP 434,527 (WC+%20 Co) numaralı patentler alınmıştır. Elde edilen bu malzeme o dönemde tel çekmek için kullanılan ve fiyatı son derece yüksek olan elmas yerine kullanmış fakat önemi Osram tarafından tam olarak anlaşılamamış ve patentler Frederich Krupp Aktiengesellschaft Firmasına satılmıştır [1,3].

1927 yılında Krupp tarafından piyasaya tanıtılan malzemenin potansiyeli anlaşılmış ve ilk semente karbür, bağlayıcı faz olarak kobalt kullanılarak, WC-%6Co

bileşiminde, WIDIA (Almanca **Wi**e **Dia**mant, elmas gibi) adı altında dünyaya tanıtılmıştır.

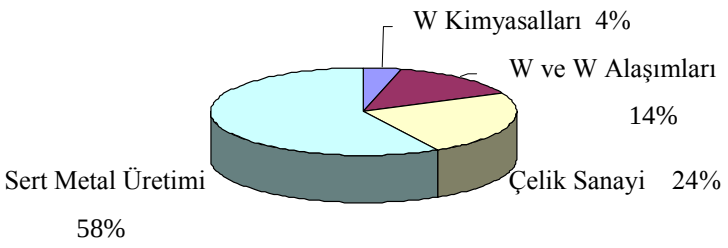
1927 yılından itibaren sert metal üretiminde meydana gelen gelişmeler Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Semente karbürlerin kronolojik gelişimi [1,4]

1927	WC-%6Co, Kesici Takım Ucu (Krupp)
1929	WC-%6Co, İnce Taneli WC (Krupp)
1930	WC-%11Co (Krupp)
1931	WC-%10TiC-%6Co (Krupp) WC-%27TaC-%13Co (Carboloy)
1932	WC-%15Co (Krupp) WC-TiC-TaC-CO (Firth Sterling)
1969	TiC, TiN, Ti(C,N), Al_2O_3 Kaplamalar
1970	Gelişmiş Mikroyapı Özellikleri
1973	Sıcak Isostatik Presleme
1979	Ni Bağlayıcı
1990	Ultra İnce ve Nano Yapıda Toz

1930'lu yıllarda, endüstriyel olarak volframın gelişmesi döneminde, üretilen volfram metalinin büyük çoğunluğu çelik endüstrisinde kullanılırken, sadece küçük bir kısmı lamba filamanı üretimi ve semente karbür üretiminde kullanılmıştır. Tam bu noktada semente karbürler ile yüksek hız çelikleri arasında başlayan rekabet, semente karbürlerin endüstride geniş kullanım alanı bulması ile sonuçlanmıştır. 1930'dan itibaren dünyada semente karbür ihtiyacı özellikle savaş dönemlerinde büyük bir hızla artış göstermiş ve bundan yaklaşık 60 yıl öncesine kadar üretilen volframın en büyük bölümünü kullanan çelik sanayi, yerini günümüzde semente karbürlere bırakmıştır.

Volframın kullanım alanları Şekil 2.1'de görülmektedir. Üretilen volframın % 58'i sert metal üretiminde, % 24'ü çelik sanayinde, % 4'ü volfram kimyasallarında ve %14'ü volfram ve volfram alaşımları olarak tüketilmektedir.



Şekil 2.1. Volframın tüketim alanları [3]

Semente karbürlerin, (sert metallerin) 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 kullanılabilecek 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.

2.1. Volfram ve Semente Volfram Karbürlerin Özellikleri

Volframın sahip olduğu kullanım alanları arasında en büyük payı semente karbür üretimi almaktadır. Semente karbürler, toz metalurjisi yöntemi ile elde edilen toz volfram karbür tanelerinin sünek ve tok bağlayıcı bir metal fazı kullanılarak sıvı faz sinterlemesi ile üretilir. Kesici takım ucu üretiminde ve aşınmaya dirençli parçaların üretiminde kullanılan bu kompozit malzeme, genellikle semente karbürler olarak adlandırılırken "sert metal" adı ile de anılmaktadır.

2.1.1. Volframın Genel Özellikleri

Volframın endüstride geniş uygulama alanını bulmasının nedenleri, yüksek ergime sıcaklığına (3410˚C) sahip olması, alaşımlandırılınca tokluğunun ve yüksek sıcaklık mukavemetinin artması ve karbürünün üstün mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olmasıdır [3]. Volfram 19.3 g/cm^3 yoğunluğuyla tüm metaller arasında en yüksek

yoğunluğa sahip metaller arasında altınla bir arada yer alır. Bu özelliklerinin yanısıra volfram tüm metaller arasında en düşük buhar basıncına, en düşük sıkıştırılabilirliğe sahiptir [4]. Bahsedilen çekici özelliklerinin dışında oda sıcaklığında kırılgan olması ve sinterleme sıcaklığının yüksek olması saf halde kullanımına kısıtlamalar getirmiştir [5] Belirleyici bu özellikleri volframın daha önce de bahsedilen kullanım alanlarını belirler. Volframın temel fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 2.2'de belirtilmiştir.

Tablo 2.2. Volframın fiziksel ve mekanik özellikleri [1,3,5]

Özellik	**Test Koşulları**	**Birim**	**Değer**
Atom Numarası			74
Atom Ağırlığı		M[g/g Atom]	184
Atom Çapı		r[m]	$2.02x10^{-10}$
İzotopları	180,182,183,184,186	%	0.16, 26.35, 14.32, 30.68, 29.49
Kafes Yapısı			HMK
Yoğunluk	20ºC	d[g/cm^3]	19.3
Ergime Sıcaklığı	1 bar	T[ºC]	3410
Kaynama Noktası	1 bar	T[ºC]	5900
Ergime Isısı		[J/g]	209
Buharlaşma Isısı		[J/g]	444
Isıl Genleşme Katsayısı	20ºC	[10^{-6}K]	4.36
Isıl iletkenliği	20ºC	[W/m.K]	129
Elektrik Direnci	20ºC	[µm]	0.055
Manyetiklik		g-atom	$40x10^{-6}$
Young Modülü	20ºC	Psi	59.106
Çekme Mukavemeti	20ºC, d[mm] 0.5-1 >1-5	Rm[N/mm^2]	>1300 >800
Basma Mukavemeti	20ºC	Rm[N/mm^2]	1150
Elastik Modülü	20ºC	E[kN/mm^2]	410
Sıkıştırılabilirlik	20ºC	[N/mm^2]	$3x10^{-6}$
Sertlik	20ºC, d[mm] 0.5-1 >1-5	HV 30	>500 >460

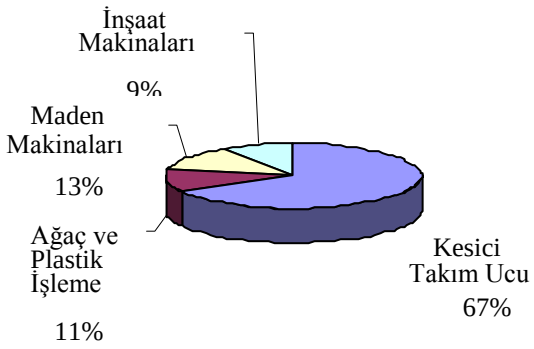
Volframın temel kimyasal özellikleri söz konusu olduğunda birçok asit ve asit karışımına dayanıklı olduğundan ve korozyon direncinin yüksek olduğundan bahsedilebilir. Volfram alkali çözeltilere yüksek dayanım göstermekte, fakat sıcak alkalilerle yüksek sıcaklıkta reaksiyon çok hızlı geçekleşmektedir. Volfram, ergimiş metal tuzlarına ve çoğu gaza karşı da yüksek dayanım göstermektedir. Oda sıcaklığında, sulu ortamlarda metalde yüzeysel oksidasyon görülür. Volfram nitrik asit ile reaksiyona girdiğinde, yüzey pasifleşmesinden dolayı sarı oksit (H_2WO_4)

verir ve reaksiyon hızı çok yavaştır. Nitrik asit ve hidroklorik asit karışımında çok yavaş çözünen volframın hidroflorik asit ile oda sıcaklığında reaksiyona girdiği gözlemlenirken, sülfürik asite ise son derece dayanıklı olduğu bilinmektedir [3,5].

Volframın oluşturduğu bileşiklerdeki oksidasyon kademesi -2 ile +6 arasında değişir, fakat genelde +6 değerlik alır. Düşük oksidasyon kademelerinde bazik özellikler taşıyan bileşikler oluştururken, yüksek oksidasyon kademelerinde asidik karakter taşıyan volframın koordinasyon katsayısı 8'dir [1]. Volframın oda sıcaklığında oksitlenme direnci yüksek olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda oksijene olan afinitesi bu sıcaklıktaki uygulamalarını kısıtlar. Volfram kızıl sıcaklıklarda çok hızlı bir şekilde oksijenle reaksiyona girerek sarı renkteki WO_3'e dönüşür. Yüksek sıcaklıktaki oksijen afinitesinden dolayı stokiometrik olmayan ve genellikle uçucu pek çok suboksit oluşturur. Yüksek sıcaklıklarda uçucu suboksit oluşturması nedeniyle özellikle W üretimininde H_2 ile redüksiyon kademesi 2 sıcaklık zonunda uygulanır.[1-4,6].

2.1.2. Semente Volfram Karbürlerin Temel Özellikleri

Semente karbürler veya diğer adıyla sert metaller, içerdikleri karbürlerin (WC, TiC, TaC) yüksek sertlik ve mukavemetlerini, ve bağlayıcı faz olarak kullanılan metallerin (Co, Ni, Fe) tokluk ve plastisite özelliklerini aynı anda bünyesinde barındıran olağanüstü nitelikte malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde endüstride pek çok uygulama alanına sahip olan semente karbürler, özellikle kesici takım ucu üretiminde en çok tercih edilen malzemeler olmuşlardır. Kesici takım ucu dışında aşınmaya dirençli parça üretiminde, talaşsız imalatta, ağaç ve plastik işlemesinde, maden makinalarında, inşaat makinalarında ve askeri malzeme üretiminde de kullanılan semente karbürlerin en yoğun kullanım alanlarına göre dağılımı Şekil 2.2'de görülmektedir. [1,6]



Şekil 2.2. Semente karbürlerin kullanım alanları [3]

Semente karbür üretinde en çok tercih edilen karbür fazı, yüksek mekanik özelliklerinden dolayı volfram karbürdür. Bağlayıcı faz olarak kullanılan metaller arasında ise arzulanan en iyi tokluk ve süneklik özelliklerini sağlayan metal olarak kobalt tercih edilmektedir. Aynı zamanda kobalt iyi ıslatma özelliğiyle de sürekli olmayan WC fazını bir arada tutmak için en uygun bağlayıcı özelliği taşımaktadır. Nikel ise genellikle korozyona dirençli parçaların üretiminde ve ağaç plastik işleme uygulamalarında bağlayıcı faz olarak tercih edilir. WC-Co ikili sistemindeki kobalt miktarı, kesme uygulamalarında ağırlıkça % 3-13 arasında değişirken, aşınmaya dirençli parçalarda ise bu oran % 30'a kadar çıkabilir [1,6,7].

Semente volfram karbürlerin mekanik özellikleri, sert metalin kompozisyonu, kullanılan bağlayıcı miktarı, volfram karbürün tane boyutu ve tane boyutu dağılımı ile doğrudan alakalıdır. Tüketim ve geniş uygulama alanları söz konusu olduğunda ortalama WC tane boyutu 30 μm ile mikron altı arasında değişir. Volfram karbür, bağlayıcı oranı ve karbürlerin tane boyutu değiştirilerek istenen sertlik, mukavemet ve tokluğa sahip sert metallerin eldesi mümkündür. Bağlayıcı olarak ağırlıkça %6 Co içeren bir semente karbürün tane boyutunun 6 μm'den 1.7 μm'ye indirilmesi ile sertlik 1170 HV30'dan 1600 HV30'a kadar yükselir. Bu değer tane boyutunun 0.2 μm'ye indirilmesi ile 2300 HV30'a kadar çıkar [1].

Genel olarak semente karbürdeki WC tane boyutunun küçülmesi malzemenin sertliğini, basma mukavemetini, kırılma mukavemetini ve eğme mukavemetini arttırırken, darbe mukavemeti, kırılma mukavemeti ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerin azalmasına sebep olmaktadır. Sert metaldeki kobalt miktarının artması ise sertlikte, elastisite modülünde, basma mukavemetinde düşmeye sebep olurken, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğunun artmasını sağlamaktadır. WC taneleri ve bağlayıcı kobalt fazı arasındaki yüksek adhezyon kuvvetleri sayesinde WC-Co üretilmiş tüm sert metaller arasındaki en iyi sertlik-tokluk ilişkisine sahiptir [1,5,6].

2.2. Semente Wolfram Karbürlerin Üretim Yöntemleri ve Kullanım Alanları

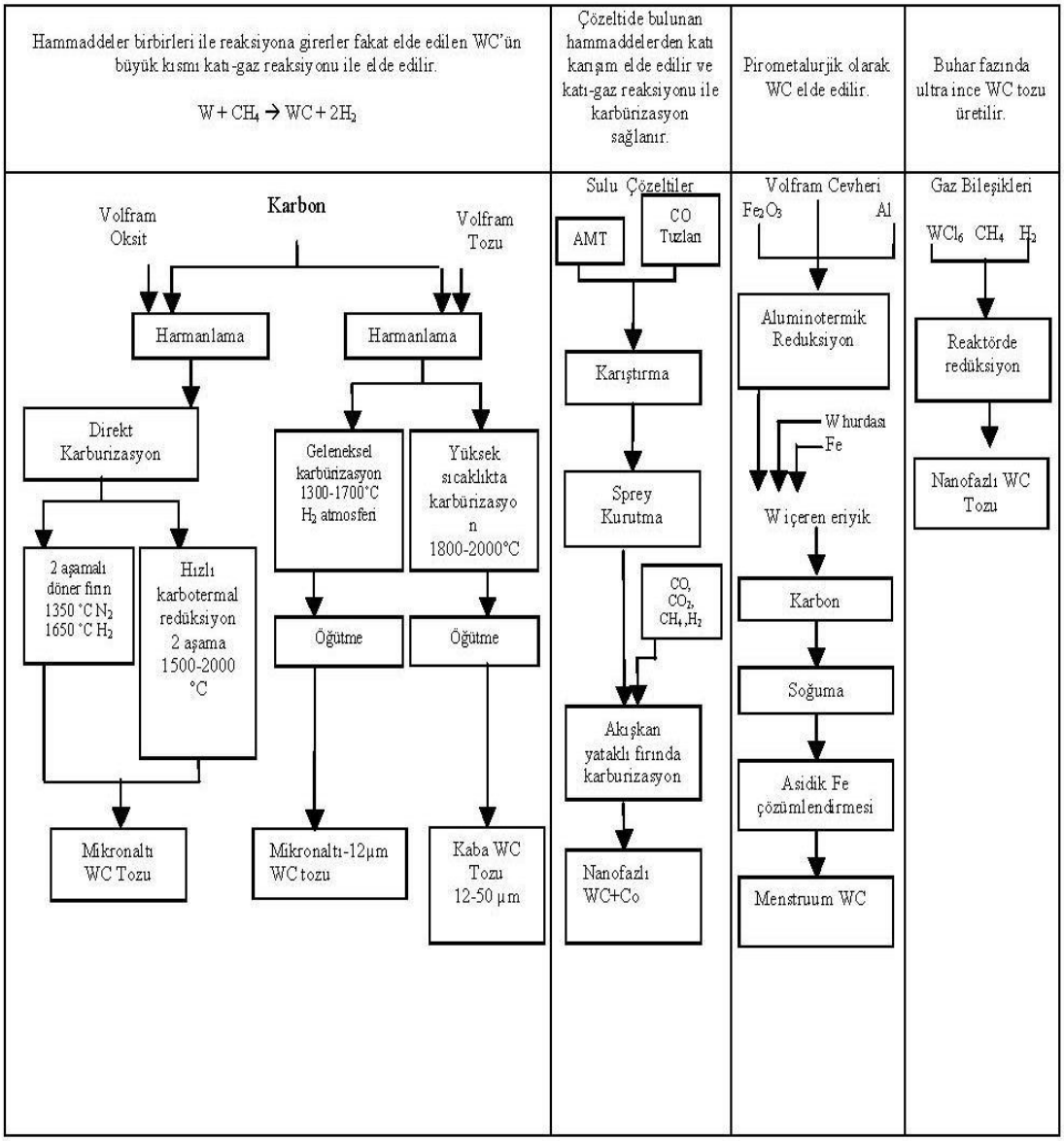
Sert metallerin üretim yöntemleri volfram karbürlerin toz metalurjisi uygulamalarını kapsamaktadır ve son ürünün istenen özelliklere sahip olması için dikkatlice kontrol edilmesi gereken adımlardan oluşmaktadır. Bu adımlar ;

WC tozunun hazırlanması,
WC tozunun tane boyutunun ayarlanması,
WC tozlarının birleştirilmesi,
Sıvı faz sinterlenmesi ve
Sinterlenme sonrası operasyonlar olarak özetlenebilir.[1,4,7]

2.2.1. WC Tozunun Hazırlanması

Tungsten karbür tozu değişik hammaddelerden yola çıkarak, çeşitli üretim yöntemleriyle elde edilebilir. 0.15-12 μm arası tane boyutuna sahip WC tozu üretimi

için kullanılan geleneksel yöntem ve daha ince taneli toz üretimi için tercih edilen diğer alternatif yöntemler Şekil 2.3'de gösterilmektedir [1].



Şekil 2.3. WC üretim prosesleri [1]

2.2.1.1. Karbürizasyon (Geleneksel Üretim)

Volfram tozunun 1300-1700˚C'de, hidrojen atmosferinde karbonla reaksiyonu prensibine dayanan bu yöntemde, karbon kaynağı olarak genellikle yüksek safiyette katı karbon ve nadiren de grafit kullanılır. Karbürizasyon esnasında karbon atomlarının hareketi yalnızca difüzyon yolu ile veya metan molekülleri ile sağlandığı için, işlem öncesinde W ve C'un homojen olarak karıştırılması zorunludur. Diğer

taraftan volfram tozunun başlangıç tane boyutu ve dağılımı nihai ürünün tane boyutu ve dağılımını belirler. Kullanılan karbonun içinde bulunan Ca, Si, Mg ve S gibi empüriteler, karbürizasyon sıcaklığına bağlı olarak kısmen buharlaşırlar. Bu sebeple daha düşük karbürizasyon sıcaklıklarında üretilen ince taneli WC tozlarında daha fazla empürite bulunur.

WC tozununun karbon içeriğinin ayarlanması, son ürün özellikleri açısından son derece önemlidir ve belirli parametrelere bağlıdır. Bunlar;

- başlangıçtaki W tozunun tane boyutu (tane boyutu küçüldükçe tozun oksijen içeriği artar ve ortamda redükleyici olarak hidrojen bulunmasına ragmen, kullanılan karbonun bir kısmı oksijen tarafından tutulur.)
- katı karbonun içerdiği uçucu maddeler
- karbürizasyon uygulama sıcaklığı
- hidrojenin akış hızı ve nem miktarı
- karıştırma türü ve karıştırma süresi'dir.

WC tozunun karbon içeriği son derece önemlidir ve stokiometrik olarak ağırlıkça %6.13'e ayarlanmalıdır. Bu miktarın doğru ayarlanmaması durumunda serbest grafit ve daha kırılgan bir faz olan W_2C oluşumu ile karşı karşıya kalınabilir [1,8].

WC'ün en büyük kısmı karbürizasyon yöntemiyle üretilir. Karbürizasyon, uygulamanın yapıldığı fırına göre grafit kayıkçıklar veya kutular içerisine toz harmanın konulmasıyla gerçekleştirilir. Genellikle retort tipi fırınlarda yapılan karbürizasyon işleminde ortam, ısıtma elemanları ve fırının iç haznesi için koruyucu atmosfer görevi gören kuru hidrojen ile süpürülür. Hidrojen gazı koruyucu niteliğinin yanısıra buharlaşmış empüritelerin bir kısmının taşınmasına ve ara ürün (metan) oluşturarak da karbürizasyon mekanizmasına yardımcı olur [1,8,9].

2.2.1.2. Yüksek Sıcaklıkta Karbürizasyon

Yüksek sıcaklıkta karbürizasyon yöntemi ile WC tozu üretiminin geleneksel yöntemden en temel farkı karbürizasyon sıcaklığının 1800-2200ºC arasında olmasıdır. Bu yöntemle genellikle kaba WC tozu üretimi yapılır. 1900ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda aşırı tane büyümesi gerçekleşir ve tane boyutu, yüksek sıcaklıkta tanelerin birbirine yapışması sonucunda 50 μm'a kadar çıkabilir.

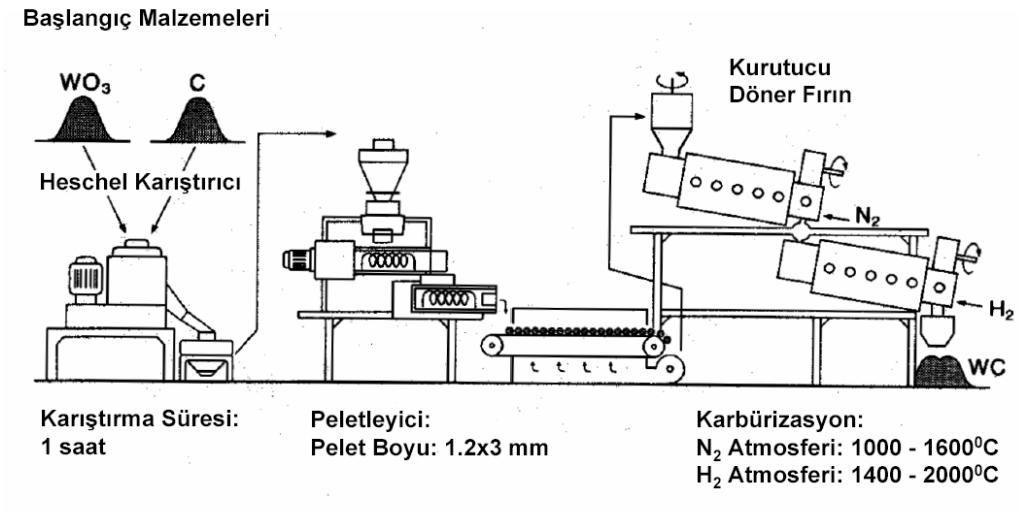
Uygulamada tane boyutu 10-50 μm arasında değişirken, nadiren 5-10 μm tane boyutlu toz da bu yöntemle üretilebilir.

İşlemin retort tipi fırında gerçekleştirilmesi söz konusuysa sürekli akışlı hidrojen atmosferinde çalışılırken, yığma fırınlarında karbürizasyon yapıldığında tozlaşma ile taşınmanın gerçekleşmemesi ve hidrojenin iç bölgelere difüzyonunun sağlanması için düşük basınçlı hidrojen atmosferinde çalışılması uygundur. Yığma fırınlarında ve kaba volfram tozu üretiminde, malzemeyi 1600ºC'de, hidrojen akışı altında bir ön karbürizasyona tabi tutmak ve daha sonra öğütüp tekrar yüksek sıcaklık karbürizasyonu uygulamak daha avantajlıdır. Ön karbürizasyon işlemi malzemenin empüritelerinden temizlenmesini sağlarken, kırma ve öğütme işlemi ile de karbonun homojen dağılması sağlanır.

Yüksek sıcaklıkta karbürizasyon ile WC üretimi pek sık kullanılmamakla beraber, bu yöntemle üretilen WC genellikle yol inşaatı makinalarında ve yumuşak kaya delme makinalarında kullanılmaktadır [1,8,9].

2.2.1.3. Direkt Karbürizasyon

Endüstriyel uygulamalarda kullanmak üzere WC tozu üretimi için kullanılan alternatif yöntemlerden biri de Japonya'da patentlenen "direkt karbürizasyon" yöntemidir. Yüksek kalitede mikronaltı ve ultra ince WC tozu üretiminde kullanılan bu yöntemde, WC tozunun W metalinden yola çıkarak elde edildiği geleneksel karbürizasyon yönteminden farklı olarak, oksit ve karbon kaynağı kullanılarak WC eldesi söz konusudur. Japonya'daki Tokio Tungsten Co., Ltd.'nin geliştirdiği bu yöntemde, WC tozu üretimi için kullandığı teçhizat Şekil 2.4'de görüldügü gibi karıştırıcı, peletleyici, kurutucu ve 2 adet döner fırından oluşur [1].



Şekil 2.4. Direkt karbürizasyon yöntemi ile WC tozu üretimi için Tokyo Tungsten Co. Tarafından kullanılan teçhizatın şematik görünümü [1]

Hammadde olarak volframik asitten elde edilen WO_3 veya APT'den elde edilen kalsine WO_3'ün kullanıldığı yöntemde ağırlıkça 84 birim WO_3 ve 16.5 birim C, 1 saat süre ile karıştırılır. Elde edilen karışıma 23 birim su karıştırılır ve karışım 1.2 mm çapında silindirik çubuklar haline getirilir ve 3 mm kalınlığında kesilir. Daha sonra malzemenin nem oranı % 0.1'in altına düşene kadar kurutulur. Elde edilen peletler öncelikle döner fırında redüklenir ve daha sonra ikinci fırında karbürizasyon gerçekleştirilir. Bu uygulamada tipik fırın koşulları birinci fırın için 1350ºC ve azot atmosferi, ikinci fırın için ise 1650ºC ve hidrojen atmosferidir. Redüksiyon aşamasında ortamda hidrojen bulunmaması, uçucu $WO_2(OH)_2$ oluşumuna bağlı olarak tane büyümesini engeller. Reaksiyon şu şekilde ilerler:

$$WO_3 \rightarrow WO_{2.72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W \rightarrow W_2C \rightarrow WC$$

Stokiometrik olarak ağırlıkça % 6.13 olan karbon içeriğinin karşılanması için uygulama sıcaklığı ve fırın atmosfer koşulları hassas bir şeklide kontrol edilmelidir [8].

