



**T.C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRO ÇÖZÜNDÜRME-BİRİKTİRME İLE ELMAS
TESTERE HURDA SOKETLERİNDEN METAL TOZ ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Onur KARASUNGUR
(20169210003)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU**

**SIVAS
Nisan, 2019**

Onur KARASUNGUR'un hazırladığı ve “**ELEKTRO ÇÖZÜNDÜRME-BİRİKTİRME İLE ELMAS TESTERE HURDA SOKETLERİNDEN METAL TOZ ÜRETİMİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **METELURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Doç. Dr. L. Cenk KUMRUOĞLU**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr. Öğr. Üyesi Güven YARKADAŞ**

Mersin Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞİR**

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



*Bu tez, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Tarafından
116M406 nolu proje kapsamında tarafından desteklenmiştir*



Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Onur KARASUNGUR, 2019

Cumhuriyet üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğini,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yağmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

01/04/2019

Onur KARASUNGUR

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda bana rehberlik eden, bilgi ve deneyimlerinden sürekli olarak yararlandığım ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU 'na ve danışman yardımcım Sayın Prof. Dr. Mehmet Kul 'a,

Eğitimim süresince bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Ar. Gör. Kürşad Oğuz OSKAY 'a, Sayın Dr. Ar. Gör. Kerim Emre ÖKSÜZ 'e, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümün 'deki saygı değer hocalarıma,

Yüksek lisans tez hazırlama döneminde desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Malzeme Mühendisi Selim KORKMAZ, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Yusuf Alper AKINALP, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Nida KURT'a,

Hayatım boyunca her zorluklarda yanımda olan, hayatım boyunca örnek aldığım, babam ve annem; Abidin ve Zamiret KARASUNGUR'a, hayat arkadaşım ve her zaman varlığını hissettiğim Çilem KAYA 'ya sonsuz teşekkürler.

ÖZET

ELEKTRO ÇÖZÜNDÜRME-BİRİKTİRME İLE ELMAS TESTERE HURDA SOKETLERİNDEN METAL TOZ ÜRETİMİ

Onur KARASUNGUR

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU

2019, 71+xvi sayfa

Elmas testere, taş ocaklarından çıkan doğal taşların (mermer, granit, andezit, bazalt ve benzeri) yanı sıra, beton/asfalt, ateş tuğlası, bims, fiber cement gibi pek çok malzemenin kesiminde kullanılan malzemelere verilen genel addır. Elmas testere soket adı verilen kesici uçların dairesel bir çelik gövdeye kaynatılması ile elde edilir. Soketler bir takım metal tozlarının ve sanayi elmaslarının karışımı olup, yüksek ısı ve basınca tabi tutularak (sinterlenerek) elde edilir. Elmas testerelerin kullanımı sırasında soketler aşınmakta ve kırılmaktadır, işlevini yitiren soketler (üretim sırasında hasarlı çıkanlar, çalışma boyundan daha kısa duruma gelen soketler) herhangi bir işleme yeniden kullanılabilir duruma dönüştürülmemektedir. Ancak soketlerin bünyesinde barındırdığı elmasın ve değerli metallerin geri kazanılması, hem maliyet düşürülmesi hem de doğal kaynaklardaki azalmalardan etkilenmeyi daha aza indirmek açısından önemlidir. Bu nedenle tez çalışmasının amacı, elmas testerelerin kullanımından sonra veya soketlerin imalatı sırasında hurdaya çıkmış olan soketlerden metal tozlarının ve sanayi elmaslarının elektrometalurjik yöntemlerle geri kazanımını araştırmaktır.

Soketlerin kaynatıldığı çelik diskin (gövdenin) standart çapları 18 santimetreden 200 santimetreye kadar değişmektedir. Dolayısıyla soketlerin boyutları da kullanılan diskin boyutlarına göre değişmektedir. Ancak disk ve soket boyutları her ne olursa olsun genel olarak soket yüksekliğinin %80'i kullanılabilir geriye kalan %20'lik kısmı kesme işlemini yapamıyor. Bu durumda her elmas testere üzerindeki soketlerin yaklaşık %20'lik kısmı hurdaya çıkmaktadır. Hurda soketler içerisinde kalan sanayi

elmaslarının ve değerli metallerin geri kazanımı tez çalışması olarak seçilmiştir. Literatürde verilen güçlü asitlerin ve çöktürme kimyasallarının kullanıldığı hidrometalurjik uygulamalara alternatif olabilecek elektrometalurjik yöntemlerle hurda testere soketlerinden elmas geri kazanımı ve değerli metal tozu üretimi amaçlanmaktadır. Tezin sonucunda, doğal kaynakların daha verimli kullanılmasının yanında atıkların bertarafı ve azaltılmasının getirdiği maliyeti azaltmaya yönelik proses geliştirileceği gibi konu ile ilgili literatürdeki boşluğu doldurmaya yönelik sonuçların üretilmesiyle de özgün katkılar sağlanacaktır.