2.2.1.4. Alternatif Üretim Yöntemleri

Menstruum Volfram Karbür Üretimi (Kennametal Inc.) WC'ün direkt olarak şelit, ferberit, volframit gibi cevher konsanterelerinden üretildiği bu proses aynı zamanda "macro prosesi" olarak da adlandırılır [1]. Cevher veya konsantre Fe_3O_4, Al, CaC_2

ve/veya C ile karıştırılarak egzotermik reaksiyon sonucu WC, Fe, CaO ve Al_2O_3 oluşturulur. Metalik bileşenler ve WC eriyiğin dibinde birikirken, oksitli bileşenler üstteki curuf tabakasında toplanır. Prosesin temel prensibi, demiroksit ve volfram oksitlerin aluminotermik redüksiyonudur. Ergimiş demir içinde ara ürün olarak oluşan volfram metali sistemde bulunan karbon (CaC_2) ile karbürlenir. Oluşan WC, demir içinde düşük çözünürlüğüne sahip olduğundan ayrı bir faz olarak kristalize olur. Menstruum yöntemi ile WC üretiminde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:

$$3\ Fe_3O_4 + 8\ Al \rightarrow 9\ Fe + 4\ Al_2O_3 \qquad (2.1)$$

$$MeWO_4 + 2\ Al + CaC_2 \rightarrow Me+WC+CaO + Al_2O_3 \qquad (2.2)$$

$$6\ CaWO_4 + 3\ CaC_2 + 10\ Al \rightarrow 6WC + 9\ CaO + 5\ Al_2O_3 \qquad (2.3)$$

(Me=Fe, Mn)

Bu üretim yönteminde hammadde olarak kullanılan volframın hurdadan gelmesi söz konusu ise, hurda içinde volfram element olarak bulunduğundan ve ergimiş Fe içinde kolaylıkla çözüneceğinden dolayı redüksiyon için kullanılacak Al miktarı azaltılabilmektedir.

Bu proses sonucunda soğutulmuş kütlenin üst kısmında curuf, alt kısmında ise % 65 WC içeren metalik faz bulunmaktadır. Curufun ayrılmasından sonra geride kalan metalik faz karışımı öğütülüp reaksiyon fazlası CaC_2 giderilmesi için su ile yıkanır ve bileşimindeki metalik demir asit ile çözümlendirilerek uzaklaştırılır [1].

Hızlı Karbotermal Redüksiyon Prosesi (RCR) (The Dow Chemical Company)
Prensibi direkt karbürizasyonla aynı olan hızlı karbotermal redüksiyon, WO_3'ün grafit bir reaktörde son derece hızlı karbotermal redüksiyonu esasına dayanır. WO_3/C karışımının saniyeler içinde WC'e dönüştüğü yöntemin 2 temel metodu vardır. Bunlardan ilki inert atmosfer altında düşey bir fırında 0.2-10 sn süre ile 1800-2000ºC sıcaklıklarda WO_3/C karışımının işleme tabi tutulmasıdır. Uygulanan diğer metod ise, 5-120 dakika süresince 1500ºC'de toz karışımının karbotermal olarak redüklenmesidir. Bu method 0.2-0.4 µm tane boyutunca WC üretimi için kullanılır [1].

Gaz Fazında Kimyasal Redüksiyon (CVR) ile WC Üretimi (H. C. Stark) Volframhekzaklorür (WCl_6) veya benzeri bir başka bileşik ile CH_4/H_2 içeren bir gaz karışımının buhar fazında reaksiyonu sonucunda WC üretilir. Bu yöntem uzun yıllardır bilinmesine rağmen endüstride sadece son yıllarda uygulama alanı bulmuştur. Kimyasal buhar redüksiyon yöntemi ile 3-500 nm boyutlu çok ince ve homojen dağılımlı WC toz üretimi mümkündür ve prosesin temel tercih nedeni elde edilen tozların tane boyut dağılım aralığının son derece dar olmasıdır. Bu üretim prosesinde dikkat edilmesi gereken en temel nokta, yatay reaktöre beslenen toz malzemenin tanelerinin aynı karakteristik özelliklere (tane boyutu, şekil, çekirdeklenme vb.) sahip olmasıdır. Fırın duvarları ile reaksiyonun önlenmesi amacıyla fırın çeperine ince bir tabaka argon gazı ile kalkan uygulanır. Bu gaz kalkanı sayesinde duvarla reaksiyona giren partiküllerin akış hızını azaltması da önlenmiş olur. Bu proses endüstriyel uygulamada nano boyutlu TiC ve Ti(C,N) üretiminde kullanılmasına rağmen, nanofazlı WC de bu yolla üretilebilmektedir [1,8,9].

The Spray Coversion Process (Nanodyne Inc.) Diğer yöntemlerle kıyaslandığı zaman bu yöntemin temel farkı, nihai ürünün WC-Co karışımı olarak elde edilmesidir. Prosesin 3 ana adımı vardır. Bunlar:

1. Sert metalden beklenen bileşimde W ve Co içeren bir çözeltinin hazırlanması
2. Amorf bir yapı elde etmek üzere çözeltinin, spreyleme yöntemiyle kurutulması
3. Akışkan yataklı bir reaktörde amorf malzemenin termokimyasal işleme tabi tutulması ile nano yapıda bir WC/Co tozu elde edilmesidir.

Uygulamada, amonyummetavolframat [$(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}).3H_2O$] çözeltisi ve kobalt tuzu içeren bir çözelti karıştırılıp sprey kurutmaya tabi tutulur ve elde edilen amorf yapıdaki oksit esaslı malzeme, akışkan yatak esaslı bir reaktörde CO/CO_2, CO_2/H_2 ve CH_4/H_2 gibi redüktan gaz karışımları ile karbotermal redüksiyona uğratılıp nano yapıda WC/Co tozları elde edilir. İşlem sonucunda 20-50 nm boyutunda oluşan WC partikülleri, boyutları yaklaşık 70 μm olan poroz yapıda, oyuklu küreler halinde aglomere olurlar. Her bir kürede Co matris içinde yüz milyonlar mertebesinde nanokristal yapıda WC tanesi bulunur ve bu küreler, öğütme aşamasında kullanılacağı uygulamaya göre istenilen boyuta getirilir [1,8,9].

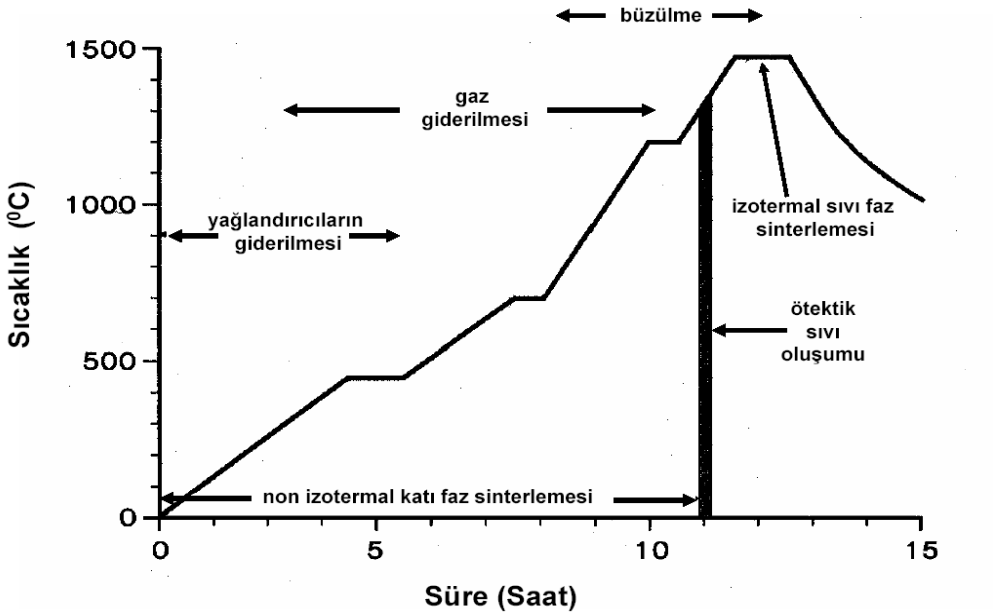
2.2.2. Sıvı Faz Sinterlenmesi

Yukarıdaki yöntemlerle elde edilen WC tozları kobalt esaslı bağlayıcı bir faz kullanılarak bir arada tutulur. Sert metal üretiminde kullanılacak kobalt tozu; kobaltoksit, kobaltoksalat veya kobaltkarbonatın hidrojen ile redüklenmesi ile 1 ile 5 μm tane boyutunda üretilebilirken, kobalthidroksitin etilen-glikol veya dietilen glikol ile redüksiyonu veya kobaltsülfat çözeltisinin otoklavda hidrojen ile redüksiyonu sonucu ile 0.5-0.3μm incelikte Co tozu elde edilir [2].

Gerekli miktarlarda WC, ihtiyaç duyulduğu takdirde ilave karbon ve kobalt uygun karıştırıcı ve öğütücülerden geçirilerek harmanlanır. Sıvı faz sinterlemesinden önce WC-C-Co karışımı, yarı otomatik, otomatik çalışabilen mekanik veya hidrolik presler kullanılarak nihai üründe yüzey işlemine gerek duyulmayacak kalitede ham şekillendirilir [7].

Üretilen sertmetallerin yaklaşık % 65'i bu yöntemle kompakt hale getirilmektedir. Bunun dışında aşınmaya dayanıklı parçaların, metal şekillendirme uçlarının ve büyük boyutlu parçaların üretiminde soğuk izostatik presleme yöntemi kullanılmaktadır. Dairesel parçalar, profil rodlar ve tüpler ekstrüzyon yöntemi ile üretilirken, karmaşık şekilli ve yüksek sayıda parça üretimi için ise enjeksiyon kalıplama ile toz şekillendirilmesi yapılmaktadır.

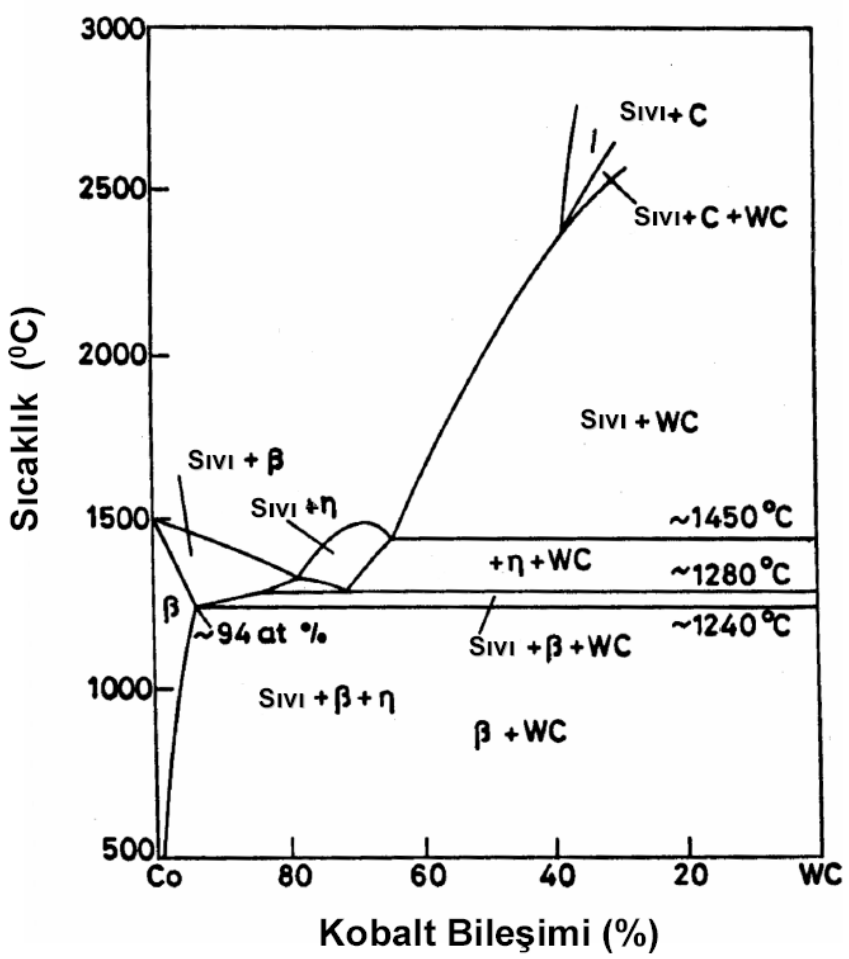
Tozun şekillendirilmesi bahsedilen yöntemlerden uygun olanıyla gerçekleştirildikten sonra temizleme, ön sinterleme, sinterleme ve soğutma adımlarından oluşan döngü ile sertmetal üretimi tamamlanmaktadır. Sinterlemenin yapılacağı fırında, kalıplamada kayganlaştırıcı olarak kullanılan parafinin yoğunlaştırılacağı bir ekipman olması gerekmektedir. Sinter fırınına şekillendirilmiş olarak girmesi kritik olan parçalar için 700-1000ºC sıcaklıkta ayrı bir fırında ön sinterleme işlemi uygulanabilir.



Şekil 2.5. Sert metal üretiminde sinter döngüsünün aşamaları [1]

Fırına beslenen şarj, ilk aşamada yağlandırıcıların giderilebilmesi için 400-500ºC sıcaklığa, daha sonra yavaşça semente karbürün bileşimine ve WC tozunun tane boyutuna göre belirlenecek olan sıcaklık aralığına (1350-1600ºC) kadar çıkarılmaktadır. Malzemedeki kalıntı oksijenin oluşturduğu karbonmonoksitin giderilebilmesi için sıcaklık belirli süre belirli noktalarda sabitlenmektedir. İzotermal sıvı faz sinterlenmesi yaklaşık 1-1.5 saat sürmekte ve densifikasyon likidus sıcaklığının hemen altında gerçekleşmeye başlamaktadır. Kobaltın WC taneleri yüzeyinde yayılması ve sinterlenme esnasında meydana gelen kapiller kuvvetler sonucunda mikronaltı ve daha ince tane boyutunda katı hal büzüşmesi gözlenmektedir. (bknz Şekil 2.5) Her iki proses de kobaltın yayılmasının yanı sıra WC'ün kobalt içinde kısmı çözünmesi ile de aktive olmaktadır [1,9].

WC-Co'ın ikili ötektik sıcaklığı 1310ºC, W-C-Co'ın üçlü ötektik sıcaklığı ise 1275-1280ºC'dir. 1300-1340ºC civarında kısmi ergime meydana gelmektedir. % 54 Co ve % 46 WC içeren ötektik konsantrasyona ulaşana kadar WC çözünmeye devam etmektedir. Sıcaklığın bir miktar daha arttırılmasıyla WC'ün kobalt içersinde bir miktar daha ergimesi ve bağlayıcı kobalt fazının tamamen sıvı hale geçmesi ile sinterlenmiş malzeme tamamen gözeneklerden arınmaktadır.



Şekil 2.6. WC-Co faz diyagramı [9]

Soğutma sırasında faz sınırlarında çözünmüş olan WC'ün bir kısmı, çözünmeyen WC tanelerinin üzerinde çökelmeye ve tekrar toplanmaya başlar. Soğutma sıcaklığına bağlı olarak W ve C'un küçük bir miktarı katı çözelti içerisinde kalmaktadır. Katı çözeltinin oda sıcaklığındaki W içeriği substokiometrik alaşımlarda ağırlıkça % 18-20, stokiometrik alaşımlarda ise ağırlıkça % 1-2'dir (bknz Şekil 2.6).

Semente karbürlerin içerdiği C miktarı daha önce de belirtildiği gibi oldukça önemli bir parametredir. W/C oranının 1/1'e yakın olması beklenir ve karbon içeriği stokiometrik olarak bu miktarın altında olursa malzemenin gevrekleşmesine sebep olan M_6C tipinde η-fazları oluşur. W/C oranı, stokiometrik oranın üzerinde olursa ise C porozitesine bağlı olarak malzemenin kalitesini düşüren grafit çökelmesi gerçekleşir. Karbon içeriği tozda bulunan oksijen miktarı ile yakından ilişkili olmakla beraber, dengeyi etkileyen bir parametre de sinter atmosferidir. Sinterleme

esnasında karbon bileşimini korumak tamamen tecrübeye dayalı olmakla beraber, düşük Co içeren semente karbürlerde W/C dengesini korumak daha zordur [9].

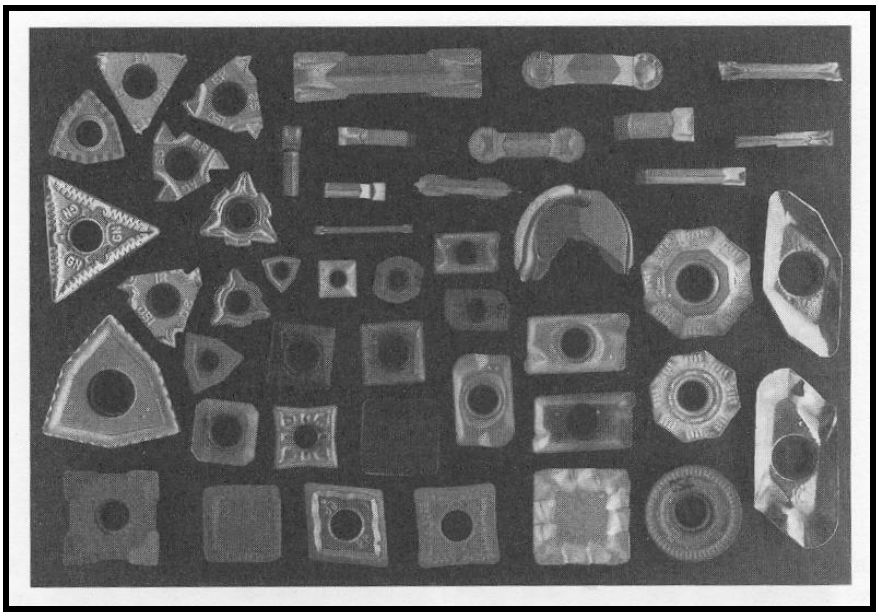
2.3. WC-Co'ın Kullanım Alanları

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.

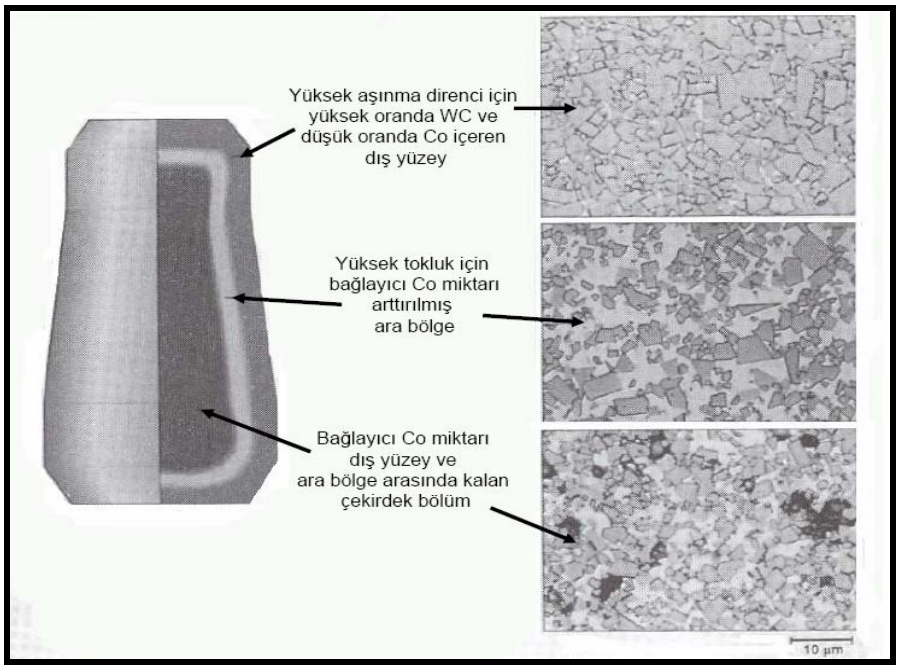
Sertmetal endüstrisinde kullanılan volframın % 13'ü, dünya toplam tungsten tüketiminin % 6'sı yeraltı madenciliği, yol inşaatları ve onarımı, kaya delme, tünel açma uygulamalarında kullanılmaktadır. Tüketimi belirleyen temel uygulama ise kömür madenciliğidir. Bu uygulamaların aşındırıcı karakterinden 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 delmede 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. Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'de endüstride kullanılan sertmetallerin uygulamalarına örnekler verilmiştir.



Şekil 2.7. Değiştirilebilir WC-Co kesici uçlar [8]



Şekil 2.8. Sandvik Hard Materials tarafından üretilen mandrelin yüzey, arayüzey ve çekirdek bölümlerinin mikroyapıları [1]

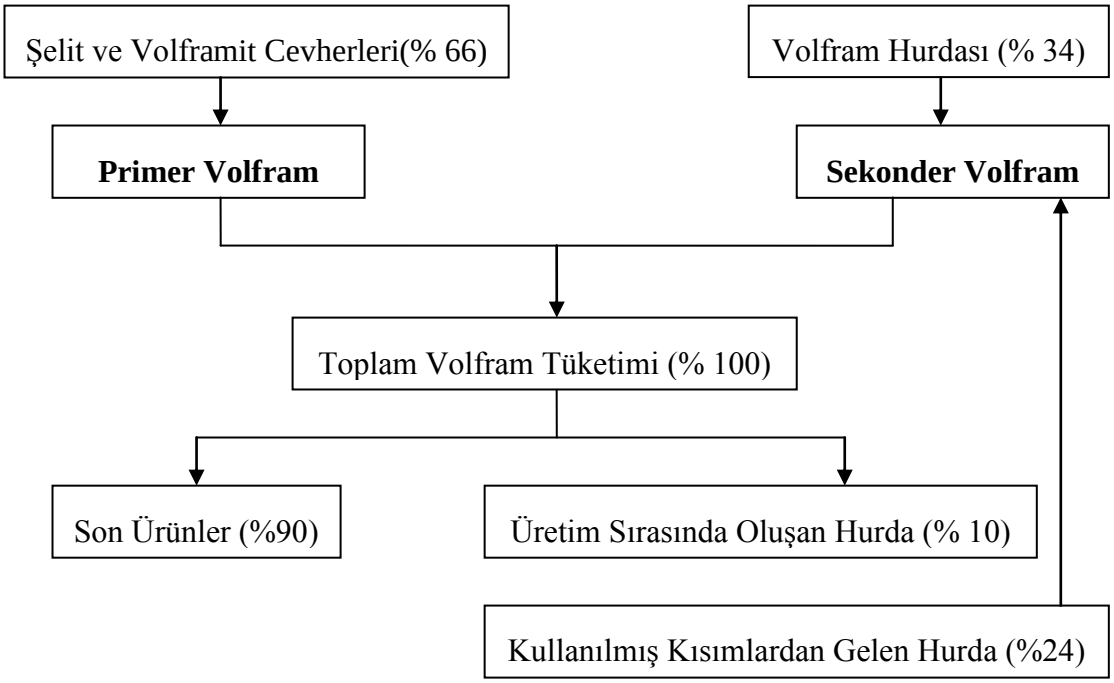
3. VOLFRAM GERİ KAZANIMI VE WC-Co GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ

Volfram içeren hurdaların yeniden değerlendirilmesi yüzyıllar öncesine dayanan bir yöntemdir ve günümüzde sanayileşmiş pek çok ülkede uygulanan cam, kağıt ve aluminyum geri kazanımı gibi proseslerden çok daha eskiye dayanmaktadır.

Çeşitli hurdalardan metalik volfram geri kazanımına gidilmesinin en temel sebebi çoğu volfram cevherinin ağırlıkça % 1'den daha az WO_3 içermesidir. Maddi değeri en düşük olan volfram hurdaları dahi, ortalama bir cevherden neredeyse 15 kat daha fazla volfram içermektedir. Tipik volfram hurdaları arasında en yüksek değere sahip olanları yüksek safiyette volframdan üretilen malzemelerin hurdalarıdır. Kullanılmış ve ekonomik ömrünün sonuna gelmiş sertmetal parçalarından gelen hurda da ağırlıkça % 60-97 W içermekte ve aynı zamanda bünyesinde Co ve Ta gibi metaller de barındırmaktadır. Toz sertmetal hurdaları % 60-90 W içerirken, üretim sırasında oluşan sert metal hurdaları ağırlıkça % 15-60 W'ı bünyelerinde barındırmaktadır.

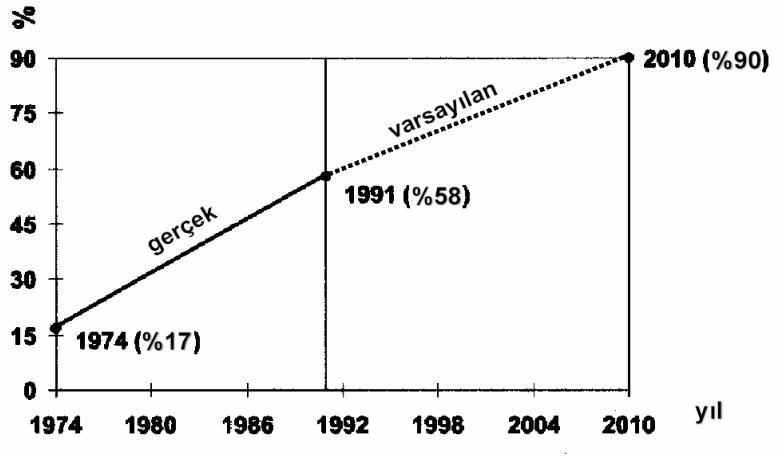
Volfram, cevherlerde az miktarda bulunmasından ve cevherden metalik volfram üretilmesi için için karmaşık cevher hazırlama ve üretim adımlarına ihtiyaç duyulmasından dolayı mutlaka geri kazanılması gereken bir kıymetli ve stratejik bir metaldir. Hurdalardan volframı geri kazanmak üzere pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bileşiminde nispeten düşük konsantrasyonlarda volfram içeren her türlü hurda dahi maddi olarak değer taşır. Volframın kıymetli bir metal olmasının yanı sıra, dünya piyasasında geri kazanım yöntemleri ile elde edilen sekonder volfram kullanımının giderek artmasının bir diğer sebebi de, giderek artan çevre bilinci ile daha az atık meydana getiren ve dünya rezervlerinin az kullanılmasını sağlayan prosesler geliştirilmesine yönelik eğilimlerdir. Geri dönüşüm yöntemleri ile volfram eldesi, ulusal kaynakların dengeli kullanılması ve üretim adımları sırasında oluşan yan ürün miktarının daha az olmasını sağlarken, aynı zamanda daha az enerji ve daha az kimyasal madde kullanılmasını sağlar. Semente karbür hurdalarında, volframdan

daha pahalı Co gibi bileşenler söz konusu olduğundan, bu hurdaların geri dönüşümü sadece ekonomik sebepler açısından dahi ilginçtir [1-14].



Şekil 3.1. Volframın geri kazanım döngüsü [3]

Toplam volfram tüketiminin yaklaşık 1/3'ü kullanılmış hurdalardan elde edilen ve üretim sırasında oluşan hurdaların geri dönüştürülmesi ile elde edilen sekonder volfram ile karşılanmaktadır (bknz Şekil 3.1).



Şekil 3.2. Semente karbürlerden geri kazanılan W yüzdelerinin yıllara göre dağılımı (USA) [1]

Hurda olarak atılan ve değerlendirilemeyen W miktarı, 1970 yılından itibaren dikkat çekici bir şekilde düşmüştür. U.S.Bureau of Mines'ın yaptığı bir araştırmaya göre 1974-1991 yılları arasında kullanılmış ve ekonomik ömrünün sonuna gelmiş semente karbür kesici uçların, geri kazanılmış olarak tekrar kullanıma alınmasının giderek arttığı görülmüştür. Şekil 3.2 incelendiğinde, A.B.D.'de tüketilen volframın yaklaşık % 24'ü geri kazanılabilmekte olduğu ve eğer doğrusal artış istikrarlı bir şekilde devam ederse bu miktarın 2010 yılına kadar % 54'e kadar çıkması beklenmekte olduğu görülmektedir. Bu doğrusal artışa, volfram metalinin ve semente karbürlerde bağlayıcı olarak kullanılan kobaltın ekonomik değerinin daha iyi anlaşılması, artan çevre bilinci ile geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi ve kaynaklanmış kesici uç kullanımı yerine atılabilir kesici uçların kullanılması vb. nedenlerle ile ulaşılması beklenmektedir [1].

Geri kazanımda uygulanacak yöntem ve işlem adımlarının belirlenmesinde tek amaç sadece metalin geri kazanımı değildir. Geri kazanım prosesi seçilirken metal kazanım oranının yüksekliği yanısıra, enerji ve kimyasal sarfiyatı, son ürünün safiyeti, çevresel faktörler gibi belirleyici bazı koşullar gözden kaçırılmamalıdır. Bahsedilen koşulların en uygun aralıklarda karşılandığı geri kazanım yöntemleri, geri kazanılacak hurda ile son ürünün aynı bileşime sahip olduğu ve daha az proses adımı içeren "direkt geri kazanım" yöntemleridir. Eğer uygulanabiliyorsa direkt geri kazanım, en ekonomik ve ekolojik hurda değerlendirme yöntemidir, fakat kimi zaman piyasa koşullarından dolayı, kimi zaman ise maddi bir takım çıkarlar nedeniyle optimum proses yerine ucuz yöntemlerin seçilmesine bağlı olarak, büyük miktarlarda hurda kimyasal yöntemlerle geri kazanılmaktadır [10-12,14].

Volfram geri kazanım yöntemlerini ana proses işlem adımları dikkate alınarak 3 ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar hidrometalurjik, pirometalurjik ve elektrometalurjik yöntemlerdir.

3.1. Hidrometalurjik Yöntemlerle Volfram Geri Kazanımı

Volfram içerikli çoğu hurda, hidrometalurjik yöntemlerle APT'ye ulaşılarak geri kazanılabilir fakat hidrometalurjik yöntemler genellikle enerji sarfiyatı yüksek olan, pahalı ve kimyasal atık üreten proseslerdir. Bu sebeple ekonomik açıdan bakıldığı

zaman diğer yöntemlerle geri kazanılması mümkün olmayan ve tercihen safiyeti daha düşük olan hurdanın hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanılması uygundur. Bu yöntemle geri kazanılacak hurdaların ilk olarak hava, kimyasallar veya elektrik enerjisi kullanılarak oksitlendirilip alkali çözeltilerde çözünürlüğe sahip olan hekzavalent hale getirilmesi gerekmektedir. Retort tipi veya döner tip fırınlarda oksijence zengin atmosferde volfram ısıtılarak hekzavalent yapı elde edilirken, hurdaya semente karbür bünyesinden gelen Co, Fe, Ni, TiC, TaC, NbC gibi bileşenler de oksitlenirler. WO_3 kısmi olarak bu oksitlerle reaksiyona girerek alkali ortamlarda yüksek çözünürlüğü olan volframatları oluşturur. Hekzavalent yapı elde edildikten sonra proses cevher konsantrelerinden metale kadar olan prosesin aynısıdır. Oksitlenmiş hurda öğütme ve sınıflandırma işlemlerinden geçirildikten sonra, volframit için kullanılan yönteme benzer şekilde basınçlı sodyum hidroksit çözümlendirmesi uygulanır. Hurda tipine bağlı olarak verim % 97 ile % 99 arasında değişir.

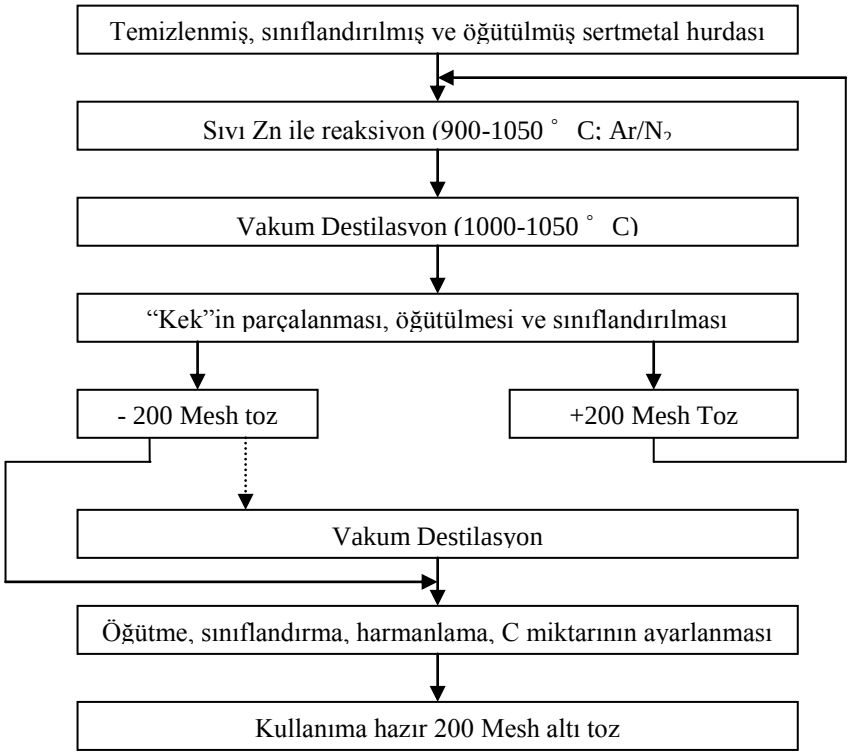
Hidrometalurjik yöntemlerle volfram üretiminin avantajları ve dezavantajları gözönünde bulundurulurken dikkate alınması gereken bir nokta, klasik hidrometalurjik teknikler ile elde edilen volfram metalinin başlangıç hammaddesi olarak şelit ve volframit cevherleri gibi birincil kaynaklar kullanılırken, modern hidrometalurjik yöntemlerle üretimde birincil kaynakların yanısıra volfram hurdalarının da kullanılmasıdır. Başka bir deyişle hidrometalurjik yöntemlerin volfram üretiminde kullanımını hurdadan geri kazanım veya birincil kaynaklardan metal üretimi olarak ayırmak hatalı olacaktır. Birkaç istisnai durum dışında proses olarak volfram hurdasından APT eldesi, cevherden APT eldesine kıyasla daha kolay olmaktadır. Bunun sebebi cevher konsantresinde bulunan fosfor, silikon ve arsen volfram üretimini zorlaştıran elementlerin hurdada bulunmamasıdır [1,4].

3.2. Pirometalurjik Yöntemlerle Volfram Geri Kazanımı

3.2.1. Sıvı Çinko Yöntemi

U. S. Bureau of Mines tarafından geliştirilen bu yöntemde temel prensip, sertmetal hurdalarının sıvı çinko veya gaz fazında çinko ile işleme tabi tutulması ile sertmetalin bünyesinde bulunan kobaltın bir çinko-kobalt alaşımı oluşturarak

giderilmesidir. Bu reaksiyon sonucunda bağlayıcı faz hacim olarak genişler ve hurdanın kabarmasına sebep olur. Vakum destilasyonla giderilen çinko yoğunlaştırıldıktan sonra tekrar kullanılabilir ve geriye kalan süngerimsi metal karbür yaklaşık 50 ppm çinko içermektedir.



Şekil 3.3. Semente karbürlerin geri kazanımında kullanılan ergimiş çinko prosesine ait akım şeması [1]

Yöntemin ilk aşamasında temizlenmiş, sınıflandırılmış ve öğütülmüş semente karbür hurdalar, 900-1050˚C sıcaklık aralığında, Ar/N_2 atmosferinde birkaç saat süre ile bütün parçaların birbirlerinden tamamen ayırılarak ergimiş çinko ile temasa sokulur. İkinci aşama, vakum altında (0.06-0.13 bar), 1000-1050˚C sıcaklıkta, birkaç saat süre ile çinkonun damıtılmasıdır. Soğutulan malzeme kırılıp öğütülür ve tekrar döngüye sokulur (bknz Şekil 3.2). Kırma ve öğütme işlemleri bağlayıcı fazın parçalanması amacı ile yapılmaktadır ve karbür fazında herhangi bir değişikliğe sebep olmaz. Geri dönüşüm işleminden sonra elde edilen nihai ürünün kimyasal bileşimi orjinal malzemenin kimyasal bileşimi ile neredeyse aynıdır. Yalnızca öğütme işlemleri sırasında, % 0.1 kadar demir bünyeye girer ve % 0.12 -0.15 civarında karbon kaybı olur.

Kimyasal yollarla WC üretim prosesinin enerji sarfiyatı 12 kWh/kg iken, sıvı Zn yönteminde enerji sarfiyatı yaklaşık 4 kWh/kg'dir.

3.2.2. Eritiş ile Çözme

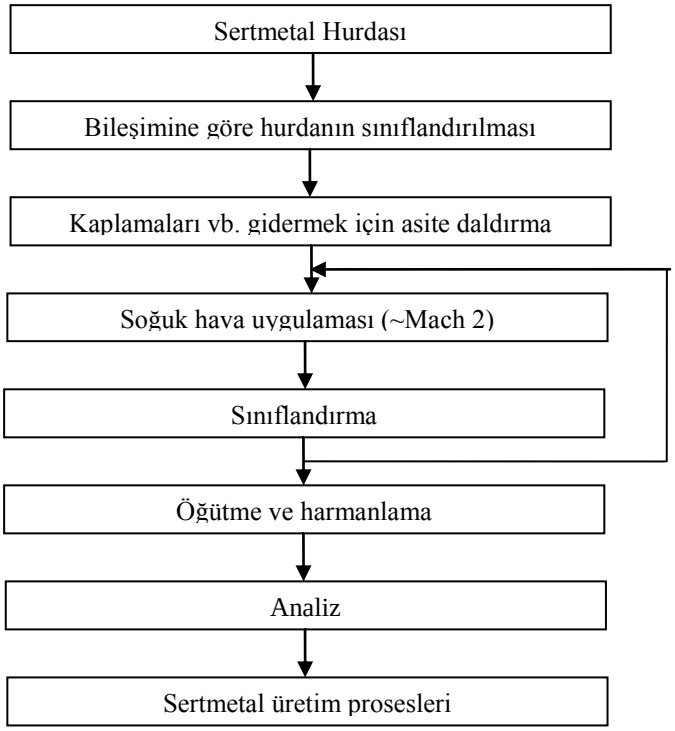
Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken en temel nokta geri kazanılacak hurdanın saflığına göre elde edilen ürünün kullanım alanının belirlenmesidir. Sertmetalden gelen hurda, bu yöntemle kazanıldığında ancak sınırlı bazı uygulamalarda kullanılabilir. Bu sebeple bu yöntem semente volfram karbür geri kazanımı açısından sık tercih edilen bir yöntem değildir [1,8,9,13].

3.2.3. Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon

Oksidasyonun 800˚C sıcaklıkta hava ile kolaylıkla sağlandığı bu yöntemde en çok dikkat edilmesi gereken nokta oksitlenen malzemenin tabaka kalınlığının uygun bir şekilde ayarlanmasıdır. Eğer bu ayarlama uygun yapılamazsa belirli noktalarda kalınlaşmadan dolayı lokal aşırı ısınmalar meydana gelecek ve egzotermik reaksiyon sonucu metalde ergime meydana gelecektir. Oksit halindeki metal öğütüldükten sonra volfram tozu üretiminin yapıldığı rotart tipi fırında, hidrojen atmosferinde, 900-1000˚C sıcaklıkta redüklenir [13].

3.2.4. Coldstream Prosesi

Coldstream prosesi geri kazanılması düşünülen sertmetale hızlandırılmış hava (yaklaşık Mach 2 hızında) partikülleri uygulanması ile hurdada kırılmanın sağlanabileceği enerji seviyesine çıkılması prensibine dayanmaktadır. Hurdanın oksidasyona uğramasını engellemek için uygulanan havanın soğutulması gerekmektedir. Parçalanmış hurdaya eleme ve hava ile sınıflandırma yapıldıktan sonra boyutu küçültülemeyen parçalar diğer geri kazanım yöntemleri ile değerlendirilir. Endüstride genellikle sıvı çinko yöntemi ile takip edilen prosesin akım şeması Şekil 3.4'de görülmektedir.



Şekil 3.4. Coldstream prosesine ait akım şeması [1]

3.3. Elektrometalurjik Yöntemlerle Volfram Geri Kazanımı

Semente volfram karbürlerin elektrolitik yöntemlerle geri kazanımı gerek diğer geri kazanım yöntemlerinden daha az proses adımı içermesi, gerek daha az proses atığı üretmesi sebebiyle en çok tercih edilen hurda geri kazanımı yöntemidir. Elektrolitik yöntemlerle geri kazanımda temel prensip anot olarak kullanılan kesici uç hurdalarında bağlayıcı olarak kullanılan kobalt fazının selektif olarak elektrolitik çözümlendirilmesidir. Semente volfram karbür bünyesinde bulunan kobalt fazının asidik ortamda selektif çözümlendirilmesi sırasında karşılaşılan en temel problem sistemden akım geçirildiğinde anot yüzeyinde asit içersinde çözünürlüğü olmayan volframik asit oluşumudur. Anot yüzeyinde elektriksel iletkenliği olmayan volframik asit oluşması ile sistemden akım geçmemekte ve bağlayıcı kobalt fazının selektif çözümlendirilmesi engellenmektedir. Bu problemin önüne şelat adı verilen bir takım kompleks yapıcı katkılarla geçilebilmektedir. Şelat, volfram metalini en az iki noktasından tutarak asidik ortamlarda çözünürlüğü olan kompleks iyonlar oluşturmak sureti ile elektrik iletkenliği olmayan ve bu sebeple sistemden akım geçmesini önleyen volframik asit oluşumunu önler. Asetik asit, oksalik asit, EDTA,

tartarik asit gibi katkılar kullanılması sonucunda volframik asit oluşum reaksiyonları gerçekleşmeksizin bahsedilen çözünebilir kompleks iyonlar oluşur. Asidik ortamlarda volfram davranışları ve şelatlaştırma işlemleri detaylı olarak Bölüm 4'te incelenecektir [1,3,4,6,8-17].

4. SEMENTE VOLFRAM KARBÜRLERİN HİDROMETALURJİK VE ELEKTROMETALURJİK GERİ DÖNÜŞÜMÜ SIRASINDA KARŞILAŞILAN PROBLEMLER

Semente karbürlerin hidrometalurjik ve elektrometalurjik geri dönüşümü sırasında karşılaşılan problemlerin detayına inebilmek için ilk olarak volframın sulu çözeltilerdeki davranışlarının anlaşılması gerekmektedir.

4.1. Volframın Sulu Çözeltilerdeki Davranışları

Alkali ve nötral çözeltilerde monomerik yapıda bulunan volframat iyonlarının karakteristik özelliği, zayıf asidik ortamlarda yoğun ve kompleks izopolivolframat iyonları oluşturma eğilimidir. Volframat türlerinin nötral ve asidik çözeltilerdeki davranışlarını açıklamak için polarografi, kromatografi, Raman, kızılötesi ve absorbsiyon spektometresi, radyokimya, çöktürme, solvent ekstraksiyon, vb. farklı yöntemler kullanılmasına rağmen sulu çözeltilerde volframat türlerinin davranışlarına dair kesin ve net bilgiler elde edilememiştir. Bunun sebebi, bu volframat iyonlarının sulu çözeltilerdeki davranışlarının anlaşılabilmesi için belirli bir pH değerinde çözeltideki iyon miktarının ve kondensasyon eğiliminin belirlenmesi gerekmekte iken, literatürde yapılmış çalışmaların genellikle katı kristalin bileşikler üzerinde yoğunlaşmış olmalarıdır. Sulu çözeltilerde volframat iyonlarının hidrasyon mekanizması henüz tam olarak anlaşılamadığından, katı kristalize yapıda bir bileşiğin suda çözünmesi sonucu oluşan iyon türlerinin yapılarının bu katıların yapılarına bakılarak kesin olarak tespit edilmesi mümkün değildir [1,3,4,6].

Paravolframat A iyonu literatürde $[HW_6O_{20}(OH)_2]^{5-}$ şeklinde gösterildiği gibi, $[HW_6O_{21}]^{5-}.H_2O$ ve $[HW_6O_{21}]^{5-}$ olarak da gösterilmektedir [1].

pH değeri 6.2'den daha yüksek olduğunda, monomerik yapıda volframat iyonları kararlıdır ve genelde WO_4^{-2} şeklinde gösterilirler. Katı volframatlara bakılarak

volfram iyonunun 4 oksijen iyonu tarafından tetrahedral olarak koordine edildiği varsayılabilir. Kristalize durumda, $Na_2WO_4.2H_2O$'ın yapısında görüldüğü gibi iyonlar hidratlanmıştır. Sulu çözeltiler sözkonusu olduğunda, hidrasyon oranının bu ortamdaki çok sayıda su molekülünden dolayı daha yüksek olması beklenir. Monovolframatların sulu çözeltilerde 2 su molekülü ile hidrasyonu sonucunda oktahedral $[WO_2(OH)_4]$ yapısınının oluşması beklenirken, meydana gelen yapının 8 hidroksi ligantlı tetrahedral $[W(OH)_8]^{2-}$ olması hidrasyon yapısının katı kristale kıyasla farklılıklar gösterdiğinin bir örneğidir.

Çözeltilerde kompleks yapıcı ajanlar olmadığı sürece monomerik volframat iyonları pH 6.2'den yüksek değerlerde kararlıdır. Daha düşük pH değerlerinde volframat iyonları, polivolframat türleri oluşturmaya başlar. Kondansasyon derecesi çözeltinin pH'ı düştükçe artar ve nihayet pH değeri yaklaşık 1 olduğu zaman çözünmeyen, polimerik ve amorf yapıda volframik asit çöker. Başka bir deyişle volfram iyonları, pH değeri 6.2'den büyük olan asidik çözeltilerden $M_6H_2W_{12}O_{40}$ formülüne sahip metavolframat tuzları şeklinde kristalleşirken, daha asidik çözeltilerde $M_{10}W_{12}O_{41}$ formülüne sahip paravolframat tuzları halinde ortaya çıkmaktadır. Daha asidik çözeltilerden ise derhal sulu volframik asit olarak çökelmektedirler [1,3,4,6,8-17].

Normal koşullarda polikondansasyon;

$$2WO_4^{-2} + 2H^+ \rightarrow W_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (4.1)$$

reaksiyonu uyarınca gerçekleşip anyonik türlerin ve protonların reaksiyona girmesi ile gösterilirken, 2 negatif yüklü partikülün reaksiyona girmesi pek olası olmadığı için polikondansasyonun anlaşılabilmesi için başka bir açıklama yapılması gerekmektedir. Konsantrasyonları düşük olmasına rağmen katyonik volframın, anyonik volframatlarla dengede olduğu varsayılır. Asiditenin artması ile beraber anyonik volframatların hidroksi ligantlarının bir kısmı bünyelerine proton alarak katyonik konsantrasyonun artmasına sebep olur. Oluşan bu katyonik türler geri kalan anyonik hidroksi iyonları ile anında reaksiyona girerek polikondanse yapıda volframatların oluşmasına yol açar. Buna bağlı olarak polikondansasyon mekanizması, pozitif ve negatif iyonların aşağıdaki sadeleştirilmiş reaksiyonlar uyarınca hem hidratlı hem de hidratsız olarak gösterilmiştir.

Hidroksi kompleksin proton alması (volframat anyonu):

$$[W(OH)_8]^{2-} + 4H^+ \rightarrow [W(OH)_4(H_2O)_4]^{2+} \quad (4.2)$$

$$[WO_4]^{2-} + 4H^+ \rightarrow [WO_2]^{2+} + 2H_2O \quad (4.3)$$

Kondansasyon: Katyonik türlerin aqua ligantlarının yerini anyonik türlerin bilinen paylaşılan hidroksi grupları alır.

Polikondansasyon yalnızca pozitif yüklü volfram oluşumlarının varlığı ile değil, aynı zamanda volframat içeren çözeltilerin flor anyonları ile veya polikarboksilik asit gibi bir takım şelat yapıcı ajanların anyonları ile reaksiyonu sonucunda da meydana gelmektedir [1,3,4,6,10-19].

Prensipte polikondansasyon proton konsantrasyonunun artışına bağlı olarak bir dehidrasyon prosesi olarak da değerlendirilebilir. pH değeri 6.2 olduğunda meydana gelen polikondansasyon prosesinin girdileri olan tamamen hidratlanmış monovolframat iyonundaki W:H_2O oranı 1:4'tür. pH değerinin 6.2 ile 1 aralığında oluşan çeşitli polivolframatlarda bu oran 1:4 ile 1:2 arasında değişir ve pH=1'de tam olarak 1:2 değerine sahip olup volframik asit olarak çöker [1].

Tüm polivolframatların volframat iyonlarına proton ilavesi ile oluştuğu göz önünde tutularak genel bir oluşum reaksiyonu yazmak mümkündür:

$$A[H_3O]^+ + 12[WO_4]^{2-} \rightarrow B[W_xO_yH_z]^n + c(H_2O) \quad (4.4)$$

Farklı polivolframat türlerinin formülleri ve A, B, C değerleri tabloda verilmiştir. Farklı pH değerlerinde farklı kondansasyon kademeleri meydana gelirken bunlardan en önemli ve en sık oluşanların W_6 ve W_{12} olduğu görülmektedir [1,3]. İzopolivolframat türleri ve katsayıları

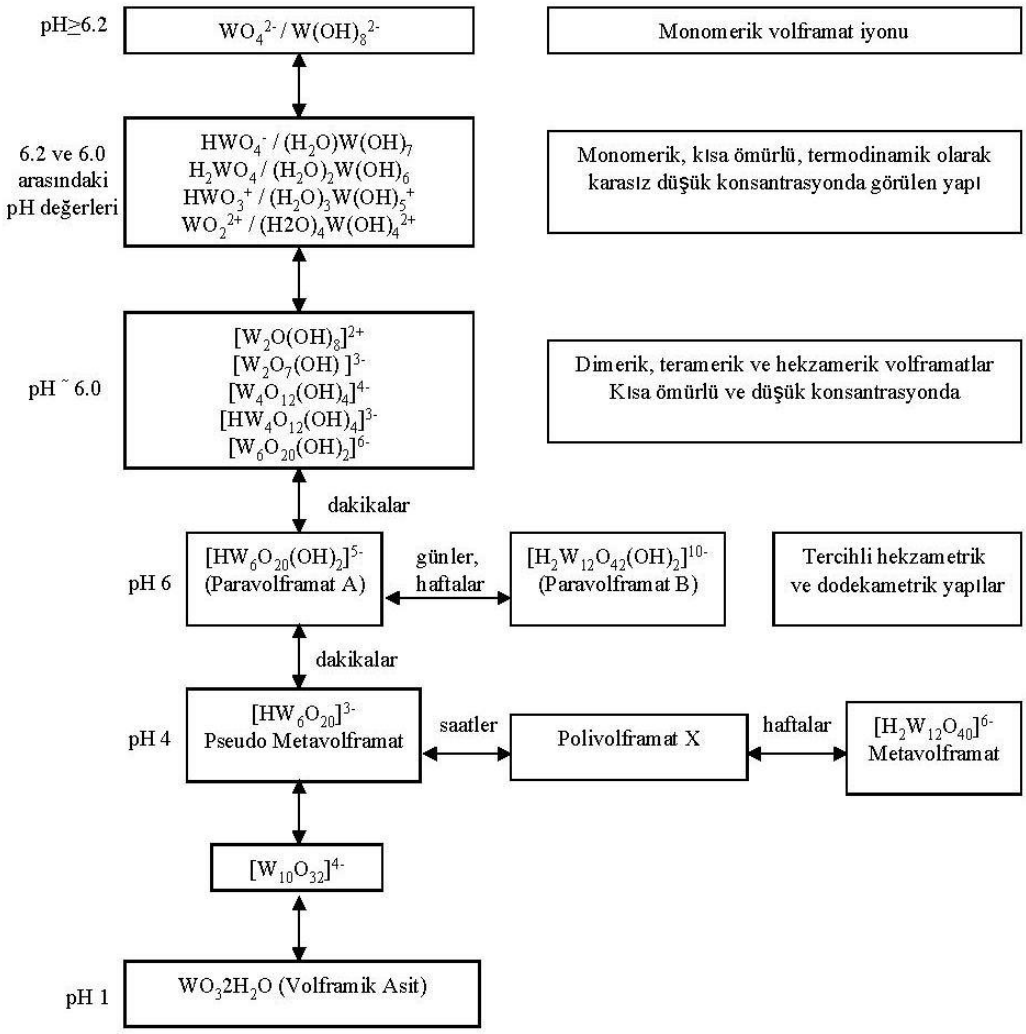
Tablo 4.1’de görülmektedir.