Hurda elmas testere soketlerinden elmas ve değerli metal tozunun yeniden kullanılabilir şekilde elde edilmesi çalışmalarında elektrometalurjik metotlardan elektrolitik çözündürme-biriktirme yöntemi kullanılacaktır. Bu çalışmalarda hurda soket (elektroliz hücresinde anot) ve paslanmaz çelik bir plaka (katot) elektriksel iletkenliği yüksek bir elektrolit içerisine daldırılacaktır. Hücreye soket yapısındaki metallerin ayrışma gerilimlerinin (parçalanma voltajı) üzerinde potansiyeller uygulayarak anot olarak bağlanan hurda soketteki metallerin çözünmesi, katotta toplanmaları ve bu sırada elektrolizden etkilenmeyen elmasların hücrenin tabanında toplanması sağlanacaktır. Düşük metal konsantrasyonuna sahip elektrolitlerde yüksek akım yoğunluğu ile elektroliz yapıldığında metaller toz formunda çökelmektedir. Toz formundaki metaller toz metalurjisi alanında kullanım için uygundur. Başka bir ifadeyle $\sim 10 \text{ A/dm}^2$ veya daha yüksek akım yoğunlukları üzerinde elektrolitteki metal iyonları toz boyutunda ($\sim 50 \mu\text{m}$) katotta biriktirilecektir. Kullanılan elektrolite bağlı olarak katot üzerinde biriken metal, kurum gibi, toz boyutunda olmaktadır. Bu metal tozlarının morfolojisi ve özellikleri aşırı voltaj, akım yoğunluğu, elektrolitin sıcaklığı gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla metal tozlarının morfolojisi ve görünür yoğunluğunun akım yoğunluğundan, elektrolitin karıştırma hızından, elektrolit kompozisyonundan ve sıcaklığından nasıl etkilendiği de araştırılacaktır.

Anahtar Kelimeler; Hurda elmas testere soketi, elektro çözündürme-biriktirme, elmas geri kazanımı, toz metal üretimi, bakır tozu

ABSTRACT

Powder metal extraction and recovery from diamond scrapped sawblades by electro dissolution-deposition

Onur KARASUNGUR

Master Thesis

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Advisor: Doç. Dr. Levent Cenk KUMRUOĞLU

2019, 71+xvi pages

Diamond saw, is a generic term of the materials used to cut several kinds of materials such as natural stones (marble, granite, andesite, basalt and etc.) that extracted from mine and concrete/asphalt, fired brick, bims, fibre cement. Diamond saw is manufactured by welding cutting tools known as socket to the outside of the circular steel body. The sockets, which mix of certain type of metal powders and industrial diamonds, are produced by sintering under high temperature and pressure. During the cutting operation, diamond saws are worn out and fractured. The sockets, which are lost of its function, (Sockets has Production Defects, Inadequate Size) cannot be reused by any recycling process. On the other hand, recovery of diamonds and valuable metals that is originated from sockets is important because of reducing the production cost and to minimise the effects of decreasing on natural sources. For this reason the aim of the dissertation study is to investigate the recovery of industrial diamonds and metal powders from scrap sockets that used as diamond saw or sockets that have production defect by electrometallurgy methods.

The standard diameters of the steel discs that is the sockets welded on it are vary from 18 cm to 200 cm. Therefore the dimensions of sockets may vary according to steel discs size. Regardless of the dimensions of the disc and socket, generally only 80% height of sockets can be used and remaining part (20%) of socket cannot be used during cutting operation. In this case, 20% volume of the sockets on each diamond saw is described as scrap. The recovery of industrial diamonds that existing inside of

sockets and recoveries of valuable metals are selected as dissertation study. As an alternative to hydrometallurgical applications that use strong acids in combination with precipitating chemicals that refereed literature, aim to fabricate valuable metal powder and diamond recovery from scrap saw sockets by electrometallurgical methods. At the end of this dissertation, besides using natural resources productively and reducing the cost which is caused because of reducing and putting the waste products aside, a new process will be developed and this will give an original contribution to the results occurred by filling the gap in the literature.

Through methods based on electrometallurgy, electrolytic dissolution-deposition method will be used for the studies on reuse of recovered diamonds from scrap sockets and precious metal powders. In these studies, scrap socket (as an anode in electrolysis cell) and copper or stainless steel plate (cathode) will be immersed in electrolyte that has high electrical conductivity. The over potential (decomposition voltage) will be applied to the scrap sockets that biased as anode in electrolysis cell in order to collect diamonds in the bottom of the cell that will be unaffected by electrolysis and metals dissolved from anode will be deposited on the cathode. In the electrolytes that have low metal concentration, by applying high current densities during electrolysis-dissolved products from the anode may be precipitate as metal powder. Metals in powder form are appropriate for use in the field of powder metallurgy. In other words, for the 10 A/dm^2 or higher current densities, metal ions in the electrolyte will be deposited on the cathode in the powder ($\sim 50 \text{ }\mu\text{m}$) form. The metal deposited on the cathode, depending on the electrolyte used, may be shaped in the powder form like soot. This morphology of the metal powder and its features varies depending on such parameters as the temperature of the electrolyte, over-voltage and current density. Therefore, the effect of electrolyte composition, current density and temperature on the morphology of metal powder and apparent density will also be investigated.