Tablo 4.1. İzopolivolframat förmülleri ve katsayıları [1,3]

Katsayı			
A	***B***	***C***	**Formül**
4	1	6	$[W_{12}O_{46}]^{20-}$
8	1	12	$[W_3O_{11}]^{4-}$
	4	4	$[H_4W_3O_{13}]^{4-}$
14	1	16	$[H_{10}W_{12}O_{46}]^{10-}$
	2	20	$[HW_6O_{21}]^{5-}$
16	1	24	$[W_{12}O_{40}]^{8-}$
18	1	26	$[H_2W_{12}O_{21}]^{3-}$
	2	24	$[H_3W_6O_{21}]^{3-}$
24	12	24	$[WO_3.2H_2O]$

Wolframın sulu çözeltilerdeki davranışları hakkındaki araştırmaların yetersiz olmasının ve çoğu durumda kesinlik kazanamamasının sebebi, farklı polivolframat türleri arasında denge oluşması ve bunun yanısıra farklı kondansasyon mertebeleri olduğu gibi pozitif veya negatif yüklenebilmeleridir. Durumu karmaşıklaştıran bir diğer etken ise denge hızının kimi zaman yüksek kimi zaman düşük veya çok düşük olmasıdır ve bu da denge durumunun çözelti pH'ına bağlı olmasına rağmen, denge sabitlerinden dolayı çözeltide her zaman birden fazla tür bulunması anlamına gelmektedir. Buna ek olarak sıcaklık, konsantrasyon, diğer iyonların veya bileşiklerin varlığı gibi parametreler de denge üzerinde etki yaratmaktadır. Konsantrasyon yükseldikçe denge daha yüksek kondansasyon kademelerine doğru kayar [3].

Şekil 4.1'de pH 1 ile 6 arasında dengede bulunan volfram iyonları görülmektedir. Volframatların sayısı bir hayli fazla gözükmesine rağmen noksandır.



Şekil 4.1. pH 1-6 arasında dengede bulunan volfram iyonları [1]

Hekzamerik para(A)-, pseudo-meta-volframat ve volframik asit pH'ın sırası ile 6, 4 ve 1'e düşürülmesi ile anında oluşmaktadır. Dodekamerik para(B)- veya meta-volframat iyonlarının oluşum reaksiyonları yavaş olmakla beraber reaksiyonun denge durumuna gelmesi günler alıp bir aya kadar sürebilir. Bu şekilde volfram iyonları içeren çözeltilerin özelliklerinin zaman içersinde değişmesi literatürde volfram çözeltilerinin "yaşlanma"sı olarak adlandırılmaktadır. Örneğin pH'ı 2.5 olan bir sodyum volframat çözeltisi birkaç gün bekletilip solvent ekstraksiyona tabi tutulduğunda davranışının farklı olduğu gözlenmiştir.

Yabancı iyonların volframın sulu çözletilerdeki davranışlarına etkisi farklıdır. Çeşitli iyonlar heteropolivolframatların oluşumuna sebep olurken, amonyum gibi bazı farklı iyonlar ise polikondansasyonu alkali bölgeye doğru kaydırabilir.

Silikat, arsenat ve fosfat v.b. anyonlar heteropolivolframat anyonlarını oluştururlar. Aynı koşullar altında incelendiğinde heteropolivolframatlar, izopolivolframatlara kıyasla daha yoğun yapıya ve daha düşük çözünürlüğe sahiptirler.

Amonyum iyonları, kondansasyonun gerçekleştiği pH limitini daha yüksek değerlere çekmek gibi bir etkiye sahiptirler. Bunun anlamı amonyaklı çözeltilerde, normal koşullarda yalnızca monovolframat iyonlarının oluşacağı pH aralıklarında polivolframatların da kararlı olacağıdır. Bu sebeple monomerik amonyum volframatların sulu çözeltilerden kristalizasyonu ile eldesi mümkün değildir, bu şekilde yalnızca polivolframatlar oluşabilmektedir.

Merkez volfram atomuna tutunan OH iyonu bağları kolaylıkla daha kuvvelti bağlar oluşturan ligantlarla yer değiştirip daha kararlı şelat halkaları oluşturabilir. Bu tür reaksiyonların gerçekleşebilmesi için katyonik volfram ara ürünlerinin oluşması bir önkoşuldur. Böylece kondansasyon kabiliyeti bastırılır.

Florür ve peroksit iyonları volfram iyonu üzerinde maksimum 8 koordinasyon merkezini meşgul edebilir. Kompleks yapıcı ajan olarak hidroflorik asit ile oksitleyici özellikte bir asit veya hidrojen peroksit kombinasyonu tungsten metali ve bileşikleri için son derece önemli çözücülerdir.

Sulu çözeltilerdeki W, donör olarak oksijen, sülfür, selen, nitrojen gibi atomları veren çeşitli şelat yapıcılarla birleşerek volframın şelat halkasında merkez atom olduğu aşağıda görülen sistemleri oluşturur:

─O─W─O─

─O─W─S─

─O─W─N─

─S─W─S─

─S─W─N─

Bu sistemlerin önemli örnekleri polikarboksilik asitler veya polihidroksi-polikarboksilik asitlerden oluşan oksalik, tartarik, sitrik asit gibi asidik ortamlarda polikondansasyonunu önleyerek volframın davranışlarını stabilize eden şelat yapıcılar veya renkli şelatlarla reaksiyona giren toluen-3,4-dithiol gibi kromojenik

ajanlardır. Şelat yapıcılar volframın analitik kimyasında büyük rol oynarlar [1,3,4,6,10-19].

Şelat kelimesinin kökünde bulunan "chele" Yunanca kıskaç anlamına gelmektedir ve şelat volfram metalini en az 2 noktasından tutarak bünyesine almaktadır. Volframın derişik asit çözeltileriyle teması sonucu oluşan volframik asidin çözünürlüğü 10^{-5} g/l olup, bu neredeyse ihmal edilebilir bir değerdir. Şelat ligant denilen şelat yapıcı maddeye kimyasal olarak bağlanmış bir iz mineralidir. Şelat bağı, şelat yapıcı maddenin üzerindeki 2 noktanın metal atomuna bağlanması ve bu şekilde metal atomunu oluşan zincir yapısının bir parçası haline getirmesi ile oluşur [3].

Başka bir deyişle şelat, ilave edildiği çözelti sisteminde katı fazda bulunan moleküllerin en az iki tanesini kendi ligant örtüsünü parçalamak ve ligant örtüsü yerine katı molekülleri almak suretiyle bünyesine alarak bu molekülleri iyon haline geçirebilen bir kompleks iyondur. Asidik çözeltilerde volframı çözeltiye almak için kullanılan şelat yapıcı heteroatomların sayısı 36 olup, şelatlaşmanın sağlandığı durumda ligant örtüsünün yerine geçen WO_3 iyonu sayısı 6 ila 12 arasında değişmektedir [1,3,10-12].

Volfram oleik asit, sitrik asit, tartarik asit, veya fosfat anyonu ile çözünebilir kompleks iyonlar oluşturabilmektedir. Asidik çözeltilerde volframın şelatlaştırılıp çözeltiye alınması polivolframat yapısı teşekkül reaksiyonu uyarınca gerçekleşecektir ve Tablo 4.1'de belirtilen polivolframat yapılarından birinin oluşması olasıdır.

4.2. Volfram Elektrokimyası

Volframın elektrokimyasal davranışı, metalin oksijene olan yüksek afinitesi ve sulu çözeltilerde oluşturduğu çok sayıda kompleks volfram yapısı ile doğrudan alakalıdır. Volfram elektrokimyası ile ilgili çok sayıda yayın bulunmasına rağmen, bu çalışmalar sonucunda yorumlanmış sonuçlar genelde birbiri ile çelişmektedir.

Sulu çözletilerde oksijensiz volfram katyonları bulunmayıp yalnızca WO_2^{+2} gibi monomerik veya dimerik yapıda iyonlar bulunmaktadır. Volfram yüksek oksijen afinitesi sebebiyle hiç bir zaman elektrot sistemi olarak bir metal/metal iyonu sistemi oluşturmaz. Bunun yerine elektrot yüzeyinde bir tersinmez metal/metal oksit/metal

iyonu sistemi oluşturan metalik volframın yüzeyindeki oksit tabakasının kimyasal kompozisyonu ve özellikleri, pH, sıcaklık, konsantrasyon, kompleks yapıcıların veya oksidanların varlığı gibi çözeltideki iyon dengesine etki eden parametrelerle doğrudan alakalıdır. Dolayısıyla sadece volframın çözeltideki davranışları değil, aynı zamanda W elektrot yüzeyinde oksit oluşum mekanizmaları da karmaşık ve tam olarak anlaşılamamış proseslerdir. Bu sebeplerle volframın standart potansiyellerine dair deneysel değerler elde edilememektedir [1,3,4,6,10-12,14,16,17,19].

Referans elektrot olarak standart kalomel elektroda karşı ölçülen potasiyel değerleri alkali çözeltilerde negatif, asidik çözeltilerde pozitif olup, oksitleyici ajanların varolması durumunda ise daha yüksek pozitif değerler almaktadır. Hidrojen elektrodu referans alındığında, termodinamik verilere dayanarak hesaplanan standart potasiyeller yaklaşık olarak asidik çözeltiler için -0.1 V, alkali çözeltiler için ise -0.9 V'tur.

Potansiyelin pH değerine göre değişimi lineer bir eğilim gösterirken yaklaşık 50 mV/pH'tır. Potansiyelin sıcaklık artışı ile daha negatif değerler alması ise elektrot özelliklerinin yarı iletkenlikten metal iletkenliğine doğru kaydığı anlamına gelmektedir.

Sulu çözeltilerde meydana gelmesi beklenen reaksiyonlar ve bu reaksiyonların varsayılan potansiyelleri aşağıdaki görülmektedir:

$WO_2+4H^++4e^-\rightarrow W+2H_2O$ $E= -0,119-0,0591pH$ (4.5)

$W_2O_5+2H^++2e^-\rightarrow 2WO_2+H_2O$ $E= -0,031-0,0591pH$ (4.6)

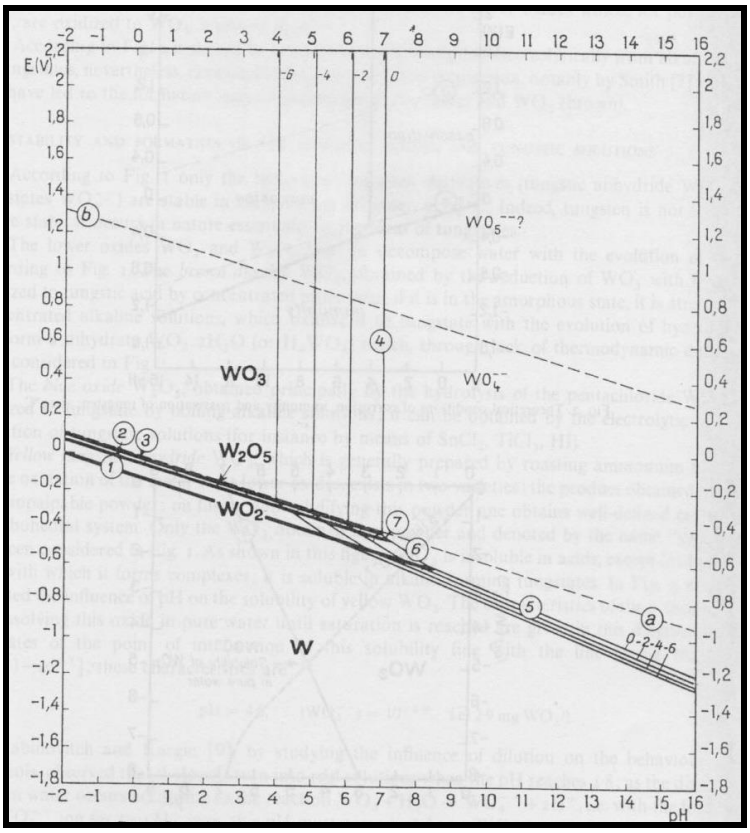
$2WO_3+2H^++2e^-\rightarrow W_2O_5+H_2O$ $E= -0,029-0,0591pH$ (4.7)

$WO_4^{2-}+2H^+\rightarrow WO_3+H_2O$ $\log(WO_4^{2-})= -14,05+2pH$ (4.8)

$WO_4^{2-}+8H^++6e^-\rightarrow W+4H_2O$ $E= 0,049-0,0788pH+0,098(\log WO_4^{2-})$ (4.9)

$WO_4^{2-}+4H^++2e^-\rightarrow WO_2+2H_2O$ $E= 0,386-0,1182pH+0,0295(\log WO_4^{2-})$ (4.10)

$2WO_4^{2-}+6H^++2e^-\rightarrow W_2O_5+2H_2O$ $E= 0,801-0,1773pH+0,0591(\log WO_4^{2-})$ (4.11)



Şekil 4.2. Volframa ait Eh-pH diyagramı (25˚C) [1]

Sulu sistemlerde volframın teorik pasivasyon, korozyon ve metalik bölgeleri Şekil 4.2'de görülmektedir. Diyagrama göre volframın elektrolitik olarak toplanabilmesi ancak hidrojen oluşumu engellenirse gerçekleşmektedir fakat bu durum sadece termodinamik değil aynı zamanda kinetik koşullardan da etkilenmektedir. Dolayısıyla sulu çözeltilerden volfram toplamak ancak alaşım elementleriyle birarada mümkün olmaktadır. Bir diğer olasılık ise ortamda suyun bulunmadığı ergimiş tuzlardan volfram toplamaktır [1,3,4,6,10-12,14,16,17,19].

Volframat çözeltilerinin elektrolizi sırasında katot yüzeyinde anında bir oksit tabakası meydana gelip, oluşan bu moleküler oksit tabakanın kalınlığı ve oluşum hızı çözeltinin asitliğine ve bünyesinde bulundurduğu diğer maddelere bağlıdır [3].

WO_3 n-tipi bir yarı iletkendir ve katot yüzeyinde kimyasal olarak redüklenip zincir yapısına sahiptir. Metal-metal oksit arayüzeyinde kısmi olarak redüklenmiş iyonlar tüm zincire iletkenlik kazandırıp tüm sistemin bir elektriksel alan gibi davranmasını sağlar ve zincirin bir ucunda üretilen yük zincirin öbür ucunda da etkisini göstermektedir. WO_3'in iletkenliğindeki artış W atomlarının elektronik yapısına

bağlı olup, redüksiyon prosesinin gelişimi oksijen konsantrasyonundaki düşme sonucunda d^5-konfigürasyon atomlarının yüzdesinin yükselmesi ile gerçekleşmektedir.

Kısmi W redüksiyonu yalnız metal-metal oksit arayüzeyinde değil, aynı zamanda metal oksit-elektrolit arayüzeyinde de gerçekleşir, fakat oksit, tabakanın tüm yüzeyinde anında mavi renk alır. Oksit tabakası belli bir kalınlığa ulaştıktan sonra redüksiyon mekanizması yavaşlar ve hidrojen oluşumu meydana gelir. Kısmi olarak redüklenen volfram oksitler bu reaksiyon için katalizör görevi görebilirler. Film tabakasının kalınlığı ve hidrojen oluşumunun başlaması; pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer iyonlar, bileşikler ve solventler gibi parametrelerden etkilenen hidrojen fazla voltajına bağlıdır. W elektrolitik olarak katot yüzeyinde toplanması ancak ortamda Co, Fe, Ni, Cu gibi diğer metallerin varlığı sözkonusu olduğunda mümkündür [1,3,4].

Bazı temel çözeltilerde anot olarak kullanılması durumunda metalik volfram hekzavalent yapıya oksitlenir.

$W + 8OH^- \rightarrow WO_4^{2-} + 6e^- + 4H_2O$ reaksiyonunun 6 elektronlu stokiometrisi gerçekte son derece karışık bir mekanizmanın özet reaksiyonudur. Bu mekanizmanın temel adımları aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilmektedir.

$$W_{(k)} + 2OH^- \rightarrow WO^+_{(k)} + 3e^- + H_2O \quad (4.12)$$

$$WO^+_{(k)} + 2OH^- \rightarrow WO_{2(k)} + e^- + H_2O \quad (4.13)$$

$$WO_{2(k)} + OH^- \rightarrow WO_3H_{(k)} + e^- \text{(hızı belirleyen adım)} \quad (4.14)$$

$$WO_3H_{(k)} + OH^- \rightarrow WO_{3(k)} + e^- + H_2O \quad (4.15)$$

$$WO_{3(k)} + OH^- \rightarrow HWO^{4-}_{(aq)} \quad (4.16)$$

$$HWO^{4-}_{(aq)} \rightarrow WO_4^{2-}{}_{(aq)} + H_2O \quad (4.17)$$

Bu reaksiyonlar metalik volframın W^{3+}, W^{4+}, W^{5+}, W^{6+} sırası ile oksidasyonunu göstermektedir [1].

Semente karbürlerden tam veya selektif elektroliz yöntemi ile volfram geri kazanımı üzerine 1950'li yıllardan beri laboratuvar ortamında çalışmalar yürütülmektedir. Diğer yöntemlere kıyasla selektif elekroliz daha basit proses adımları içermesi ve düşük enerji tüketimi sebebi ile daha avantajlı bir yöntem olmasına rağmen, bağlayıcı kobalt fazının anodik çözümlendirilmesinde karşılaşılan temel problem anodik pasivasyon problemidir. Semente volfram karbür hurdaları selektif elektrolize tabi tutulduğunda, hurdada bulunan 3 faz sırası ile aşağıdaki basite indirgenmiş reaksiyonlara maruz kalmaktadır:

Bağlayıcı kobalt fazı: $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$ (4.18)

Bağlayıcı faz altında kalan WC fazı:

Dış tabaka: $WC + 2H_2O \rightarrow WO_2 + 4H^+ + C + 4e^-$ (4.19)

İç tabaka: WC reaksiyona girmez

Co-(W^*-C) arafazı: $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$

$WC^* + 2H_2O \rightarrow WO_2 + 4H^+ + C + 4e^-$ (4.20)

$2WO_2 + H_2O \rightarrow W_2O_5 + 2H^+ + 2e^-$ (4.21)

$W_2O_5 + H_2O \rightarrow 2WO_3 + 2H^+ + 2e^-$ (4.22)

Bu reaksiyonlardan da görüldüğü gibi semente karbür hurdasından kobalt elektrolitik olarak çözümlendirilirken, Co-W-C arafazında WO_2, W_2O_5, ve WO_3 gibi pasif volfram oksit yapıları oluşmaktadır. Kobalt çözümlendirilmesini engelleyen ve elektroliz veriminin düşmesine sebep olan bu pasif filmlerin oluşma mekanizmasına pasifleşme denmektedir [10,11].

Yapılan araştırmalara göre, sitrik asit gibi şelat yapıcı bir takım ajanların elektrolite eklenmesi durumunda Co-W-C arafazında gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları yerlerini aşağıda görülen reaksiyona bırakarak kompleks bir yapı oluşturacaklardır.

$Co\text{-}W\text{-}C + 4H_2O + nL \rightarrow Co^{2+} + WL_n^{(n-4)-} + CO_2 + 2H_2O$ L: Sitrik Asit (4.23)

Burada $WL_n^{(n-4)-}$ asitte çözünürlüğü olan kompleks yapıdır [10].

5. KONU İLE İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Semente karbür kesici uçların geri kazanımında karşılaşılan en temel problem, HCl, H_2SO_4, HNO_3 gibi asitlerle reaksiyona girdiği durumlarda, WC-Co yüzeyinde asitte çözünürlüğü olmayan volframik asit tabakası oluşması ve bunun sonucunda sert metalin geri kazanımında önemli bir adım olan kobalt çözümlendirilmesinin engellenmesidir. Başka bir deyişle, elektrolitik geri kazanım söz konusu olduğunda, anot olarak kullanılan WC-Co pasivize olacak, uygulanan potansiyelden bağımsız olarak sistemden akım geçmeyerek anodik akım verimi düşecek ve sertmetalin elektrolitik geri kazanımı büyük ölçüde engellenecektir. Bu problemin önüne volframa en az 2 noktadan tutunarak metal atomunu zincir yapısının bir parçası haline getiren şelat yapıcı katkılarla geçilebilmekte ve böylece volframik asit oluşum reaksiyonları gerçekleşmeksizin kompleks yapıda, asitte çözünürlüğü olan heteropolivolframat iyonları oluşabilmektedir. Elektrolitik yöntemlerle WC-Co'tan şelat yapıcı katkılar kullanılarak bağlayıcı kobalt fazının çözümlendirilmesi üzerine laboratuvar çapında birkaç çalışma olmasına karşın, aşağıda verilen bu çalışmalar henüz endüstriyel uygulamaya geçmemiştir. Şelat yapıcı katkılarla elektrolitik geri kazanım konusunda yapılan bu çalışmalar sınırlı sayıda olduğu için çalışmaya katkısı olan ve volframın asidik ortamlardaki davranışlarını açıklayan bazı yardımcı yayınlar da verilmiştir.

WC-Co kesici uçlardan kobaltın çözümlendirilmesi ile ilgili son yıllardaki çalışmalardan ilki 1988 yılında LATHA T. M. ve VENKATACHALAM S. [12] tarafından Hindistan'da gerçekleştirilmiş ve semente karbür bünyesinde bulunan volfram ve kobalt elektrokimyasal yöntemler kullanılarak geri kazanılmıştır. Elektrolit olarak 200 ml HNO_3 kullanılan bu çalışmada anot olarak % 13 Co içeren 4 cm^2'lik yüzeye sahip sert metal hurdası kullanılırken, katot olarak ise paslanmaz çelik veya titanyum kullanılmıştır. Volfram karbürün oksidasyonu ve kobalt çözümlendirmesi için gerekli koşulların optimize edilmesi için yapılan çalışmada asit konsantrasyonu (hacimce % 3-% 20), akım yoğunluğu (1000-20000 A/m^2), sıcaklık

(40-80°C) ve işlem süresi (10-80 d) parametreler incelenmiştir. Polarizasyon çalışmaları için anot olarak % 13 Co içeren 1.5 cm^2'lik WC-Co, katot olarak 3 cm^2'lik Pt ve referans olarak standart kalomel elektrot kullanılan elektrokimyasal incelemelerin yapıldığı bilgisayara bağlı bir sistem olan Tacussel yazılımı kullanılmıştır. Araştırma sonucunda düşük akım (1000-3000 A/m^2) yoğunluklarının daha yüksek akım verimleri ile WC oksidasyonu ve Co çözümlendirmesi sağladığı görüldüğü gibi, artan çözelti konsantrasyonunun kobalt çözümlendirilmesini artırıcı etkileri olduğu belirlenmiş ve 55-60°C sıcaklıkta, % 10'luk nitrik asit çözeltisi ile çalışılmasının elektroliz için optimum koşullar olduğuna karar verilmiştir.

LIN ve arkadaşları [10,11] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise semente karbürlerden Co çözümlendirilmesi ve WC geri kazanılması için uygun elektrolitin ve pasivasyon probleminin engellenmesi için en uygun katkının seçilmesi için doğrusal tarama voltametrisi ve çevrim voltametrisi gibi yöntemler kullanılmıştır. Çalışmada 100 cm^2'lik WC-Co anot, 5 mm çapında yüksek yoğunluklu grafit katot, ve referans elektrot olarak da luggin kapileri ile anot yüzeyine yaklaştırılmış doymuş kalomel elektrot kullanılan 3 elektrotlu hücre kullanılmış ve tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. EG ve G PARC M-273 model potansiostat PARC M-342 yazılımı ile çalıştırılmış ve deneylerden önce elektrolit 30 d süre ile nitrojen gazına tabi tutulmuştur. Doğrusal tarama voltametrisi çevrimsel voltametri çalışmaları sırasında potansiyel -0.400 V'tan 1.200 V'a kadar 5mV/s tarama hızı ile taranmıştır. Sabit potansiyel elektrolizi gerçekleştirilirken anot olarak 95x90x30 mm ölçülere sahip platin sepet içersine konulmuş semente karbür hurdaları, katot olarak 99x85x1 mm ölçülere sahip SS304 tipi paslanmaz çelik levha, referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot kullanılmış ve deney süresince anot polarizasyonu Hokudo marka HA-320 model potansiostat kullanılmıştır. Çözünen kobalt miktarını kontrol altında tutmak için çözeltiden periyodik olarak numune alınmış ve Perkin Elmer marka 5100PC atomik absorbsiyon spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda geri kazanım için en uygun reaktifin HCl olduğuna karar verilmiş ve en uygun asit konsantrasyonunun ise 1-3 M HCl olduğu belirlenmiştir. Pasivasyonu engellemek için asitik asit, oksalik asit, tartarik asit, sitrik asit, salisilik asit, EDTA gibi katkıların etkisi çevrimsel voltametri yöntemi ile incelenmiş 0.1 N sitrik asit katkılı 1 M HCl'in en yüksek pasivasyonun engellenmesi için en uygun elektrolit olduğuna karar verilmiştir.