Key words: Scrapped sawblades, electro dissolution-deposition, diamond recovery, powder metal extraction, copper powder

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vivii
ABSTRACT	ixx
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xv
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. DOĞAL TAŞ (MERMER) KESME YÖNTEMLERİ.....	2
2.1 Elmaslı Tel Kesim Yöntemi.....	2
2.2 Katrak Lama Kesim Yöntemi	3
2.3 Dairesel Testere Kesim Yöntemi	4
3. ELMAS TAKVİYELİ KESİCİ UÇLARIN DİZAYNI VE BİLEŞİMİ.....	7
3.1 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Tasarımı ve Bileşimi	7
3.2 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Matris Seçimi.....	8
3.2.1 Bakır matrisli elmas takviyeli kesici uçlar	9
3.2.1.1 Bakırın genel özellikleri.....	9
3.2.1.2 Matriste bakır kullanımı.....	11
3.3 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Elmas Seçimi	11
3.3.1 Elmas takviyeli kesici uçların elmas tipi	13
3.3.2 Elmas takviyeli kesici uçların elmas tane boyutu.....	14
3.3.3 Elmas takviyeli kesici uçların elmas öz kütlesi.....	15
4. ELMAS TAKVİYELİ KESİCİ UÇLARIN ÜRETİMİ	16
4.1 Metal Matris Toz Karışımının Hazırlanması	16
4.1.1 Metal tozları granülasyon (tanecik) haline getirme	17
4.2 Matris- Elmas Karışımının Hazırlanması	18
4.3 Matris Tozlarını Soğuk Presleme İşlemi	18
4.4 Matris Tozlarını Sıcak Presleme İşlemi.....	19
4.4.1 Sinterleme işlemi	21
4.5 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Çapakların Temizlenmesi.....	21
4.6 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Kalite Kontrolü	22
4.7 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Lehimleme / Lazer Kaynağı	22

4.8 Çelik Testerenin Balans Alma İşlemi	22
5. TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	23
5.1 Mekanik Üretim İle Toz Üretimi	23
5.2 Kimyasal Üretim Yöntemleri.....	23
5.3 Atomizasyon Yöntemleri.....	24
5.4 Buharlaştırma Teknikleri	24
5.5 Elektrolitik Yöntemle Toz Üretimi	24
5.5.1 Elektrolitik yönteminde madde transferi	25
6. LİTERATÜR TARAMASI.....	27
6.1 Elektroliz Yöntemi ile Toz Metal Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar ...	27
6.2 Hurda Elmas Testere Soketlerinden Elmas Geri Kazanımı Üzerine Yapılan Hidrometalurjik Çalışmalar	29
7.MALZEME VE YÖNTEM	30
7.1 Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	30
7.2 Yöntem	36
8.DENEYSSEL ÇALIŞMALAR	39
8.1 Bakır Esaslı Soketlerin Analizleri	39
8.2 Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine Etkisi ..	41
8.3 Elektrolit Cu^{+2} Derişiminin Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine Etkisi.....	47
8.4 Elektrolitin Asitlik Derecesinin Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine Etkisi.....	51
8.5 Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine Etkisi. 55	
8.6 Karıştırma Hızının Sulu Elektrolitte Çözünme-Biriktirme Prosesine Etkisi.....	59
9.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
9.1. Öneriler	66
10. KAYNAKLAR.....	67

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Elmas tel kesme yönteminin şematik görünümü[6].	3
Şekil 2.2 Elmaslı katraç lama soketi	4
Şekil 2.3 Çift ayaklı dairesel testereli blok kesim makinesi	5
Şekil 2.4 (a)İşlenmiş testere, (b)elmas uçları çıkarılmış testere, (c)elmas uçların genel görünüşü, (d)elmas ucun yakından görünüşü [15]	6
Şekil 3.1 Endüstride yaygın olarak kullanılan soket çeşitleri	7
Şekil 3.2 Bakırın kristal yapısı (yüzey merkezli kübik)[21].	9
Şekil 3.3 Doğal elmas; (a) çok tabakalı yüzey ve (b) oval biçimli yüzey	12
Şekil 3.4 (a) Co ve (b) Ni esaslı elmas tanecığı	13
Şekil 3.5 Çeşitli sentetik elmas taneciklerinin şematik ve matematiksel gösterimi	14
Şekil 4.1 Granülasyon yapılmış matris tozu.	18
Şekil 4.2 Serbest haldeki ve (a) soğuk preslenmiş (b) toz karışımlarının grafit kalıba yerleşimi.	19
Şekil 4.3 Sıcak presleme işleminin şematik görünümü.	20
Şekil 4.4 Sıcak presleme prosesinde ısıtma teknikleri.	21
Şekil 5.1 Çift tabaka yapısı [51].	26
Şekil 7.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan soket ve 316L paslanmaz çelik	31
Şekil 7.2 Deneysel çalışmaların yapılışı	32
Şekil 7.3 XRF cihazı.	33
Şekil 7.4 Bakır sülfat elektrolitin fotoğrafı	34
Şekil 7.5 Programlanabilir güç kaynağı.	35
Şekil 7.6 Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı	35
Şekil 7.7 Mira3XMU-Tescan taramalı elektron mikroskobu.	36
Şekil 7.8 Bakır-bakır sülfat çözeltisi için basit elektro çözündürme-biriktirme diyagramı.	37
Şekil 8.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı soketin optik mikroskop fotoğrafları.	40
Şekil 8.2 Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı soketin SEM (EDS-Map) analizi sonuçları.	41
Şekil 8.3 Akım yoğunluğunun (a)anodik ve katodik verime etkisi, (b)sokette azalmaya etkisi, (c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, (d)elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.	44
Şekil 8.4 1-7 A/dm ² akım yoğunluğunda yapılan çalışmalarda deney sonrası a)katottun fotoğrafı (b)anodun fotoğrafı, (c)10-20 A/dm ² akım yoğunluğunda yapılan çalışmalarda deney sonrası (c) katodun resmi (d)anodun fotoğrafı	45
Şekil 8.5 Farklı akım yoğunluklarında üretilen bakır tozlarına ait farklı büyütme SEM görüntüleri	46
Şekil 8.6 Elektrolit bakır derişiminin (a)anodik ve katodik verime etkisi, (b)sokette azalmaya etkisi, (c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, (d)elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.	50
Şekil 8.7 Elektrolit bakır derişimi değişiminin toz morfolojisine etkisini gösteren bakır tozlarına ait farklı büyütme SEM görüntüleri.	50

Şekil 8.8 Sülfürik asit derişiminin (a)anodik ve katodik verime etkisi, (b)soketteki azalmaya etkisi, (c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi,(d)elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.	53
Şekil 8.9 Sülfürik asit derişiminin tane boyutuna etkisi gösteren bakır tozlarına ait farklı büyötmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.	54
Şekil 8.10 Sıcaklığın (a)anodik ve katodik verime (b)soketteki çözünme miktarına ve katotta toplanan toz miktarına, (c)elektrolitteki bakır derişimine etkisi	56
Şekil 8.11 25 °C'de yapılan deney sonrası (a)katodun fotoğrafı (b)anodun fotoğrafı, 40-50-60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılan deney sonrası (c)katodun fotoğrafı, (d)anodun fotoğrafı.	58
Şekil 8.12 Sıcaklığın toz morfolojisine etkisi gösteren bakır tozlarına ait farklı büyötmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.	59
Şekil 8.13 Karıştırma hızının (a)anodik ve katodik verime etkisi, (b)sokette azalmaya ve toplanan toza etkisi, (c)yüzey alanı ve toz boyutuna etkisi (d)elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.....	62
Şekil 8.14 Karıştırma hızının mikroyapı ve tane yapısına etkisini gösteren bakır tozlarına ait farklı büyötmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.	63

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1 Bakırın özellikleri [24].	10
Tablo 3.2 Aşınan socketin 1 cm ² alanındaki yüzeye çıkmış elmasların toplam sayısı	15
Tablo 4.1 Toz metalurjisi yöntemi ile elmaslı takımların üretim akış diyagramı[18].	16
Tablo 7.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve markaları.....	34
Tablo 8.1 Hurda bakır socket olarak nitelendirilen socketlerin ağırlıkça % kimyasal..	39
analizi.	39
Tablo 8.2 Akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine .	42
etkisi.	42
Tablo 8.3 Elektrolit bakır derişiminin etkisinin incelendiği deney verilerinin.....	47
listelenmesi.....	47
Tablo 8.4 Sülfürik asit derişiminin elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi.	51
Tablo 8.5 Elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi. ...	55
Tablo 8.6 Karıştırma hızının katodik-anodik verime, çözünen socket miktarına ve biriken toz miktarına, tane boyutuna ve elektrolitteki bakır derişimine etkileri.	60

KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
B₄C	Bor Karbür
CBN	Kübik Bor Nitrür
Co	Kobalt
CO	Karbonmonoksit
CO₂	Karbondioksit
Cr₃C₂	Krom Karbür
Cu	Bakır
CuSO₄	Bakır Sülfat
dk	Dakika
dm²	Desimetrekare
dv	Devir
H	Hidrojen
g	Gram
H₂SO₄	Sülfürik Asit
L	Litre
M	Molar
m³	Metre Küp
ml	Mililitre
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
MPa	Megapaskal
NH₄Cl	Amonyum Klorür
Ni	Nikel
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
V	Volt
XRF	X ışını floresans

1.GİRİŞ

Türkiye'nin, dünyanın en zengin mermer yatağı olarak bilenen ve 5,1 milyar m³ (13,9 milyar ton) muhtemel doğal taş rezervine sahip olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye, dünya doğal taş rezervinin % 33'üne sahiptir. Türkiye' de yıllık doğal taş üretimi 11,5 milyon ton civarında olup işleme tesislerinin toplam plaka üretim kapasitesi 6,5 milyon m² civarındadır [1].

Tüm doğal taşların ham olarak ocaktan çıkartılmasında ve plaka olarak işlenmesinde elmaslı kesici testereler kullanılmaktadır. Kesilecek doğal taşın sertliğine göre farklı özellik ve şekillerde üretilen soketler, çelik disk etrafına gümüş alaşımıyla sert lehimleme şeklinde birleştirilir. Elmas kesici soketlerin imalatı büyük oranda Türkiye' de üretilmektedir. Üreticiler kendi ürünlerini geliştirerek, plaka üreticilerine hizmet vermektedir. Bu kesicilerin ömürleri kestikleri metre cinsiyle ölçülür ve ortalama 400 - 800 metre kesme ömrüne sahiptir.