Sözü gecen çalışmalar dışında, 1989 yılında, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde S. TİMUR [4], Uludağ Volfram Tesislerinden temin edilen % 42 WO_3 içeren fakir ve % 70.8 WO_3 içeren zengin şelit konsantreleri ile kavurma, öğütme türü, asit konsantrasyonu, şelat yapıcı miktarı, sıcaklık, süre ve karıştırma hızı gibi parametrelere bağlı olarak optimum liç koşullarını araştırmış 70-80°C sıcaklıkta, % 400 stokiometrik fazla HCl ile, W/PO_4^{3-} oranının 12'den büyük olduğu durumların optimum çözümlendirme şartlarını sağladığını tespit etmiştir.

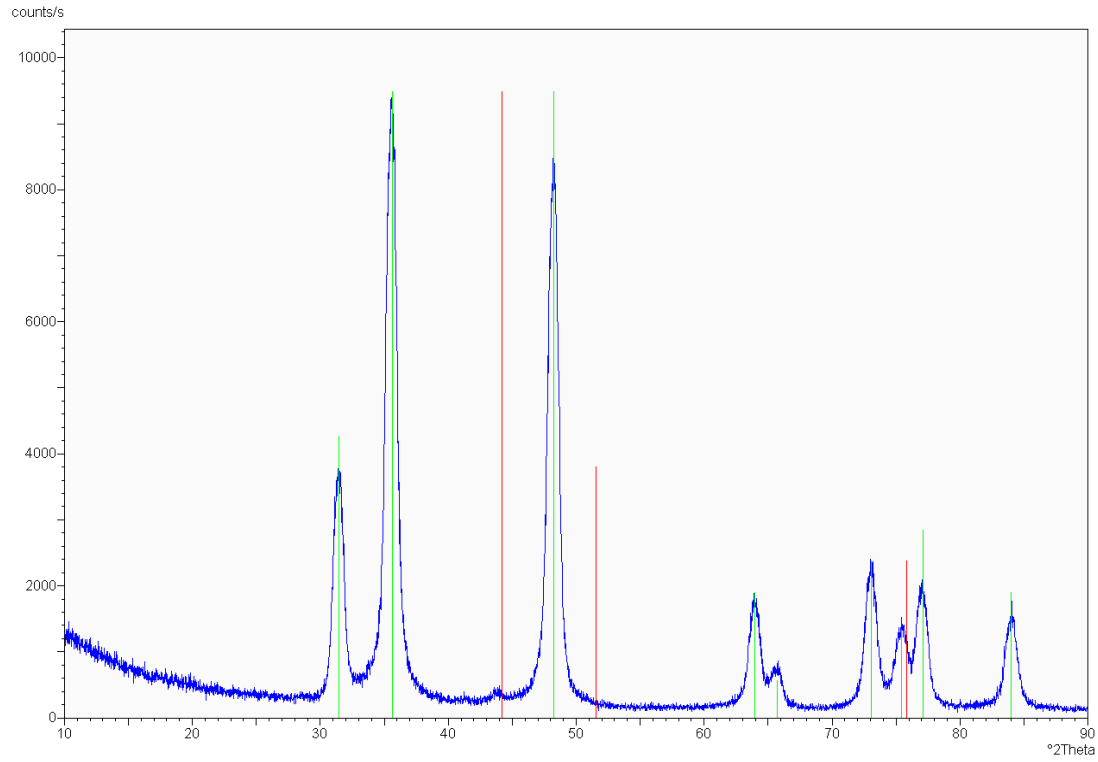
1996 yılında S.GÜL [6] yüksek lisans tez çalışmasında, yine Bursa-Uludağ Volfram Tesislerinden elde edilen ve ortalama % 45 volfram içeren şelit konsantrelerinden şelat yapıcı katkılı hidroklorik asit liçi yoluyla, volframın çözeltiye alınması, volfram tuzu çöktürme, çöktürücü maddelerin karşılaştırılması ve çöktürme esnasındaki değişkenlerin optimizasyonu ile saf volframoksit eldesi amaçlamıştır.

1998 yılında S. GÜRMEN ve S. TİMUR [24] tarafından yayınlanan çalışmada, Uludağ Volfram Tesislerinden elde edilen düşük tenörlü şelit konsantrelerinin şelat yapıcı katkılı hidroklorik asit liçi için optimum liç koşulları, asidik liç çözeltisinde heteropolivolframat iyonu halinde bulunan volframın volfram tuzu olarak selektif çözümledirilmesi için gerekli çöktürme koşulları, ve nano boyutta saf volfram tuzu eldesi olasılığı üzerine çalışılmış ve klasik yönteme göre daha az proses adımı içeren ve spent elektrolit üretilmeksizin WO_3 üretilebilen bir yöntem geliştirilmiştir. Optimum liç koşulları olarak 80°C, 2 M HCl, 1/10 katı sıvı oranı, 900 s^{-1} karıştırma hızı, 7/1 W/PO_4^{3-} oranı olarak tespit edilmiş ve bu koşullarda % 98 verimle liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda polivolframat çözeltisinden, oda sıcaklığında, şelat kırıcı olarak NH_4^+ ilavesi ile dakikalar mertebesinde % 99'dan daha yüksek safiyette selektif olarak volframat tuzu çöktürülmesi sağlanmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Numunelerin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalar Böhler Sert Metal A.Ş'den temin edilen % 6 kobalt içeren semente volfram karbür kesici uçlar ile gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı olarak Kobalt kullanılan bu kesici takım uçlarına ait XRD paterni.Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. WC-Co kesici takım ucuna ait XRD paterni (Yeşil : WC , Kırmızı: Co)

6.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan tüm kimyasal malzemeler analitik kalitedir ve seyreltme işlemlerinde ve diğer aşamalarda saf su kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneylerde sistem, INSTEK 10 A, 36V ± % 0,1 redresör ile polarize edilmiştir. Anot polarizasyonları ölçümleri Brymen marka dijital multimetre ile gerçekleştirilmiştir.

Numune ağırlıkları ölçümü için Sartorius marka, CP423S model hassas terazi kullanılmıştır. Tüm analizler aksi belirtilmediği sürece Perkin Elmer 3030 atomik absorbsiyon spektrofotometresi ile yapılmıştır. Ancak özellikle volfram analizlerinde AAS ile analizde yaşanılan problemler nedeniyle, bu analizler gravimetrik yöntemle veya ICP ile gerçekleştirilmiştir. Volfram analizinde yaşanılan bu zorluklar ve asidik çözeltilerde volfram çözünürlüğünün bulunmadığı gerçeğinden hareketle, şelat yapıcı içermeyen deneylerde volfram analizi yapılmamıştır.

6.3. Deneylerin Yapılışı

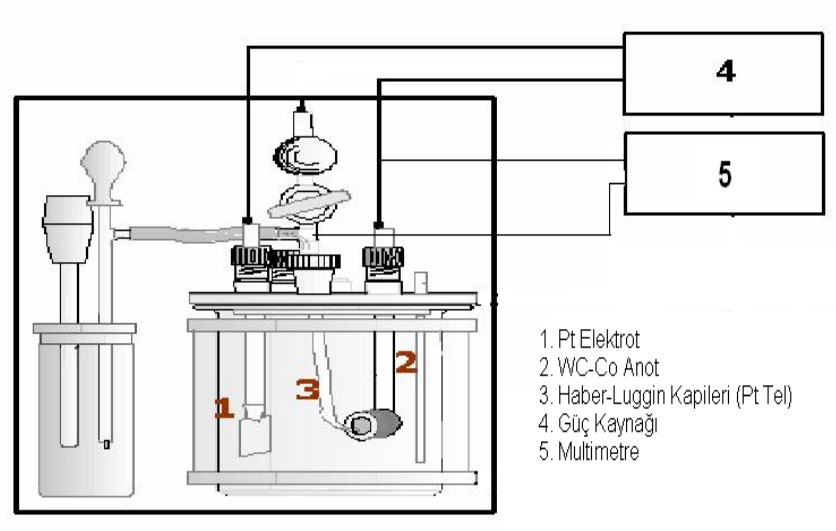
Literatür kısmında ele alındığı üzere, kesici uçların geri dönüşümünde en önemli problem, liç koşullarında oluşan volframik asit nedeniyle reaksiyonun aşırı yavaşlaması ve buna bağlı olarak proses dizaynlarının zorluğudur. Bu çalışmada klasik hidrometalurjik çözümlendirme deneyleri yerine, kesici uçlar farklı asit çözeltilerinde elektrokimyasal çözümlendirmeye tabi tutularak daha hızlı ve efektif olarak uygun asit veya asit karışımlarının tanımlanması yoluna gidilmiştir. Deneysel çalışmalarda kesici takım uçlarının geri dönüşümünde kullanılabilecek asit türünü veya karışımlarını belirlemek amacıyla potansiyometrik yöntem seçilmiştir.

Elektrokimyasal deneyler amaca uygun olarak Meinsberg marka 3 elektrotlu elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Farklı geometrik yüzeye sahip numunelerin (% 6 Co içeren WC-Co) elektrokimyasal sistemlerde tanımlı olarak test edilebilmesi için kesici uçlar, yüzey alanı 1 cm^2 olacak şekilde PVC esaslı, asitte çözünmeyen bir bant kullanılarak bantlanmıştır. Bu yöntemle hem tanımlı yüzey alanı sağlanmış, hem de numune ile plastik tutucu yuva arasına çözelti sızması engellenmiştir. Katot olarak, elektroliz ölçümlerinde akım dağılımı problemi oluşmaması için, Anot/Katot ≥ 2 koşulunu sağlamak üzere, yüzey alanı 4 cm^2 olan platin elektrot kullanılmıştır. Anot polarizasyon ölçümleri platin referans elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm polarizasyon ölçüm sonuçları platin referans elektroda karşı yapılmış ve tüm deneylerde gerek bağlantı noktalarında oluşan dirençler, gerek ise çalışma koşullarına bağlı olarak ortaya çıkan küçük değişimlerin ölçülen değerler üzerinde oluşturması muhtemel yanıltıcı faktörleri bertaraf etmek amacıyla akım verilmeden önce (i_0) ölçülen potansiyel değeri, akım koşullarında ölçülen değerlerden çıkarılmıştır. Diğer bir ifade ile deneysel sonuçlarda verilen anodik polarizasyon

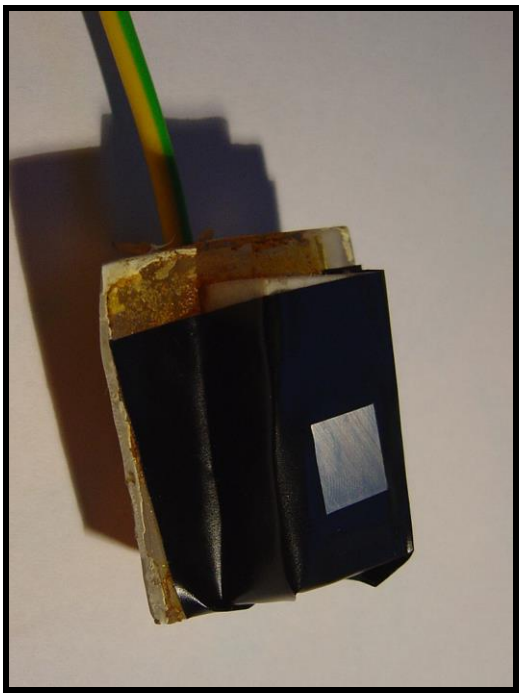
değerleri (E_i-Ei_0) akımsız koşullarda ölçülen değerin reel koşullarda ölçülenden farkı olarak verilmiştir.

WC kesici uçların farklı asit çözeltilerinde çözünme davranışının elektrokimyasal polarizasyon ölçümü ile belirlenmesinde, deneyler 3 elektrotlu hücre içerisinde gerçekleştirilmiş ve hücre Şekil 6.2'de şematik olarak gösterilmiştir.

Çözümlendirme deneyleri pasifleşme gerçekleşmez ise azami 6 saat süre ile devam ettirilmiş ve anot polarizasyonları sürekli olarak ölçülmüş, ancak grafiklerde 15 dakikalık ölçümler halinde gösterilmiştir. Deneyler sonucunda çözünme verimleri çözeltiye geçen kobalt konsantrasyonu üzerinden izlenmiştir. Kesici uçlar kauçuktan yapılmış yuvaların içine oturtularak (bknz Şekil 6.4), tanımlı yüzey alanından ve sadece katot karşılığından çözünme olması sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda elektrolit sıcaklığı olarak 25˚ C seçilmiş ve tüm deneylerde sabit tutulmuştur. Bunun nedeni, farklı sıcaklıklarda oluşacak etkinin elektrokimyasal sistemlerde tanımlanma zorluğudur. Bu çalışmada WC-Co kesici uçların geri dönüşümünde endüstriyel anlamda uygulanacak asit türünün belirlenmesi temel hedef olduğundan sıcaklığın etkisi incelenmemiştir. Aynı gerekçelerle endüstriyel koşullarda koruyucu atmosfer uygulanamayacağı gözönüne alınarak elektroliz esnasında koruyucu gaz uygulaması yapılmamıştır.



Şekil 6.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan 3 elektrotlu hücre



Şekil 6.3. Deneyler sırasında kullanılan anot tutucu ve koruyucu bant



Şekil 6.4. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan anot, katot ve referans elektrotun deney sonrası görünüşü

Deneysel çalışmalar esnasında; HCl, H_3PO_4, H_2SO_4 ve HNO_3 temel elektrolit olarak seçilmiş ve bu asitlerin farklı konsantrasyonlarda anodik çözünmeye olan etkileri incelenmiştir.

Kobalt bağlı semente karbürlerin aynı elektrolit içinde farklı akım yoğunluklarında davranışlarını belirlemek üzere tanımlı çözümlendirme sürelerinde çözeltiye geçen kobalt konsantrasyonu ve anodik polarizasyon değerleri değişimleri izlenerek anodik çözümlendirme üzerine olan etkileri de incelenmiştir.

7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Farklı asit çözeltilerinde ve asitlerin farklı konsantrasyon değerlerinde kobalt bağlı semente karbürlerin çözünme davranışlarını belirlemek üzere yapılan deneysel çalışmalar aşağıda gruplar halinde ele alınmıştır.

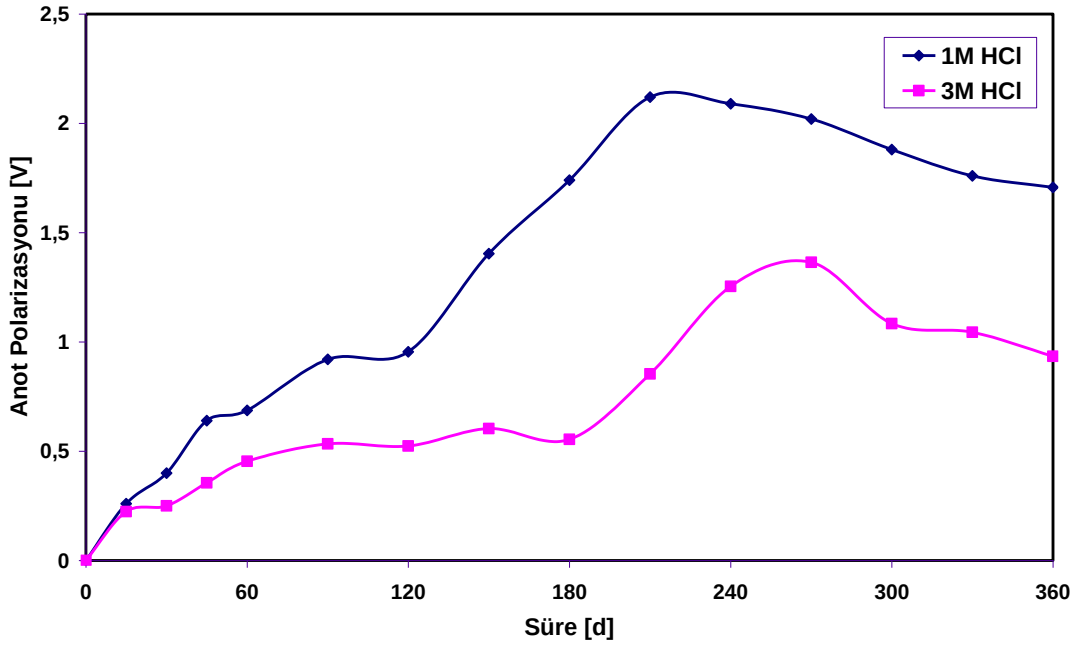
7.1. Asit Türünün, Asit Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun WC-Co Kesici Uçların Çözünme Davranışına Etkisi

7.1.1. Farklı HCl Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun Etkisi

Bu deney grubunda ilk olarak akım yoğunluğu (1000 A/m^2), elektrolit sıcaklığı, efektif anot yüzey alanı (1 cm^2), ve asit türü (HCl) ve işlem sıcaklığı (25˚C) sabit tutularak asit konsantrasyonunun WC-Co kesici uçların anodik çözünmesine neden olan etkileri incelenmiştir. Farklı asit konsantrasyonlarında elde edilen zamana bağlı anot polarizasyon değişimi Şekil 7.1'de verilmiştir.

Endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahip semente karbürlerin geri kazanımı söz konusu olduğunda karşılaşılan temel problem, asitlerle reaksiyona tabi tutulduğunda, malzeme yüzeyinde asitte çözünürlüğü olmayan katı ve amorf yapıda volframik asit oluşmasıdır (bknz Reaksiyon 4.17). Bu sebeple asidik çözümlendirme işlemlerinde reaksiyon süresi anormal artarken, elektrolitik sistemlerde sistemden akım geçmeyerek çözünmenin engellenmesidir. Başka bir deyişle anot yüzeyinde pasivasyon gerçekleşmekte ve sisteme ne kadar potansiyel uygulanırsa uygulansın, selektif olarak kobalt çözümlendirilmesi gerçekleşmemektedir. Volfram ve dolayısı ile volfram karbür farklı asitlerde ve asit konsantrasyonlarında farklı pasivasyon davranışları gösterdiği için ilk olarak 1000 A/m^2 akım yoğunluğunda, 1 M ve 3 M konsantrasyona sahip HCl asit çözeltileri elektrolit olarak kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, bu koşullarda, gerek çözeltiye geçen kobalt miktarı, gerekse elde edilen anodik polarizasyon değerleri incelenerek asit

konsantrasyonunun 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda anodik çözümlendirme ve anodik pasivasyon üzerine olan etkileri incelenmiştir.



Şekil 7.1. Farklı HCl konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi.
(i = 1000 A/m^2 , T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

Şekil 7.1'de 1000 A/m^2 akım yoğunluğunda, 1 M ve 3 M HCl konsantrasyonlarında, 6 saat süre ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen anot polarizasyon değişimlerine ait veriler görülmektedir. Şekil 7.1'de görüldüğü gibi % 6 Co içeren WC-Co kesici uçlar farklı asit konsantrasyonlarına bağlı olarak her hangi bir pasivasyon davranışı göstermemiş ve işlem süresince tüm sistemlerden akım geçmeye devam etmiş, fakat 1 M konsantrasyonlu çözeltide anodik polarizasyonun daha elektropozitif olduğu, diğer bir ifade ile sistemin pasifleşmeye daha yatkın olduğu görülmüştür. Azalan asit konsantrasyonuna bağlı olarak artan anodik polarizasyon, WC-Co kesici uçların geri dönüşümünde asit konsantrasyonun azalmasına bağlı olarak reaksiyon hızının azalacağını göstermektedir.

Diğer taraftan farklı asit konsantrasyonu ve daha yüksek akım yoğunluklarında oluşacak çözünme davranışını belirlemek üzere gerçekleştirilen deney serisinin sonuçları Şekil 7.2'de (1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda 1 M, 3 M ve 6 M HCl) anodik polarizasyon değerleri değişimi olarak verilmiştir. Elde edilen bu veriler incelendiğinde 1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda tüm HCl konsantrasyonlarında

anodik pasifleşmenin gerçekleştiği ve sistemden akım geçmediği gözlemlenmiştir. Anot polarizasyon eğrileri incelendiğinde pasivasyonun 30 dakika sonrasında ilk olarak 1 M HCl çözeltisinde başladığı ve ardından 60. dakikada 6 M HCl çözeltisinde görüldüğü ve 3 M HCl çözeltisinde ise 90-120 dakika aralığında pasivasyon oluşmasına rağmen ilerleyen zamanla diğer konsantrasyonların aksine pasif tabakanın kırıldığı ve sistemin tekrar çözünmeye devam ettiği görülmüştür.

Farklı asit konsantrasyonu ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen bu veriler reaksiyon hızının değişimi açısından ele alındığında ise sonuçları genelleştirmek mümkün olmaktadır.

Düşük asit konsantrasyonunda (1 M HCl) sistemde mevcut HCl iyonlarının sinterlenmiş WC-Co yüzeyine yaptıkları kimyasal atak yeterli olmadığından dolayı WC, LIN ve LATHA'nın [10-12] belirttiği üzere aşağıdaki reaksiyonları gerçekleştirmektedir.

Kobalt fazı: $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$ (4.18)

WC fazı:

Dış tabaka: $WC + 2H_2O \rightarrow WO_2 + 4H^+ + C + 4e^-$ (4.19)

İç tabaka: WC reaksiyona girmez

Co-(W^*-C) arafazı: $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$

$WC^* + 2H_2O \rightarrow WO_2 + 4H^+ + C + 4e^-$ (4.20)

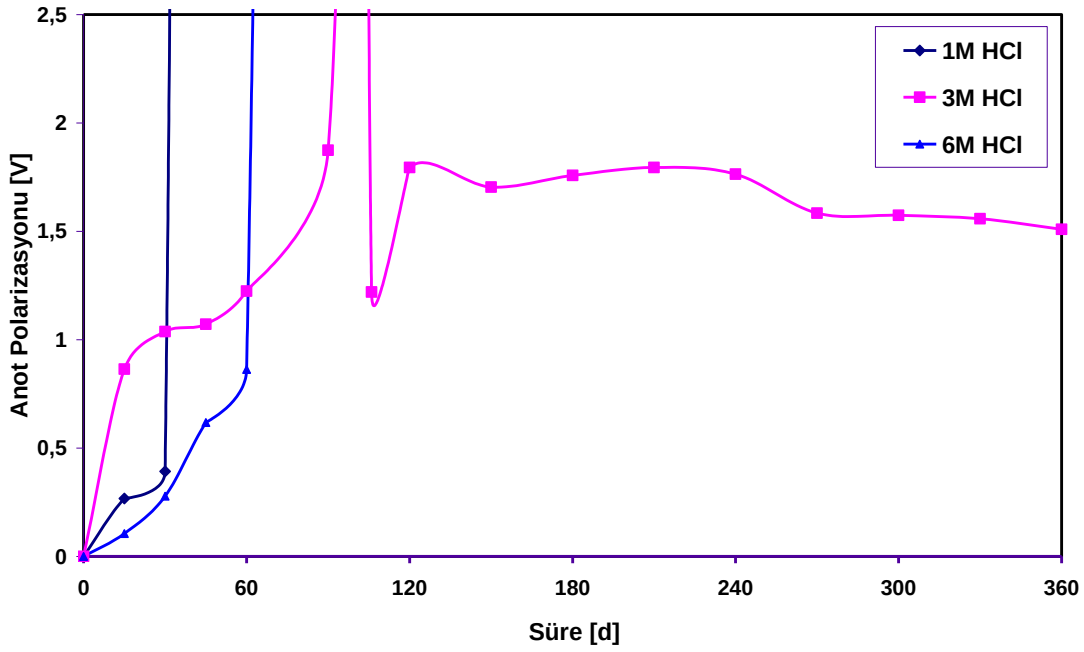
$2WO_2 + H_2O \rightarrow W_2O_5 + 2H^+ + 2e^-$ (4.21)

$W_2O_5 + H_2O \rightarrow 2WO_3 + 2H^+ + 2e^-$ (4.22)

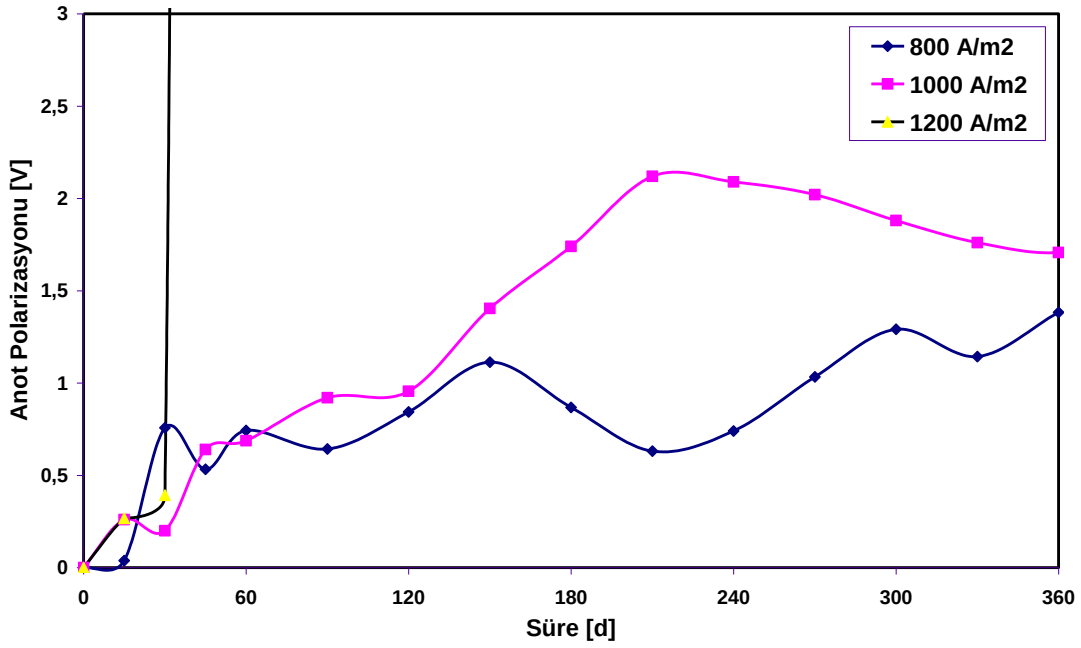
Bu reaksiyonlardan da görüldüğü gibi semente karbür hurdasından kobalt elektrolitik olarak çözümlendirilirken, Co-W-C arafazında WO_2, W_2O_5, ve WO_3 gibi pasif volfram oksit yapıları oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında reaksiyon mekanizmasının açıklanmasına yönelik temel bilimler seviyesinde inceleme yapılmamış olmasına rağmen, özellikle, asit konsantrasyonu (yüksek asit konsantrasyonlarında anot

polarizasyonu daha düşük) ve akım yoğunluğuna (yüksek akım yoğunluğunda pasivasyon daha belirgin) bağlı olarak, özellikle Reaksiyon 4.19'un hızla gerçekleştiği ve ardından iç tabakada yeterli agrasif atak sağlanamadığından dolayı Reaksiyon 4.20'nin gerçekleşemediği ve buna bağlı olarak da pasifleşmenin ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Bu sebeple 1000 A/m^2 akım yoğunluğunda çalışıldığında, asit konsantrasyonunun 1 M ve 3 M olduğu durumlarda pasivasyon üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir olduğu, fakat daha yüksek akım yoğunluğunda HCl'de konsantrasyondan bağımsız olarak pasivasyon davranışının zorlandığı gözlenmiştir. Başka bir deyişle artan akım yoğunluğunun pasif davranışı zorlayan bir etki yarattığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.2. Farklı HCl konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi
(i = 1200 A/m^2 , T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