Soketlerin kesim ömrünün tamamlanması soketin aşınarak belirli bir boyuta inmesi anlamına gelmektedir. Bu boyut ise orijinal boyutun %5-10'u kadardır. Ömrü biten testereler soket üreticileri tarafından fabrikadan ya da ocaktan toplanır. Toplanan bu testereler üzerinde kalan boyutu küçülmüş soketler kopartılır, testerelerin yüzeyi tıraşlanıp önceki soket bağlantı kalıntıları temizlendikten sonra, temizlenmiş testere yüzeyine yeni soketler sert lehimlemeyle takılıp, yeniden kullanıcılara gönderilir. Bunun nedeni soketlerin lehimlendiği çelik testerelerin ithal ve pahalı olmasıdır. Bir çelik testere üzerinden soketlerin sökölüp ve yeni soketlerin testere üzerine lehimleme işlemi 3-4 kere yapılmaktadır. Testere üreticileri çelik testere üzerinden sökülen ömrü tükenmiş soketleri biriktirmekte ve atık olarak saklamaktadır.

Soket üretiminde kullanılan sentetik elmas oranı, büyüklükleri ve metal tozların oranı firmadan firmaya ve firmaların kullanacağı doğal taşa göre değişmektedir. Tozların karışım oranları ve üretim formülleri her firmanın kendi sırrıdır. %1-3 oranındaki sentetik elması tutan matrisin bileşiminde; %30-50 demir (Fe), %20-50 bakır (Cu veya CuSn) ve %10-30 oranında kobalt (Co) esas olarak kullanılır. Bunların dışında nikel, grafit, tungsten karbür, kalay tozları istenilen soket özelliğine göre katkı olarak eklenir[2].

2. DOĞAL TAŞ (MERMER) KESME YÖNTEMLERİ

Doğal taş ocaklarında üretilen Őekilleri geometrik açıdan düzgün olmayan ham doğal taş bloklarının yüzeylelerinin düzeltilmesi ve gereğinden büyük blokların daha küçük boyutta bloklar haline getirilmesi için yapılan işleme sayalama adı verilmektedir. Sayalanmış, yarı Şekilli veya Őekilsiz doğal taş bloklarının levhalara/plakalara ayrılması işleminde, çeşitli kesim sistemleriyle çalışan makineler kullanılmaktadır. Kesim işleminde, makinenin kesme donanımına göre aşağıdaki sistemlerle yapılmaktadır[3].

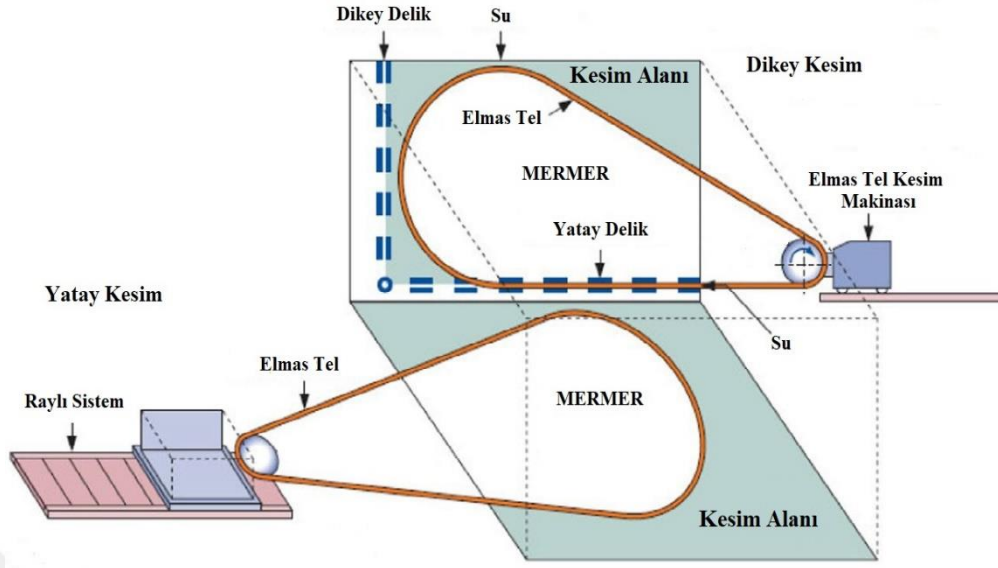
- Elmaslı Tel Kesim Yöntemi
- Katrak Lama Kesim Yöntemi
- Dairesel Testere Kesim Yöntemi

2.1 Elmaslı Tel Kesim Yöntemi

Elmas telin çalışma esası; kesilecek yüzeylelerde düşey ve yatay olarak açılan iki delikten geçirilerek elmas telin makinenin volanından (tamburundan) geçirilerek iki ucunun birleőtirilmesi ve motor tarafından volanın hareketiyle elmas telin kayacı kesmesidir (Şekil 2.1). Kesme işlemini sağlayan gergi kuvveti, elmas tel kesme makinesinin bir ray üzerinde geriye hareketi ile sağlanmaktadır[4].

Elmaslı tel kesme yöntemi, her tür mermer ocağı ve her türlü mermer yapısı için uygun değildir. Mermer kütlelerin çatlak ve eklemlerinden açılarak çıkartılıp bölünmesi, elmaslı tel kesim yönteminden daha ekonomiktir.

Mermer ocaklarında çatlak ve eklem sisteminde tel kesme yönteminin kullanılması mermer kesme verimini arttırmayacağı gibi, mermer kesme veriminin düşmesine neden olacağı düşünölmektedir. Elmaslı tel kesim yöntemi, çatlak ve eklemleri az, masif yapıdaki mermerler için uygun bir yöntemdir[5].



Şekil 2.1 Elmas tel kesme yönteminin şematik görünümü[6].

Elmaslı tel kesme yöntemi mermerlerin daha kaliteli çıkması ve mermer bloğunun değerinin artmasını sağlamaktadır. Elmaslı tel kesme yöntemi ile kesilen mermer bloklarının değeri %10-20 oranında artmaktadır. Bunun nedeni; mermer blokların yüzeylerinin daha düzgün olacağından kenarları düzelmek için uğraşılacak zaman ve maliyetin olmayacağıdır. Ancak elmas tel kesme yöntemi ilk yatırım maliyetleri diğer yöntemlere oranla daha fazladır ve kalifiye elemana ihtiyaç duyulmaktadır[4].

2.2 Katrak Lama Kesim Yöntemi

Katrak lama kesim yöntemi, sayılanmış veya ocaklardan gelen düzgün yüzeyli mermer blokların levha şeklinde elde edilmesidir. Katrak lama kesim yöntemi, mermer bloklardan plaka şeklinde mermer elde etmek için kullanılan en hızlı ve en ekonomik yöntem olarak mermer sektöründe kullanılmaktadır.

Katrak lama kesim yöntemi, testerele özel kaynakla monte edilmiş yaklaşık 20-30 mm uzunluğunda, 4-5 mm genişliğinde ve 6-7 mm yüksekliğinde dikdörtgen prizma şeklinde sentetik elmas içeren soket adı verilen kesici uçlarla yapılmaktadır. Şekil 2.2'de görülen hazır katrak soketleri görülmektedir. Bu katrak lama soketleri uygun işlemlerle testere lamasının üzerine monte edilirler. Lama sacların paslanmaya karşı diğer testerele göre daha dayanıklı olduğu bilinmektedir.

Üretim kapasitesinin yüksek ve maliyetin düşük olmasından dolayı elmaslı katrik lamaların kullanımını arttırmasının başlıca nedenlerindendir. Amaca ve kesilecek bloğun cinsine ve çalışma prensiplerine göre elmaslı katrik lama soketleri belirlenir.



Şekil 2.2 Elmaslı katrik lama soketi

2.3 Dairesel Testere Kesim Yöntemi

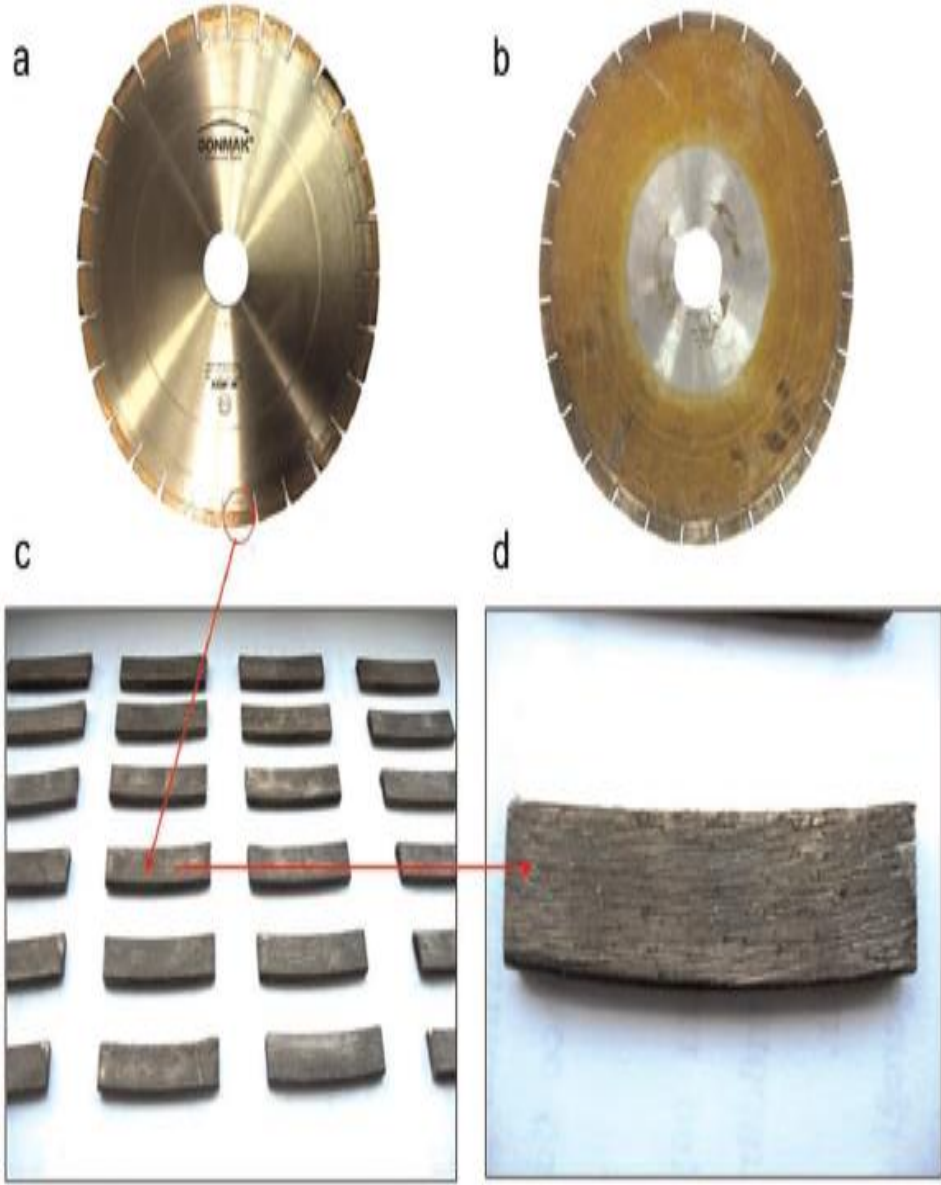
Dairesel testere kesim yönteminde kullanılan kesici disklerin çapları 200-300 mm aralığının da, 3-10 mm çapında üretilmekte ve 1000-5000 dev/dk hızlarda kesme yapabilmektedir. Kesici diskler diskin gövdesi ve diskin uç kısımlarında bulunan soketler olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Kesici disklerin uç kısmında bulunan soketler kompozit olarak imal edilmekte ve kesme işlemini gerçekleştirmektedir. Kesici disk ise özel alaşımlı malzemelerden imal edilmektedir [8,9].