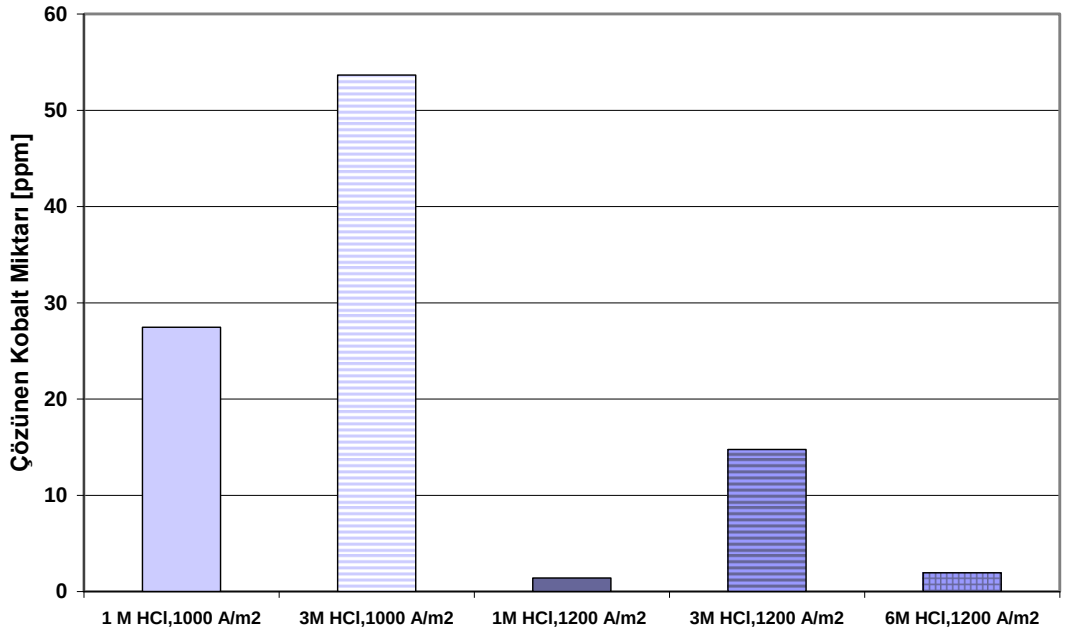


Şekil 7.3. Farklı akım yoğunluklarında 1 M HCl çözeltisinde WC-Co kesici uçların anodik polarizasyon değişimi (T = 25^{o}C, a = 1 cm^{2})

Şekil 7.3'te verilen anodik polarizasyon değişimleri incelendiğinde, sabit HCl konsantrasyonlarında artan akım yoğunluğuna bağlı olarak Faraday yasası uyarınca sistemden geçen akıma bağlı olarak gerçekleşen hızlı çözünme nedeniyle öncelikle bazik metal olması nedeniyle kobalt çözünürken ara fazda iyon transferi yeterli hızda gerçekleşmediğinden anodik potansiyel yükselmektedir. Şekil 7.3'te verilen polarizasyon eğrilerinden açıkça görüldüğü üzere zamana bağlı olarak polarizasyon değeri yükselip alçalmaktadır. Bu harmonik davranış da reaksiyon yüzeyinde akım geçişinin engellendiği (pasivasyon) ve ardından tekrar aktifleştiğini ortaya koymaktadır. Ancak polarizasyon yükselmesinin ardından gerçekleşen azalmadaki değişim dikkate alındığında bunun aktif çözünmeden daha çok transpasif çözünme olduğunu söylemek daha olasıdır. Elde edilen bu sonuçlar daha önce yapılmış çalışmalarla karşılaştırıldığında, sonuçların LATHA ve arkadaşlarının [12] elde ettiği sonuçlarla asit konsantrasyonu seçimi konusunda paralellik gösterdiği, ancak semente karbürlerin geri kazanımı için en uygun reaktifin 1-3 M konsantrasyona sahip HCl çözeltisi olduğu sonucuna varan LIN ve arkadaşları [10,11] tarafından yapılan çalışma sonuçları ile tam bir uyum göstermediği görülmüştür. Buna rağmen elde edilen polarizasyon ölçüm sonuçları, her iki araştırmacı tarafından kabul edilen ara faz reaksiyonlarının etkileri konusunda tam olarak uyumludur.

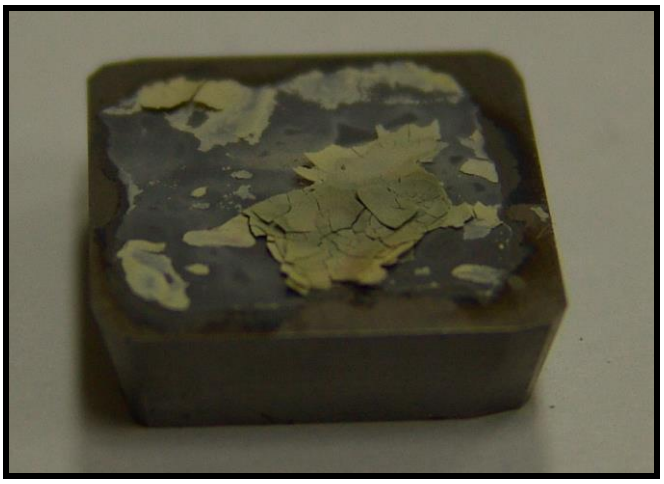
Şekil 7.4'de 1, 3 ve 6 M elektrolit konsantrasyonlarında 1000 ve 1200 A/m^2 akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda çözeltideki kobalt miktarları verilmiştir. Yapılan çalışmalar sırasında daha önce de belirtildiği üzere, farklı geometriye sahip kesici uçların eş yüzey alana sahip olmalarını sağlamak için, 1 cm^2 yüzey alan oluşturmak üzere koruyucu bant kullanılmıştır. Reaksiyon ilerledikçe, kesici uç yüzeyinde gerçekleşen çözünmeye bağlı olarak yüzey alan değişimi gerçekleşmiştir. Bu nedenle, çözünen kobalt miktarlarını % olarak vermek sağlıklı irdeleme yapılmasına engel teşkil edeceğinden dolayı tüm deneylere ait analiz sonuçları ppm cinsinden verilmiştir.

1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda 1 ve 3 M'lık asitlerle gerçekleştirilen deneylerin anodik polarizasyon değerleri incelendiğinde (bknz Şekil 7.1), 1 M'lık elektrolitte elde edilen anodik polarizasyon değerlerinin daha elektropozitif olmasına bağlı olarak sistemin pasivasyona daha yatkın olduğu sonucuna varılmıştır. Buna bağlı olarak Şekil 7.4'den de görüldüğü gibi semente karbürün elektrolizi sonucunda çözünen kobalt miktarının 3 M'lık HCl'e göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Başka bir deyişle azalan asit konsantrasyonu ile reaksiyon hızının düşmekte olduğu ve böylece 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda yüksek konsantrasyonlu çözeltide daha fazla çözünmüş kobalt olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.4. Farklı HCl konsantrasyonları ve akım yoğunluklarında çözünen kobalt miktarı (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2, Çözelti Hacmi = 450 ml, WC-CO:0,27g/cm^2)

1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda (bknz Şekil 7.2) çözünen kobalt miktarının sistemin pasivasyon davranışı ile uyum içerisinde olduğu ve pasivasyon süresi kısaldıkça, pasif volfram oksit yapıları oluşmasına bağlı olarak beklendiği gibi çözünen kobalt miktarının da aynı oranda azaldığı Şekil 7.4'te görülmektedir.



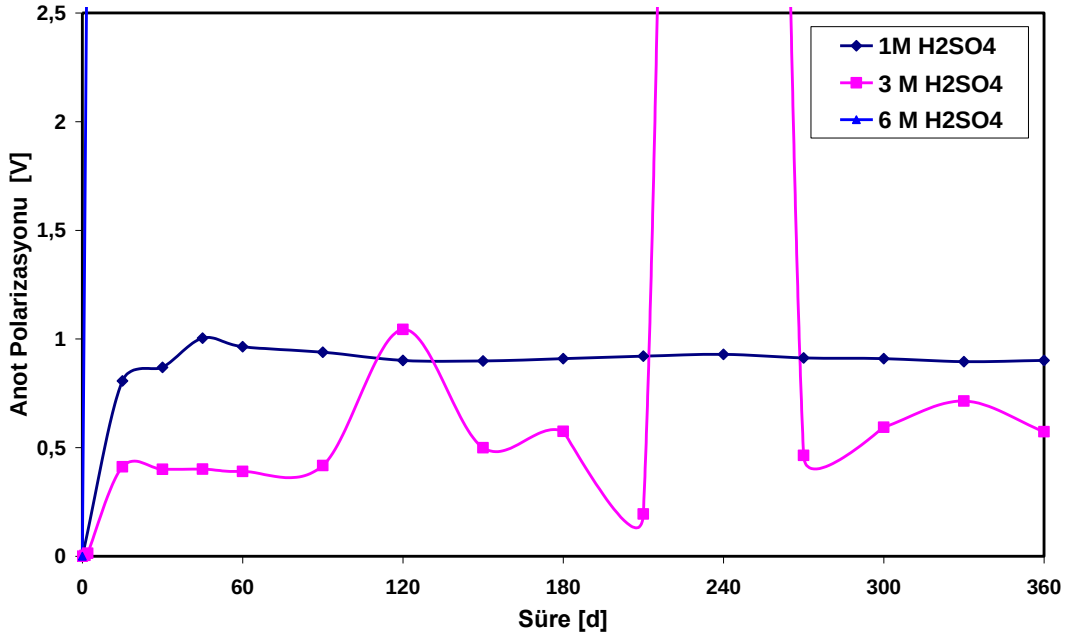
Şekil 7.5. 1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda, 6 M HCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonrası kesici ucun yüzey görünümü (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

Şekil 7.5.'de 1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda, elektrolit olarak 6 M hidroklorik asit kullanılarak gerçekleştirilen deney sonucunda numune yüzeyinde oluşan oksit tabakasının bir örneği görülmektedir. Fotoğrafta görülen yapı ve renkler hidroklorik asitte uygulanan tüm akım yoğunluklarında birbirine benzer özelliktedir. Bu sebeple sadece belirtilen koşullardaki yüzey açıklanmıştır ve diğer çalışma koşulları (1, 3 ve 6 M HCl konsantrasyonları ve 1000-1200 A/m^2 sabit akım yoğunlukları) için yukarıda yapılan yorumlar geçerlidir. Numune yüzeyindeki kararsız oksit yapısı ve görülen farklı renkler, volframın, dolayısıyla kesici uçtaki volfram karbürün karakteristik özelliği olan asidik ortamlarda oksit tabakası oluşturma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Kesici uç yüzeyindeki açık sarı, sarı ve mavi renk kombinasyonu deneyin çeşitli aşamalarında anodik polarizasyondaki salınım sonucunda farklı kristalin sistemlerde volfram oksit yapılarının oluşumuna bağlıdır. Sarı rengin oluşan H_2WO_4'e ait olduğu düşünülürken, yüzeydeki açık sarı rengin $WO_3.2H_2O$ şeklinde gösterilen dehidre trioksit kristalin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Numune yüzeyinde sarı rengin altında görülen mavi rengin ise W_2O_5 şeklinde gösterilen pentaoksit oluşumuna bağlı olduğu tahmin edilmektedir [25].

Oluşan tabaka miktarı, yapı bünysinde kalan çözelti (asit ve reaksiyon ürünleri) nedeniyle tartım yaparak kantitatif ölçüm yapmaya olanak sağlamadığından dolayı bu değerlendirmeler sadece görsel olarak gerçekleştirilmiştir.

7.1.2. Farklı H_2SO_4 Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun Etkisi

Bu deney grubunda farklı akım yoğunluklarında (1000-1200 A/m^2), elektrolit sıcaklığı (25°C) , efektif anot yüzey alanı (1 cm^2) ve asit türü (H_2SO_4) sabit tutularak farklı konsantrasyonların (1, 3 ve 6 M) pasivasyon davranışına etkileri incelenmiştir. Farklı asit konsantrasyonlarında elde edilen zamana bağlı anot polarizasyon değişimi Şekil 7.6'te verilmiştir.

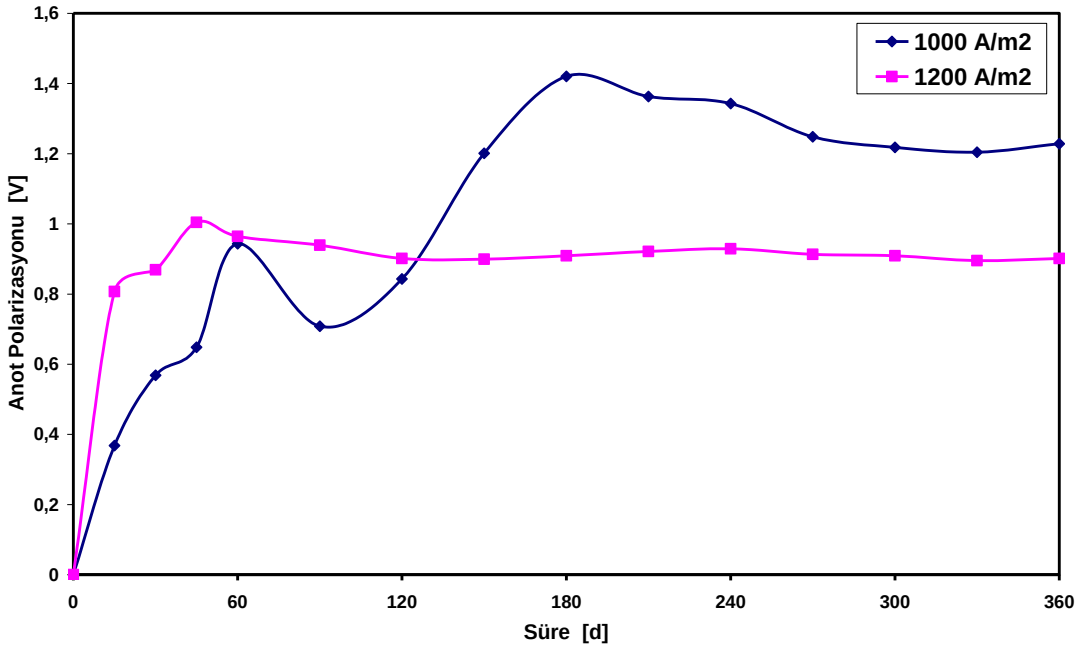


Şekil 7.6. Farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi
(i = 1200 A/m^2 , T = 25°C, a = 1 cm^2)

Daha önceki bölümde yapılan deneysel çalışmalarda tespit edildiği üzere, volfram metali düşük asit konsantrasyonlarına sahip ortamlarda pasifleşerek volframik asit oluşturduğundan dolayı, elektroliz sırasında pasifleşmenin gerçekleştiği andan itibaren anodik akım verimi düşmektedir. Şekil 7.7'te farklı konsantrasyonlarda zamana bağlı olarak ölçülen anodik pasivasyon değişimi incelendiğinde, elektrolit olarak H_2SO_4 kullanıldığı zaman anodik pasivasyonun artan konsantrasyonla beraber tetiklendiği gözlenmiştir. 1 M konsantrasyona sahip sülfürik asit herhangi bir pasif

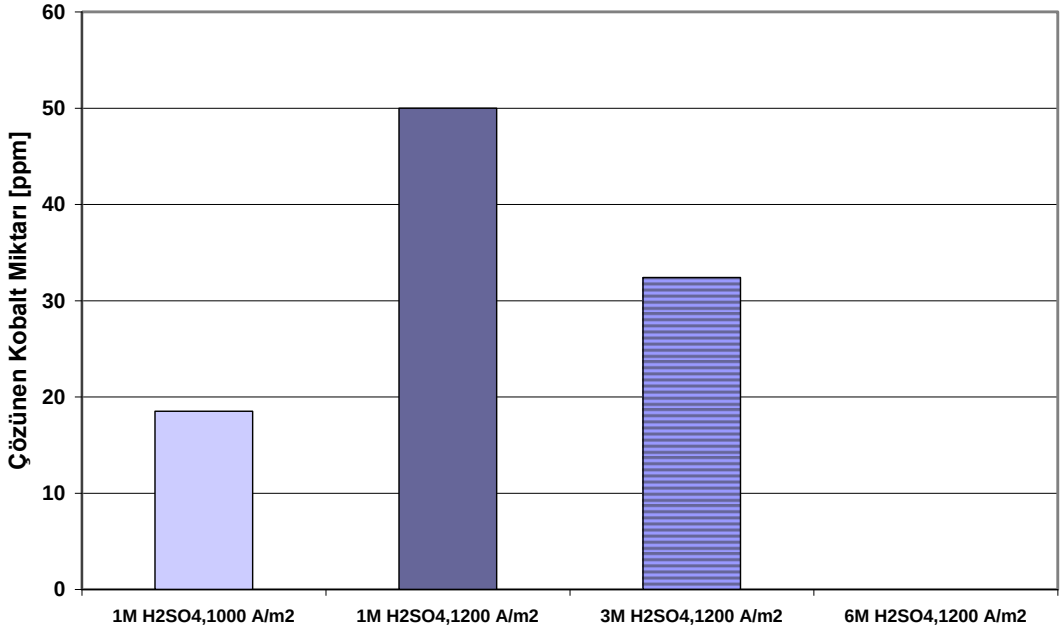
davranış sergilemezken, 3 M konsantrasyondaki sülfürik asidin 1 M'lık elektrolite karşın daha elektronegatif anodik polarizasyona neden olduğu, buna karşın 120. dakikada pasif bir tabaka oluşturup, daha sonra transpasif çözündüğü ancak bu davranışın 240. dakikada son bularak daha kararlı bir pasif davranış gösterdiği görülmüştür. Oluşan bu pasif davranışın bir süre sonra tekrar etkisini kaybettiği gözlenirken, 6 M'lık sülfürik asidin deneyin başladığı anda volframın pasifleşmesine ve sistemden daha fazla akım geçmemesine sebep olduğu görülmüştür.

1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bu veriler, hidroklorik asit elektrolitinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında kobalt bağlı semente karbürlerin, geri kazanımında düşük konsantrasyonlarda (1 M) H_2SO_4'in HCl'e kıyasla daha uygun bir elektrolit olduğu, fakat artan konsantrasyonla beraber pasivasyon süresinin sülfürik asitte dikkat çekici şekilde kısaldığını göstermektedir.



Şekil 7.7. Farklı akım yoğunluklarında 1 M H_2SO_4 çözeltisinde WC-Co kesici uçların anodik polarizasyon değişimi (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

Şekil 7.8'te 1, 3 ve 6 M elektrolit konsantrasyonlarında 1000 ve 1200 A/m^2 akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda çözetlide bulunan kobalt miktarlarının tespiti için yapılan analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 7.8. Farklı H_2SO_4 konsantrasyonları ve akım yoğunluklarında çözünen kobalt miktarı (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2, Çözelti Hacmi = 450 ml, WC-Co:0.27 g/cm^2)

Elektrolit olarak H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen anodik polarizasyon değerleri incelendiğinde (bknz Şekil 7.6), anodik pasivasyonun artan elektolit konsantrasyonu ile tetiklendiği, 3 M'lık H_2SO_4'ün 1 M'a kıyasla daha elektronegatif davranış göstermesine rağmen 120. dakika sonunda pasif tabaka oluşturarak sistemin kilitlenmesine sebep olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak 3 M'da çözünen kobalt miktarının Şekil 7.8'te görüldüğü üzere 1 M konsantrasyondaki H_2SO_4'e göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. 6 M H_2SO_4'te sistemden akım geçirilir geçirilmez pasifleşme gerçekleştiğinden kobalt çözümlendirilmesinin gerçekleşmediği görülmüştür. 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda 1 M'lık elektrolit çözeltileri kıyaslandığında, 120. dakikadan itibaren anodik polarizasyon daha elektropozitif değerler aldığından çözünen kobalt miktarının, 1200 A/m^2 akım yoğunluğuna kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir.

Şekil 7.9.'te 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda 1 M konsantrasyona sahip sülfürik asit ortamında gerçekleştirilen deney sonucunda kesici uç yüzeyinde oluşan görünüm verilmiştir. Numune yüzeyinde oluşmuş beyaz renkteki katı reaksiyon ürünü H_2SO_4'ün tüm konsantrasyonlarında ve tüm akım yoğunluklarında kendini benzer şekilde göstermiştir. Oluşan yapının $WO_3.3H_2O$ şeklinde gösterilen trihidratlı volfram trioksit olduğu sonucuna varılmıştır [25]. Çok belirgin olmamakla beraber

numune yüzeyinde pasivasyon sonrası transpasif çözünme gerçekleşmesine bağlı olarak reaksiyonun devam etmesine bağlı olarak tabaka oluşumu görülmüştür.

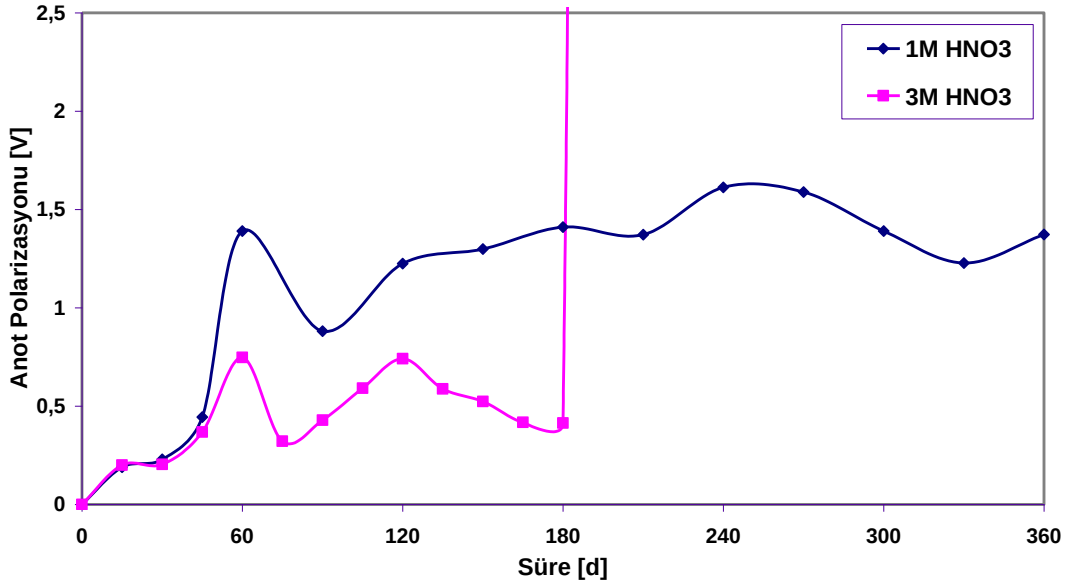


Şekil 7.9. 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda, 1 M H_2SO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonrası kesici ucun yüzey görünümü ($T = 25^oC$, $a = 1\ cm^2$)

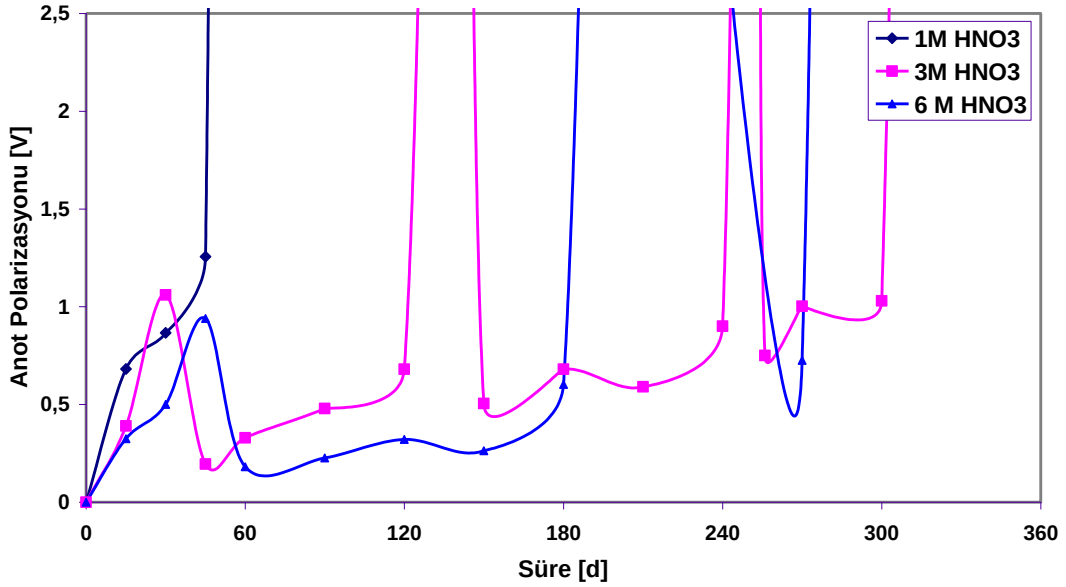
7.1.3. Farklı HNO_3 Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun Etkisi

Nitrik asitle gerçekleştirilen deneylerin ilk kısmında akım yoğunluğu 1000 A/m^2 olarak belirlenmiştir. Diğer deney serileri ile karşılaştırmak amacıyla diğer tüm koşullar sabit tutularak 1 ve 3 M konsantrasyonlarda çözeltiler elektrolit olarak seçilmiştir. Bu deney grubundan elde edilen anodik polarisazyon değerleri Şekil 7.10'da görülmektedir.