Kesici diskler, disk çapına göre uygun olarak seçilen motorlardan güç alan kayış-kasnak mekanizması, hareketi diskin bağlı olduğu mile aktararak diskin dönmesini sağlamaktadır. Diskin çapına bağlı olarak kullanılan flanşlar diskte oluşabilecek salınımları azaltmaktadır. Flaşın çapının artması diskte oluşacak salınımı azaltmakta fakat diskin talaş derinliği (kesme uzunluğu) azalmaktadır. Bu nedenden dolayı kesilecek malzemenin cinsine göre flanş çapı seçilirken talaş derinliği hesaba katılmaktadır [10,11,12].



Şekil 2.3 Çift ayaklı dairesel testereli blok kesim makinesi

Dairesel testere kesim yönteminde iki temel kesme yöntemi esas alınarak kesme işlemleri yapılmaktadır. Dairesel testerenin dönüş yönü ile makinenin ilerleme yönü aynı olduğu şartlarda yapılan kesim işlemi yukarı kesme adını alırken, zıt yönlerde gerçekleştirilen kesme işlemi ise aşağı yönlü kesme işlemi adlandırılmaktadır[13]. Yukarı yönlü kesme yönteminin kullanılmasının nedeni diğer yönleme göre elmas tüketiminin az olmasıdır. Aşağı doğru kesme yönteminde, kesme işlemi gerçekleştiği süre içerisinde sokette bulunan elmasların üzerine etki edecek kesme kuvvetleri, kesme işlemi başlangıcında maruz kalmaktadır. Bununla birlikte elmasların içerisinde ani vuruş ve darbe etkisinden dolayı gerilmeler meydana gelmekte ve bunun sonucunda soketin yüzeyindeki elmas tanelerin kırılmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı kesme işleminin devamında gerçekleşecek olan sürtünmeden dolayı kesme verimliliğinin düşmesine neden olacaktır[14].



Şekil 2.4 (a)İşlenmiş testere, (b)elmas uçları çıkarılmış testere, (c)elmas uçların genel görünüşü, (d)elmas ucun yakından görünüşü [15]

3. ELMAS TAKVİYELİ KESİCİ UÇLARIN DİZAYNI VE BİLEŞİMİ

3.1 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Tasarımı ve Bileşimi

Doğal taş ocaklarında yaygın olarak kullanılan kesici uçlar (soket) Şekil 3.1’de görülmektedir. Bu kesici uçların şekli ve bileşimi ne kadar karmaşık olursa kesici uçların maliyeti o kadar artmaktadır. Kesici uçların karmaşık şekillerde istenmesinin temel nedenleri testere ağzı, üretim gereksinimleri kullanım özelliklerinden dolayı karmaşık şekiller seçilmektedir.



Şekil 3.1 Endüstride yaygın olarak kullanılan soket çeşitleri

Ekonomik yönden diğer soketlere göre daha ucuz olduğundan üniform ve basit şekilli soketler diğer soketlere göre daha yaygın kullanılmaktadır. Fakat kesme işlemi sırasında soketlerin kesme veriminin ve hızla aşınmadan dolayı soket üretici firmalar daha farklı soket dizaynına yönelmiştir. Bunlardan biri olan konik biçimli soketler, kesme işlemi sırasında sürtünmeyi azalttığından dolayı enerji tüketimini düşürmektedir.