Nitrik asit içeren elektrolitlerde 1 M'lık çözeltilerde pasivasyon görülmezken, 3 M'lık çözeltide polarize edilen numuneler 3 saat sonunda pasifleşmiştir. HCl içeren elektrolitteki davranışlarla karşılaştırıldığında, 1 M'lık çözeltide pasivasyon gerçekleşmiyor olmasına rağmen anodik polarizasyon daha elektropozitif değerlerdedir. 3 M'lık çözeltide gerçekleştirilen deneylerde ise anodik polarizasyon nitrik asitte daha elektronegatif olmasına rağmen HCl çözeltisine karşın bu deneylerde pasifleşme gerçekleşmiştir. Benzer davranış H_2SO_4 içeren çözeltilerde de tespit edilmiştir. 3 M konsantrasyonlu çözeltilerde pasivasyon öncesi düşük elektronegativite gözlenirken belirli bir süre sonunda anotlar pasifleşmiştir.



Şekil 7.10. Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi
(i = 1000 A/m^2 , T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

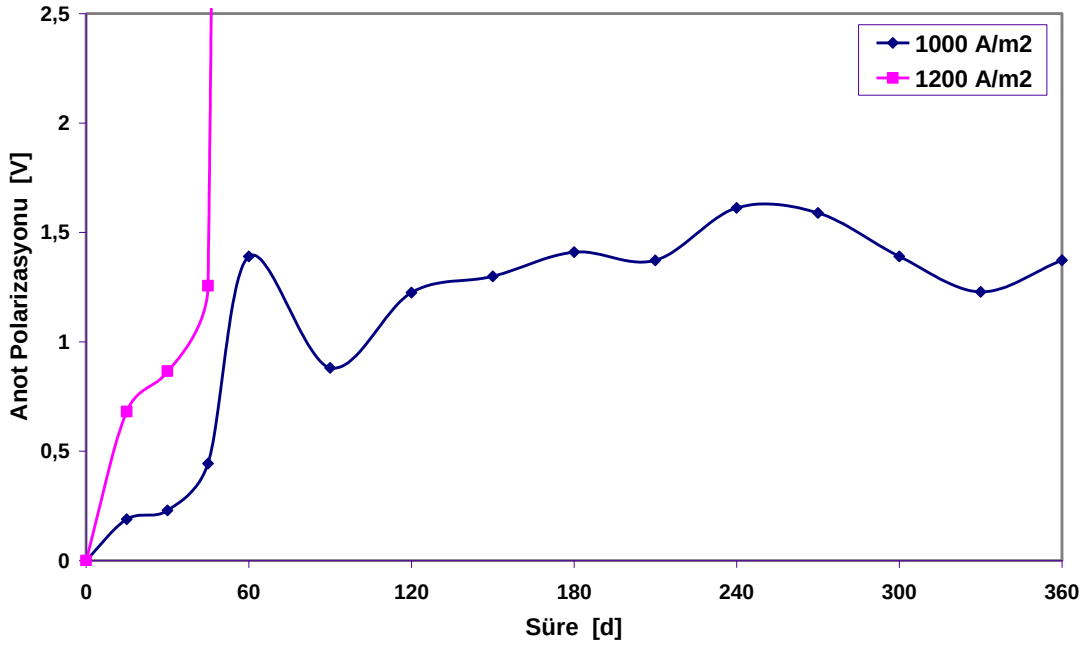


Şekil 7.11. Farklı HNO_3 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi
(i = 1200 A/m^2 , T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

Nitrik asitle gerçekleştirilen deneylerin ikinci kısmında akım yoğunluğu 1200 A/m^2'ye çıkarılmış ve diğer tüm koşullar sabit tutularak 1, 3, ve 6 M

konsantrasyonlarda çözeltiler elektrolit olarak seçilmiştir. Bu deney grubundan elde edilen anodik polarisazyon değerleri Şekil 7.11'de görülmektedir.

Elde edilen verilere göre, 1200 A/m^2 akım yoğunluğunda, nitrik asit tüm konsantrasyonlarda belirli bir süre sonunda pasifleşmektedir. 1 M konsantrasyona sahip nitrik asit 60 dakikadan daha kısa bir sürede kesin olarak pasifleşirken, artan konsantrasyonla beraber pasivasyon süresi ötelenmiştir. 3 M ve 6 M'lık çözeltiler 60 dakikadan kısa bir sürede pasif davranış göstermesine rağmen, bu davranışın kalıcı olmadığı görülmektedir. 3 M HNO_3'ün yaklaşık 120 ve 240. dakikalarda tekrar pasif tabaka oluşturup kırdığı ve nihayet 300. dakikada sistemden akım geçmediği görülmüştür. 6 M HNO_3'de 3 M'a benzer davranış görülürken sistem 300 dakikadan kısa bir sürede kilitlenmiştir.



Şekil 7.12. Farklı akım yoğunluklarında 1 M HNO_3 çözeltisinde WC-Co kesici uçların anodik polarizasyon değişimi (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

Farklı akım yoğunluğunun aynı elektrolit bileşimindeki etkisini tespit etmek için yapılan deneylerde 1 M'lık HNO_3 konsantrasyonlarında 1000 A/m^2 de herhangi bir pasifleşme olmadan, nispeten düzenli bir anodik polarizasyon sağlanabildiği görülmüştür. Buna karşın akım yoğunluğu 1200 A/m^2 değerine ulaştığında anodik olarak çözünmeye zorlanan anottan yeterli hızda çözünme gerçekleşemediğinden, (reaksiyon yüzeyine oluşan H_2WO_4 tabakası nedeniyle yetersiz madde transferi) kısa

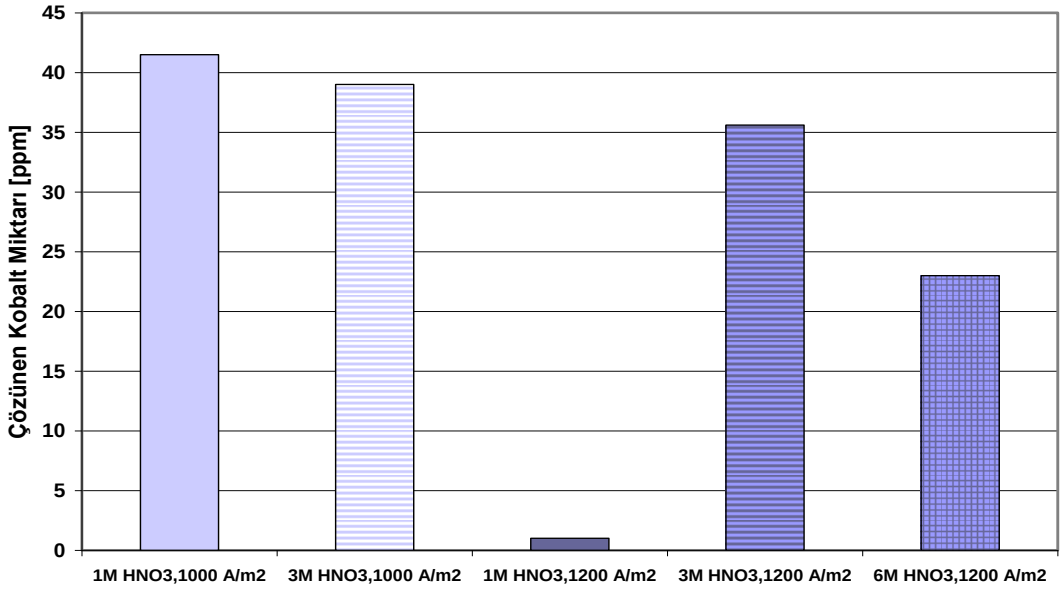
sürede pasivasyon gerçekleştiği tespit edilmiştir. Pasivasyona neden olan etkenin ara yüzeyde oluşan H_2WO_4 tabakası nedeniyle bulktan asit transferinin engellenmesi mi, yoksa bu tabaka nedeniyle bu bölgede gerçekleşen nötralizasyona paralel anodik oksidasyon etkisinde oluşan Co_xO_y fazları mı olduğu tespit edilememiştir. Bu amaca yönelik olarak, ilerleyen aşamalarda reaksiyon yüzeyinde pH değişimi ve faz bileşim tespitine yönelik çalışmaların yapılması reaksiyon mekanizmasının açıklanması açısından yararlı olacaktır.

Sonuç olarak, nitrik asit içeren elektrolitlerde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilere göre, artan akım yoğunluğunun pasif davranışı tetikleyici bir etkiye sahip olduğu ve pasivasyon süresinin 1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda artan asit konsantrasyonu ile ötelendiği görülmesine rağmen, belirli bir süre sonunda sistemden akım geçmediği görülmüştür. Buna göre kobalt bağlı semente karbürlerin geri kazanımı için nitrik asit elektrolit içinde 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda en uygun konsantrasyonun 1 M olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçların, 1 M konsantrasyondaki nitrik asidin WC-Co'dan selektif kobalt çözümlendirmesi için en uygun reaktif olduğu ve uygun akım yoğunluğunun 10000 A/m^2 olduğunu tespit eden LATHA ve arkadaşlarının [12] elde ettiği sonuçlar ile asit türü ve konsantrasyonu açısından uyum gösterdiği, fakat optimum akım yoğunluğu açısından bir hayli farklı olduğu görülmüştür. LATHA ve arkadaşlarının tespit etmiş oldukları akım yoğunluğu değerine gerek kalmadan daha düşük akım yoğunluklarında WC-Co kesici uçların elektrolitik çözümlendirmesinin yapılabileceği tespit edilmiştir.

Şekil 7.13'de 1, 3 ve 6 M elektrolit konsantrasyonlarında 1000 ve 1200 A/m^2 akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda çözetlideki kobalt miktarları verilmiştir.

1, 3 ve 6 M'lık nitrik asitin elektrolit olarak kullanıldığı ve 1000 ile 1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda çalışılan bu deneyler sonucunda çözeltideki çözünmüş kobalt miktarı analizleri sonucunda, 1000 A/m^2 akım yoğunluğunda deney süresi sonunda, kesici ucun neredeyse yarı sürede (180 dakika) pasifleştiği 3 M'lık HNO_3 içeren elektrolitteki kobalt miktarı ile 1 M'lık elektrolitteki kobalt miktarından çok küçük bir farkla düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak pasivasyon gerçeklememesine rağmen 1 M'lık HNO_3 çözeltisinin daha elektropozitif değerler

vermiş olması ve dolayısıyla ilk 180 dakika boyunca pasivasyona daha yatkın bir eğilim göstermiş olmasıdır.



Şekil 7.13. Farklı HNO_3 konsantrasyonları ve akım yoğunluklarında çözünen kobalt miktarı (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2, Çözelti Hacmi = 450 ml, WC-Co:0.27g/cm^2)

1200 A/m^2'de gerçekleştirilen deneylerde tüm HNO_3 konsantrasyonlarında pasifleşme görülmüş ve artan konsantrasyonla pasifleşme süreleri ötelenmiştir. Meydana gelen pasivasyona bağlı olarak çözünen kobalt miktarı düşük akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deney grubuna kıyasla daha düşüktür. Kesici ucun 60 dakikadan kısa bir sürede kesin pasifleştiği 1 M'lık elektrolitte bulunan çözünmüş kobalt miktarının H_2WO_4 oluşumuna bağlı olarak yetersiz madde transferi dolayısıyla sıfıra yakın olduğu görülmekte ve 6 M konsantrasyonlu çözelti ile sistem 300 dakikadan daha kısa sürede kilitlendiği için 3 M'a kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür.



(a)



(b)

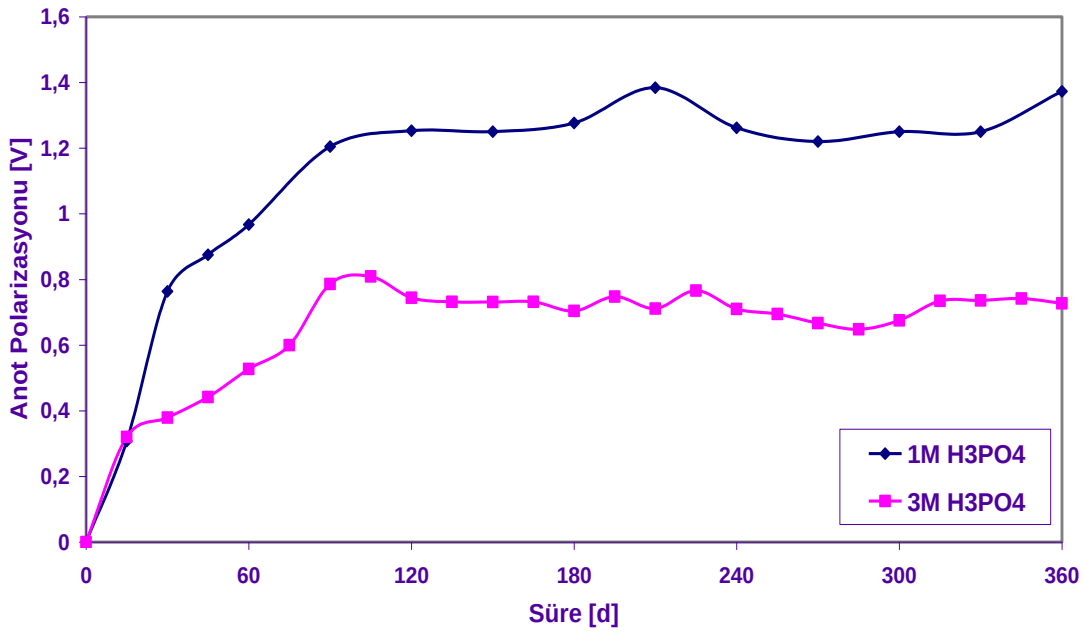
Şekil 7.14. 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda, 1 M HNO_3 çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonrası kesici ucun yüzey görünümü (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

Şekil 7.14'te 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda, elektrolit olarak 1 M konsantrasyona sahip nirtik asit kullanılarak gerçekleştirilen deney sonucunda numune yüzeyinde oluşan oksit tabakasının bir örneği görülmektedir. Görülen tabakalı yapının meydana gelme sebebinin pasif tabaka oluşması ve bunu takiben transpasif çözüme gerçekleşmesi sonucunda sistemden tekrar akım geçerek çözünmenin devam etmesi olduğu düşünülmektedir. Daha önce verilen anodik polarizasyon eğrilerindeki harmonik salınım pasif tabakanın kırılması ile kendini göstermekte ve şekilde görülen yapı oluşmaktadır. Numune yüzeyindeki bu görünüm pasifleşme sonucunda oluşan volfram oksitlerin madde transferini engelleyerek

çözünmeyi yavaşlattığı tüm deney koşullarında görülmektedir ve nitrik asidin elektrolit olarak kullanıldığı tüm deneylerde anot yüzeyinde benzer görünüm oluşmaktadır. WC-Co kesici uçlar toz malzemelerden sinterleme esaslı bir proses ile üretildiklerinden dolayı asidik çözümlendirme sonucu oluşan sarı renkteki H_2WO_4, yapısında oluşan hacimsel genleşme ve fazları bağlayıcı olarak kullanılan kobaltın çözünmesine bağlı olarak yapı bir arada kalamadığından dolayı tabakalar halinde ayrılmaktadır. Tabaka halinde ayrılma, oluşan oksit tabakanın kalınlığına, diğer bir ifade ile elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşme miktarına bağlıdır. Oluşan tabaka miktarı, yapı bünyesinde kalan çözelti (asit ve reaksiyon ürünleri) nedeniyle tartım yaparak kantitatif ölçüm yapmaya olanak sağlamadığından dolayı bu değerlendirme daha önce de belirtildiği gibi sadece görsel olarak gerçekleştirilmiştir.

7.1.4. Farklı H_3PO_4 Konsantrasyonunun ve Akım Yoğunluğunun Etkisi

Bu deney grubunda ilk olarak akım yoğunluğu (1000 A/m^2), elektrolit sıcaklığı, efektif anot yüzey alanı (1 cm^2) ve asit türü (H_3PO_4) ve işlem sıcaklığı (25˚C) sabit tutularak farklı konsantrasyonların (1 M, 3 M) pasivasyon davranışına etkileri incelenmiştir. Farklı asit konsantrasyonlarında elde edilen zamana bağlı anot polarizasyon değişimi Şekil 7.15'da görülmektedir.

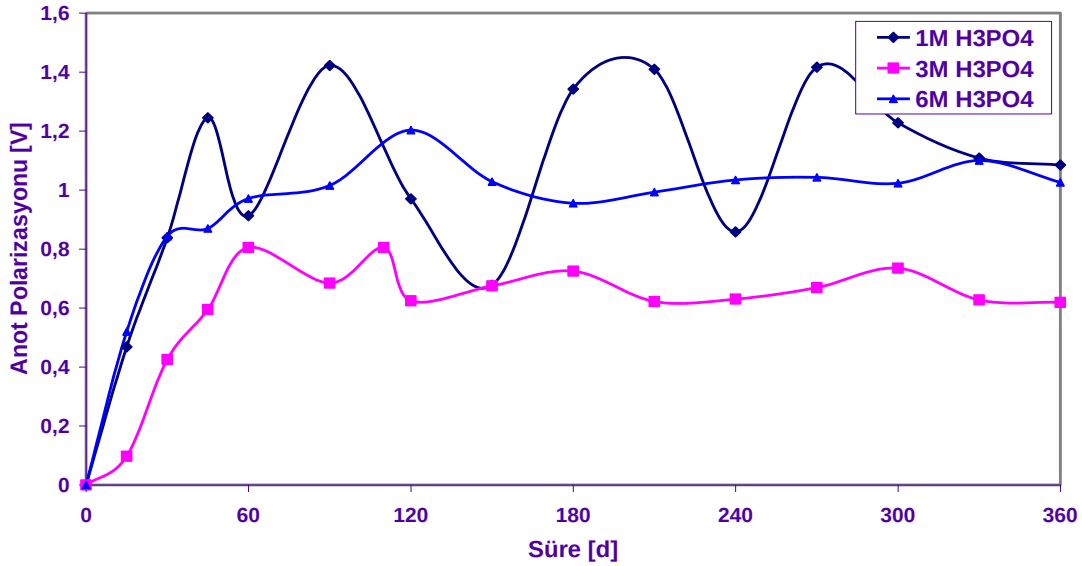


Şekil 7.15. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi
(i = 1000 A/m^2 , T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

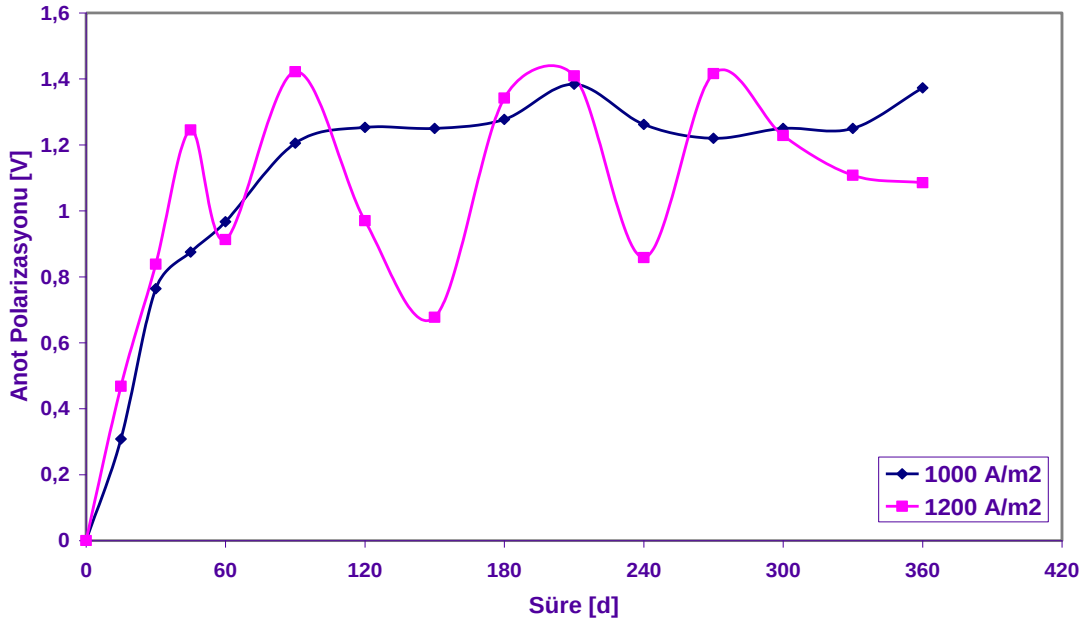
Bu grupta gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilere göre sertmetallerin elektrolitik geri kazanımında H_3PO_4 elektrolit olarak kullanıldığında 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda pasivasyon görülmemektedir. Bununla beraber düşük konsantrasyonlu elektrolitte daha yüksek anodik polarizasyon değerleri elde edilirken, bu değerlerin 3 M'lık H_3PO_4 kullanıldığında daha düşük olduğu saptanmıştır.

H_3PO_4 ile gerçekleştirilen deneylerin ikinci bölümünde, 1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda, yukarıda belirtilen koşullar değiştirilmeden 1, 3 ve 6 M'lık asitlerle çalışılmış ve bu asitler için elde edilen anodik polarizasyon değerleri Şekil 7.16'da gösterilmiştir. Buna göre semente karbürün elektrolizi enasında, 1200 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda asit konsantrasyonundan bağımsız olarak pasivasyon gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi H_3PO_4 gibi şelat yapıcı özellik gösteren asitlerle de metalik olmayan asitlerin (sitrik asit, asetik asit vb.) asidik polivolframat çözeltilerine ilavesi ile "heteropolikompleks anyonlar" elde edilmesidir. Kobalt bağlı semente volfram karbürlerin elektrolitik geri kazanımında şelat yapıcı olarak,sitrik asit, oleik asit, oksalik asit, tartarik asit, veya PO_4^{3-} anyonu içeren herhangi bir bileşiği kullanmak mümkün olmasına rağmen bahsedilen şelat yapıcılar içersinde en aktif volfram şelatlaştırıcı katyonun PO_4^{3-} olduğu bilinmektedir [3].

Farklı konsantrasyonların etkisi dikkate alındığında ise elektrolitte bulunan PO_4^{3-} miktarı arttıkça kompleks anyon oluşturma kolaylaştığından dolayı anodik polarizasyonda oluşan dalgalanmalar azalmaktadır. Aynı zamanda optimal asit konsantrasyonunun diğer asitlerin aksine 3 M olduğunu söylemek mümkündür. Ancak 1 M lık elektrolitte de düzenli çözünme görülmekte ve sadece anodik polarizasyon nispeten elektropozitif değerlere kaymaktadır (bknz Şekil 7.16).



Şekil 7.16. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonlarında WC-Co kesici uçların anodik çözümlendirilmesinde anot polarizasyonu değişimi
(i = 1200 A/m^2 , T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)



Şekil 7.17. Farklı akım yoğunluklarında 1 M H_3PO_4 çözeltisinde WC-Co kesici uçların anodik polarizasyon değişimi (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

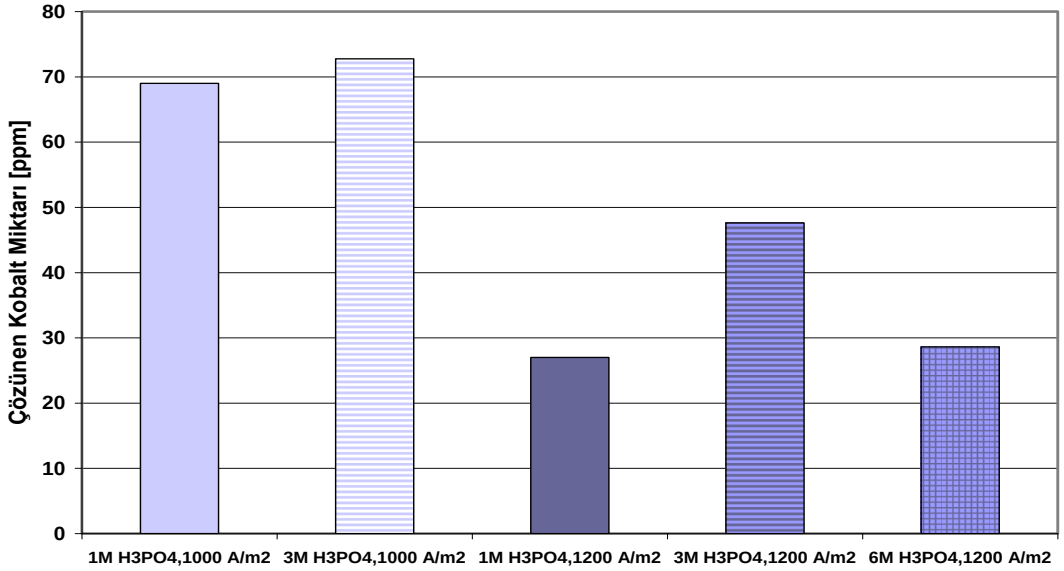
Şekil 7.17'te verilen aynı asit konsantrasyonu ve farklı akım yoğunlukları deneylerinde elde edilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde PO_4^{3-}'ın şelat yapıcı etki gösterdiği bu deneylerde sisteme uygulanan akım yoğunluğuna bağlı tipik bir değişim söz konusu değildir. Bu özellik teknolojik uygulamada prosesi hızlandırma açısından önem taşımaktadır.

H_3PO_4 ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde anodik polarizasyon değerlerinin semente karbürlerin geri kazanımı için en HCl'den sonra en uygun asidin fosforik olduğu sonucuna varan LIN ve arkadaşlarının [10] çalışmasında elde edilen değerlerden daha elektonegatif olduğu, dolayısıyla oksit tabakası oluşumuna bağlı gerçekleşen pasivasyona daha dirençli olduğu görülmüştür.

LATHA ve arkadaşları [12] çalışmalarında elektrolit olarak nitrik asit çözeltisi kullandığından fosforik asitin geri kazanımda pasivasyona etkisine dair bu çalışma ile herhangi bir kıyaslama yapılamamıştır.

Şekil 7.18'de 1, 3 ve 6 M elektrolit konsantrasyonlarında 1000 ve 1200 A/m^2 akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda çözeltideki kobalt miktarları verilmiştir.

WC-Co Kesici uçların fosforik asitte anodik çözümlendirilmesine dair anot polarizasyonu değişimi grafiklerinin de yardımıyla (bknz Şekil 7.15, Şekil 7.16, Şekil 7.17) aşağıda verilen çözünen kobalt miktarları yorumlanmıştır. Şekil 7.18'de görüldüğü gibi ppm mertebesinde, çözünen en yüksek kobalt 1000 A/m^2 akım yoğunluğunda 3 M'lık asit konsanstrasyonunda olmuştur. Bunun sebebi düşük konsantrasyonda (1 M) yüksek anodik polarizasyon değerleri elde edilmesi ve buna bağlı olarak daha fazla çözünme gerçekleşmesidir.

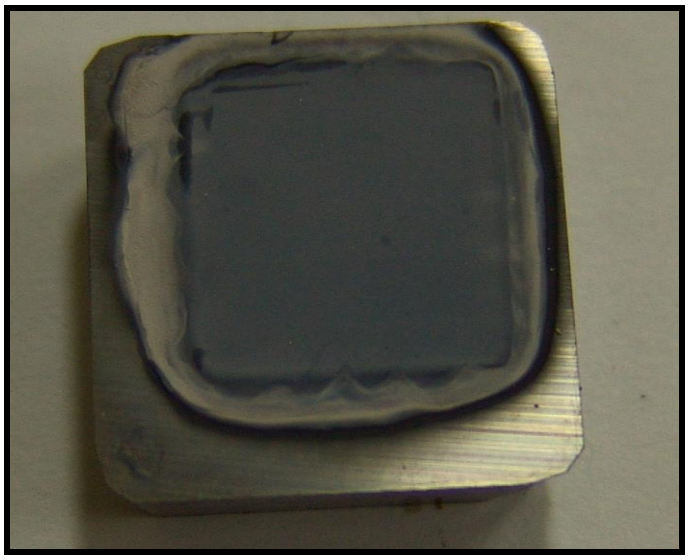


Şekil 7.18. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonları ve akım yoğunluklarında çözünen kobalt miktarı (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2, Çözelti Hacmi = 450 ml, WC-Co:0.27 g/cm^2)

Daha yüksek akım yoğunluklarında H_3PO_4'te tüm konsantrasyonlarda pasivasyon görülmezken, çözeltide bulunan ve heteropolikompleks anyon oluşturarak pasivasyonun önüne geçen PO_4^{3-} miktarının artan asit konsantrasyonu ile beraber anodik polarizasyondaki dalgalanmaların azalması sonucunda çözünen kobalt miktarının da artmış olduğu Şekil 7.18'de görülmektedir.

1200 A/m^2'de 6 M'da elde edilen anot polarizasyonu değerleri 3 M'da elde edilen değerlerden daha elektropozitif oluşuna bağlı olarak çözünen madde miktarı 6 M'da 3 M'a kıyasla daha azdır, dolayısıyla bu akım yoğunluğunda 3 M'ın Co çözümlendirilmesi açısından en uygun konsantrasyon olduğuna kanaat getirilmiştir.

Şekil 7.19'da 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda 1 M konsantrasyona sahip fosforik asit ortamında gerçekleştirilen deney sonucunda kesici uç yüzeyinde oluşan görünüm verilmiştir. Numune yüzeyinde diğer asitlerle gerçekleştirilen deneylerde elde edilen görüntüden daha az katı reaksiyon ürününe sahip olduğu ve tabakalı yapı meydana gelmediği görülmektedir. Bunun nedeni daha önce de belirtildiği gibi çözeltide bulunan ve heteropolikompleks anyon oluşturarak pasivasyonun önüne geçen PO_4^{3-} iyonlarının volfram oksit türlerinin oluşmasını engellemesi ve anotta pasivasyon meydana gelmeksizin reaksiyonun devam etmesidir. Bu görünüm çalışılan tüm fosforik asit konsantrasyonlarında ve her iki akım yoğunluğunda da (1000-1200 A/m^2) görülmüştür.



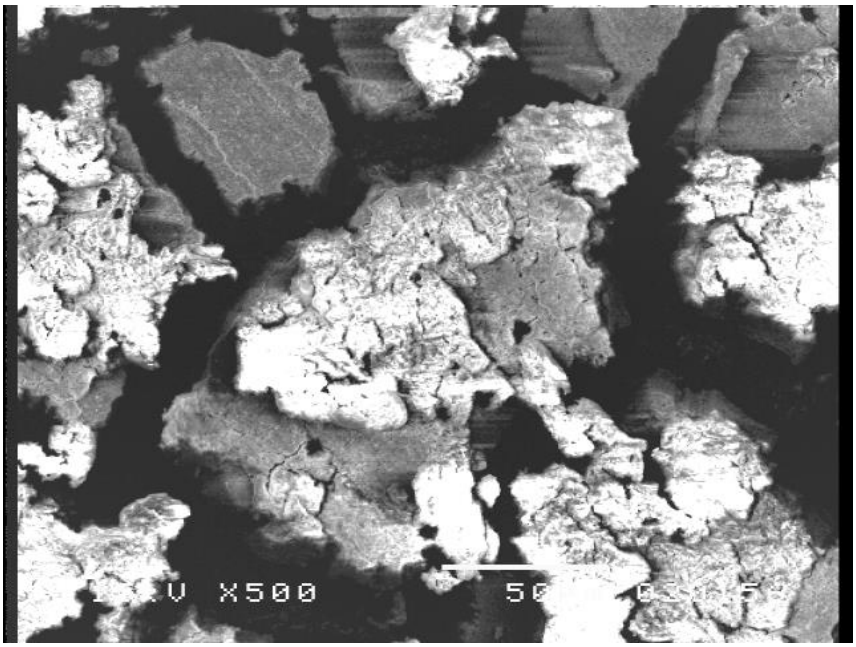
Şekil 7.19. 1000 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda, 1 M H_3PO_4 çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonrası kesici ucun yüzey görünümü (T = 25^{o}C, a = 1 cm^2)

Semente karbürün yüzeyinde hakim olan mavi rengin W_2O_5 şeklinde gösterilen volfram pentaoksite ait olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber 1 cm^2'lik yüzey alan oluşturmak amacıyal kesici uç yüzeyine yapıştırılan koruyu bandın altında kalan bölgede beyaz renkli bir yapı oluştuğu görülmüştür ve bu yapının volframın beyaz renge sahip oksitlerinden $WO_3.3H_2O$ şeklinde gösterilen trihidratlı volfram trioksit olduğu sonucuna varılmıştır. Koruyucu bant altında kalan bu bölgedeki bu renk farkının sebebinin kesici uçun bu bölgesinde fosforik asitle tam bir temas sağlanamaması olduğu düşünülmektedir.

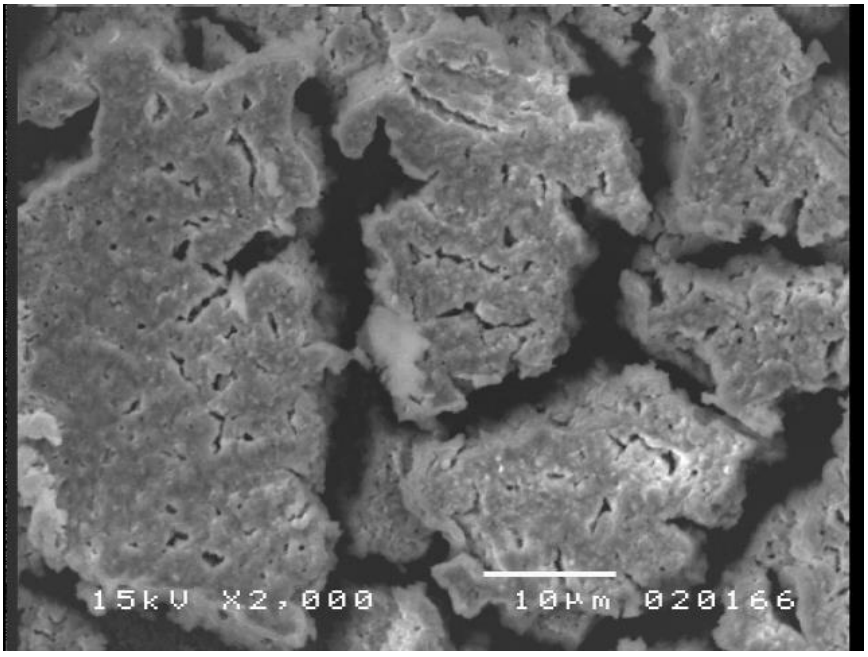
7.1.5. Farklı Potansiyel Değerlerinde Akım Yoğunluğunun Değişimi

Çevrimsel Voltametri yöntemi bir oksidasyon veya redüksiyon reaksiyonunda meydana gelen elektron transferlerini takip eden elektroanalitik bir yöntemdir. Deneyin belirli bir potasiyel değerinde başlatılması ve potasiyelin belirli bir aralıkta değişimi ile beraber redox reaksiyonunun meydana geleceği noktayı belirlemede yardımcı olur. Reaksiyon meydana gelirken, elektron transferi sonucunda belirli bir akım meydana geleceğinden, çevrimsel voltametri yöntemi ile bir elektroliz hücresindeki akım değişimi potansiyelin bir fonksiyonu olarak elde edilebilir. Başka bir deyişle bu yöntemde belirli bir başlangıç potansiyelinden çıkarak çözeltideki elektrodların potansiyelleri lineer olarak arttırılarak istenen sayıda çevrimde akım değişimi eğrileri elde edilebilir [26]. Çevrimsel voltametri yöntemi normalde reaksiyon mekanizmalarının analiz edilmesi için kullanılırken, bu çalışmada çok bileşenli bir sistem söz konusu olduğundan eğrilerin değerlendirilmesi efektif olarak yapılamayacağından yalnızca en uygun reaktifin seçilmesi için kullanılmıştır.

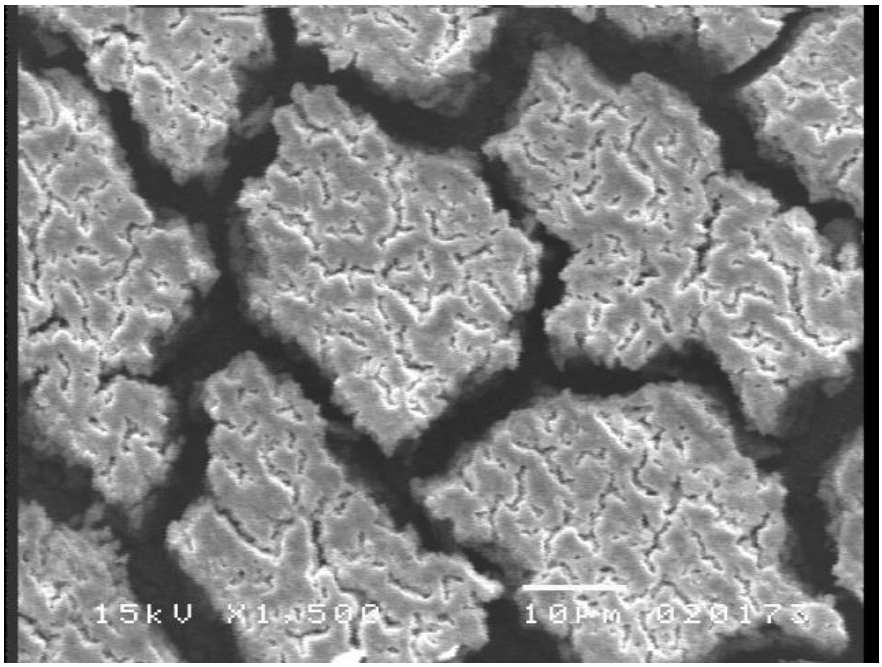
Sırası ile 1M'lık HCl, HNO_3, H_3PO_4, %75 H_3PO_4+%25 HNO_3, %75 H_3PO_4+%25 HCl, sitrik ve oksalik asit katkılı HNO_3 ile daha önce belirtilen koşullarda 3 elektrodlu elektoliz hücresinde Gamry Insturments , PSE2000 model potensiostat ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen numunelerin yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 7.20-Şekil 7.26 arasında verilmiştir.



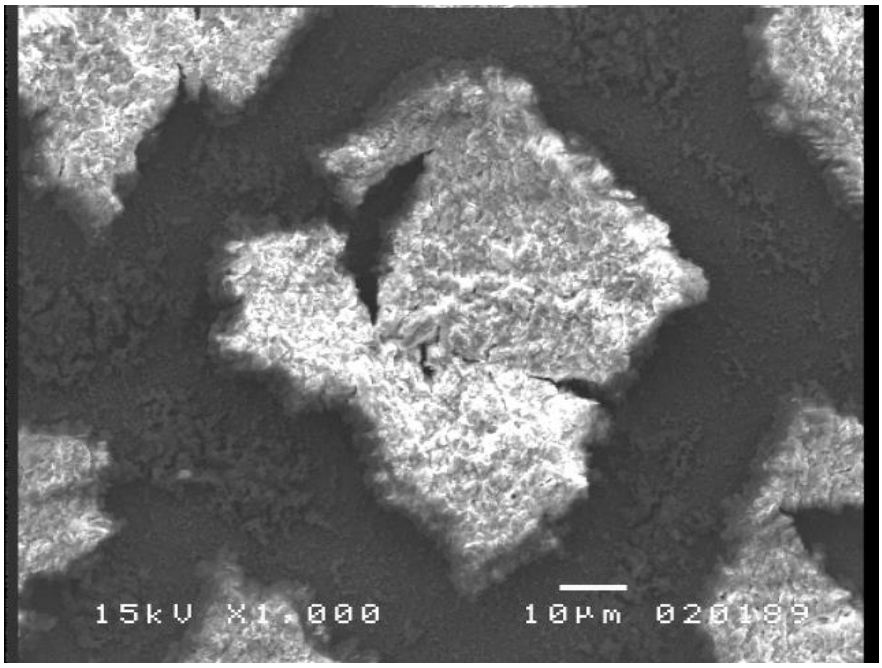
Şekil 7.20. HCl ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı



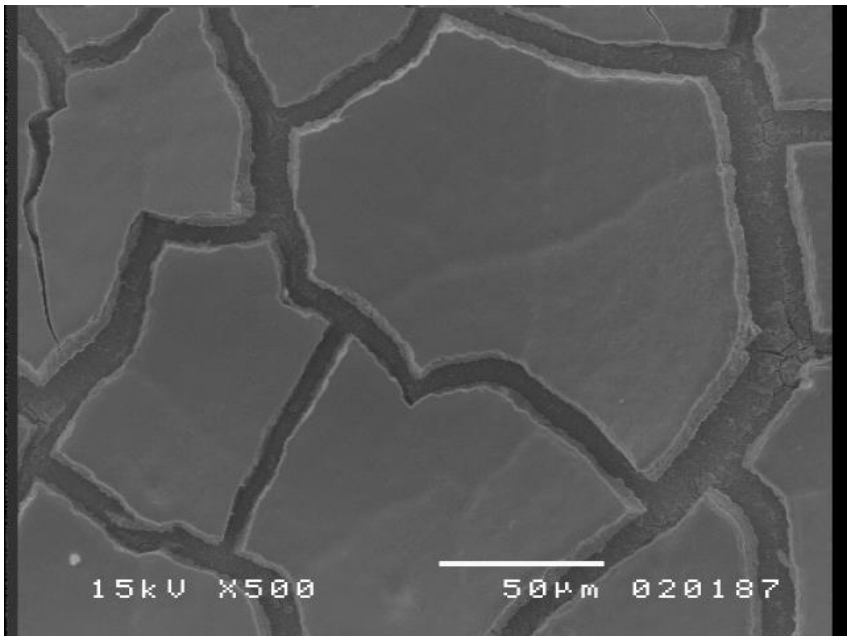
Şekil 7.21. HNO_3 ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı



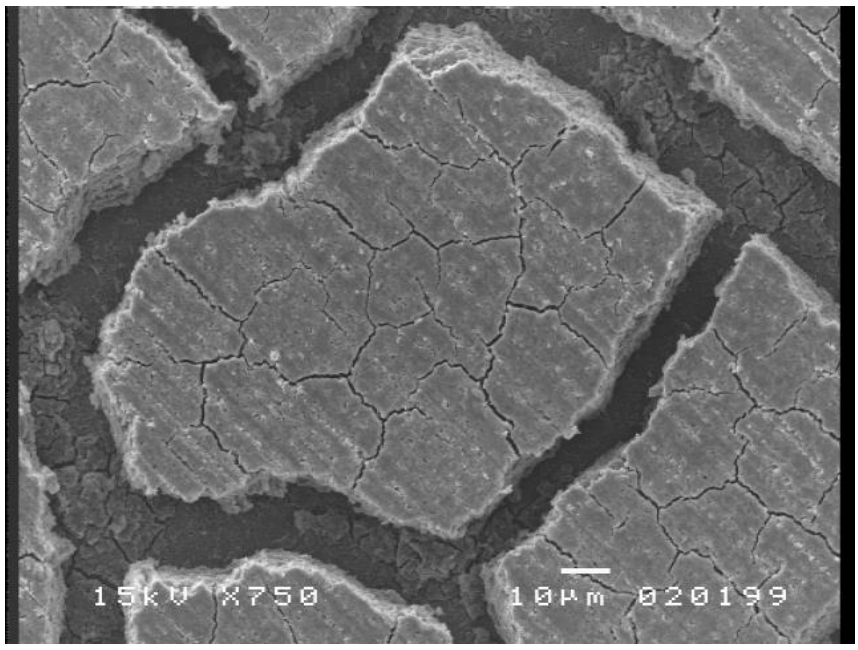
Şekil 7.22. H_3PO_4 ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı



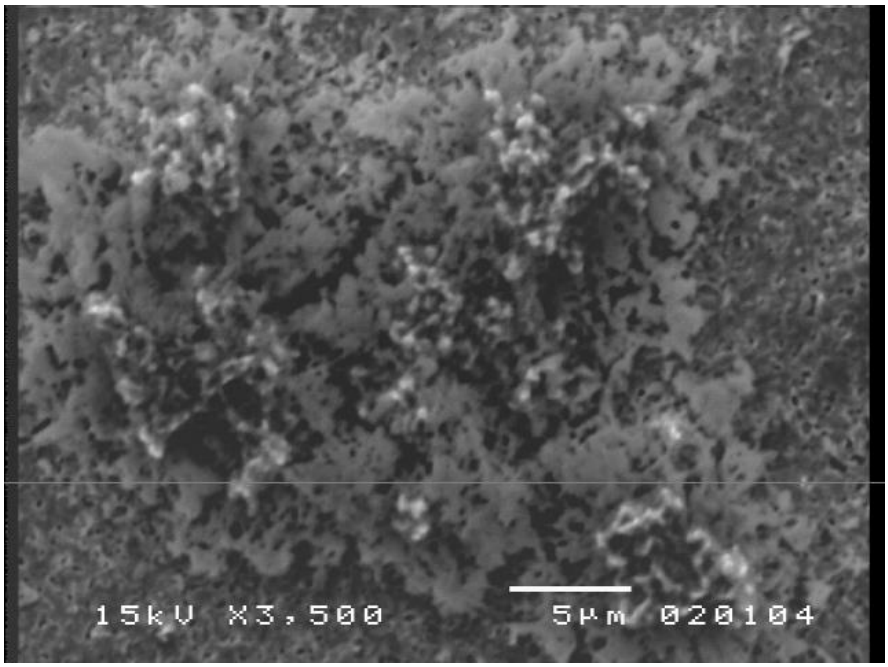
Şekil 7.23. H_3PO_4+HNO_3 ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı



Şekil 7.24. H_3PO_4+HCl ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı



Şekil 7.25. HNO_3+sitrik asit HCl ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı



Şekil 7.26. HNO_3+ oksalik asit ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen numuneye ait yüzeyin SEM mikrografı

KAYNAKLAR

[1] **Lassner, E. and Schubert, W.D.**, 1999. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Kluwer Academic/Plenium Publishers, New York.

[2] **Habashi, F.**, 1989., Handbook of Extractive Metallurgy Volume III, Wiley-WHC, New York.

[3] **Gürmen, S.**, 1998. Şelat yapıcı katkılı asidik liç yoluyla şelit konsantrelerinden volfram tozu üretimi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[4] **Timur, S.**, 1989. Uludağ şelit konsantrelerinin şelat yapıcı katkılı hidroklorik asit liçi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] **Canaran, M.**, 2002. Mekanik alaşımlamanın volfram ağır alaşımlarının yüksek sıcaklık sinterleme davranışlarına olan etkilerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] **Gül, S.**, 1996. Asidik Çözeltilerden saf volframoksit üretimi, , *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] **Cura, M.E.**, 2002. Sıcak preslenmiş WC-Co/B_4C kompozitlerinin mekanik, manyetik ve mikroyapısal incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8] **Brooks, K.J.**, 1998. Hardmetals and Other Hard Materials, International Carbide Data, Hertfordshire, U.K.

[9] **Upadhyaya, G.S.**, 1998. Cemented Tungsten Carbides, Production, Properties, and Testing, Noyes Publications, Westwood, New Jersey.

[10] **Lin, J., Lin, J.Y. and Lee**, **S.**,1995. Process for recovering tungsten carbide from cemented tungsten carbides by selective electrolysis, *United States Patent,* No 5384016 dated 24.1.1995.

[11] **Lin, J., Lin, J.Y. and Jou, S.,** 1996. Selective Dissolution of the cobalt binder from scraps cemented tungsten carbides in acids containing additives, *Hydrometallurgy*, **43,** 47-61.

[12] **Latha, T.M. and Venkatachalam**, S., 1989. Electolytic recovery of tungsten and cobalt from tungsten carbide scrap, *Hydrometallurgy*, **22**, 353-361.

[13] **Pierson, H.O.**, 1996. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Noyes Publications, Westwood, New Jersey.

[14] **Sampath, A. and Sudarshan, T.S.**, 2002. Recycling of WC-Co from scrap materials, *Powder Metallurgy*, **45**, 21-24.

[15] **Human, A.M. and Exner, H.E.**, 1996. Electochemical behaviour of tungsten carbide hardmetals, *Materials Science and Engineering*, **209**, 180-191.

[16] **Edtmaier, C., Schiesser, R., Meissl, C., Schubert W.D., Bock, A., Schoen, A. and Zeiler, B.**, 2004. Selective removal of the cobalt binder in WC-Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching, *Hydrometallurgy*, Article in Press.

[17] **Scholl, H., Hofman, B., Kupis, J. and Polanzki, K.**, 1993. Anodic dissolution of cemented carbides of the type [(WC, M); M = Co, Ni or Fe] in sulphuric acid solution. *Electrochimica Acta*, **39**, 115-117.

[18] **Marshakov, I.K.**, 2001. Anodic dissolution and selective corrosion of alloys, *Protection of Metals*, **38**, 118-123.

[19] **Malyshev, V.V. and Butov, S.A:**, 2002. Separation of cobalt and tungsten carbide by anodic dissolution of hard alloys in phosphoric acid solutions, *Applied Electrochemistry and Corrosion Protection of Metals*, **76**, 383-386.

[20] **Human, A.M., Roebuck, B. and Exner H.E.**, 1997. Electrochemical polarisation and corrosion behaviour of cobalt and Co(W,C) alloys in 1 N sulphuric acid, *Materials Science and Engineering*, **241**, 202-210.

[21] **Schnayder, B., Stössel-Sittig, C., Kötz, R. and Eichenberger, N.**, 2004. Investigation of the electrochemical behaviour of WC-Co hardmetal with electrochemical and surface analytical methods, *Surface Science*, 566-568, 1240-1245.

[22] **Andersson, K.M. and Bergström, L.**, 2000. Oxidation and dissolution of tungsten carbide powder in water, *International Journal of Refractory Metals& Hard Materials*,**18**, 121-129.

[23] **Bozzini, B., Gaudenzi, G. and Mele, C.,** 2003. Electrochemical oxidation of WC in acidic sulphate solution, *Corrosion Science,***46,** 453-469.

[24] **Gürmen, S., Timur, S. and Arslan, C.,** 1998. Acidic leaching of scheelite concentrate and production of hetero-poly-tungstate salt, *Hydrometallurgy*,**51**, 227-238.

[25] **Pourbaix, M.,** 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press Ltd., Texas.

[26] **Gosser, D.**, 1993. Cyclic Voltammetry, Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms, VCH Publishers Inc.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Ankara'da doğan Nur KARAYAZGAN, Koç Lisesi'nden mezun olduktan sonra 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başlamış ve 2002 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Ana Bilimdalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programında yüksek lisans eğitimine başlayan Nur KARAYAZGAN ileri derecede İngilizce ve orta derecede Fransızca bilmektedir.