Karmaşık şekilli soketler arasından kullanılan bir diğer elmassız tabanlı soketler ise iki temel nedenle tercih edilir. Bu nedenlerden biri elmassız taban nedeniyle soket üretimindeki elmas sayısının az olacağından soketin üretim maliyeti düşmektedir. Diğer bir neden ise elmaslı soketlere göre çelik gövdeye kaynak edilebilirliği daha avantajlı olduğundan dolayı tercih edilir[16]. Lazer kaynak işleminde elmassız tabanlı soketler büyük avantaj sağlamaktadır.

Sandviç yapılı soketlerde ise dış yüzeylerde aşınma dayanımı ile orta tabakaların aşınma dayanımı farklıdır. Kesme işlemleri sırasında normal soketlerde soket yüzeyi aşınırken dış yüzeyler orta kısma göre daha fazla aşınır. Bunun yanında yan yüzeyler kesme işlemi devam ettikçe azalarak soket kalınlığı çelik gövde kalınlığına kadar azalır. Bu durumda soketin kesme özelliğini kaybetmesinden dolayı soket tam olarak aşınmasa bile soketler testere yüzeyinden sökülüp yeni soketler kullanılmak zorunda kalır. Bunu önlemek için kenarların aşınma dayanımı yüksek olan yani daha az aşınmasını sağlayan, orta kısmın ise kenarlara göre daha fazla aşınmasını sağlayan sandviç soketler tercih edilir.

3.2 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Matris Seçimi

Elmas takviyeli kesici uçların üretiminde kullanılan metal matrislerin iki temel işlevi vardır. Bunlardan birincisi, kesme işlemi sırasında elmasları sıkıca tutması ve matris yüzeyinde aşınan veya düşen elmasların yerine matris içinde bulunan diğer elmasın yüzeye çıkana kadar aşınmasıdır. Burada temel amaç matris, elmas ya da cBN tanelerin kesme özelliklerini yitirene kadar matris yüzeyinde tutması istenir. Matrisin aşırı aşınma sonucu matris yüzeyinde bulunan elmas tanelerin fazla miktarda çıkması ve kesme işlemi bitmeden önce matristen kopması istenmez. Bundan dolayı soketlerin matrisin kesilecek malzemenin aşınabilirlik özelliğine uyumlu olarak matris tozu seçilmektedir.

Sert ve yoğun mineral dokulu bir doğal taşın kesilme işlemi sırasında matriste oluşan aşınma direnci düşük olacaktır. Fakat yumuşak ve kumlu doğal taşın kesilme işlemi sırasında kum tanecikleri aşındırıcı özellik göstereceğinden dolayı matris yüzeyinde aşınma direnci yüksek olacağından matris yüzeyi daha çabuk aşınacaktır. Bunların oluşmasını önlemek için en önemli etkenler, metal-elmas ara yüzeyinde atomik bağlanma, mekanik dayanıklılık ve aşınma hızının kontrolünü kapsar[17,18].

Elmas tanelerinin matris içerisinde daha iyi tutunması için matris içerisine karbür oluşturuç elementler eklenmektedir. Bunun amacı, katılan karbür oluşturuçuyla elmas yüzeylerini ıslatarak matrise daha iyi tutunması amaçlanmaktadır. Islatmadaki amaç elmas tanelerin yüzeyinde karbürlerin çekirdeklenerek bir ara yüzey tabakası oluşturmalarıdır. Fakat bu karbür tabakasının istenilen kalınlıktan fazla olması durumunda elmasın kesici özelliğini kaybetmesine neden olur. Aynı zamanda matrisin içine eklenen karbür yapıcıları matrisin sünekliliğini düşürmektedir.

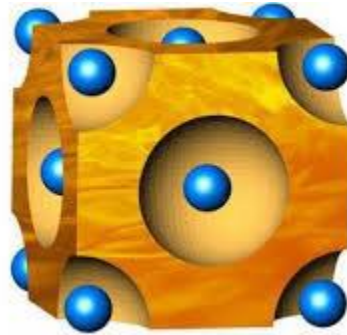
Matrisin aşınma direncini arttırmak için eklenen Cr_3C_2 ve B_4C ile elmas takviyeli kesici uçların işleme özelliklerinin büyük oranda arttırıldığı görülmüştür[19]. Kesme işlemi sırasında yapılan araştırmalara göre matriste bulunan elmas tanelerinin %30'u kesme işlemi yapamadan düştüğünü ve %3,3 'ü ise kırıldığını gözlemlenmiştir[20]. Elmas maliyetinin çok yüksek olması ve kesme veriminin düşmemesi için elmas tanelerinin matrise tutunması çok önemli olmaktadır.

3.2.1 Bakır matrisli elmas takviyeli kesici uçlar

3.2.1.1 Bakırın genel özellikleri

Bakır, periyodik cetvelde 1B geçiş grubu elementi, atom ağırlığı 63,54 g/mol, olan, 8,93 g/cm³ yoğunluğuna sahip, atom numarası 29, doğada az miktarda nabit (Cu ve az oranda Ag, Bi, Hg, As ve Sb), genellikle sülfürlü, oksitli halde bulunan sembolü Cu ile gösterilen elementtir. Bakır elementi Cu^{+1} ve Cu^{+2} değerliklerini alır.

Bakır hidrojenden pasif olup, civa, gümüş, altın ve platinden aktiftir. Bakıra oksijensiz asitler etki etmez, oksijenli asitler ise yükseltgen olarak etki eder. Bakır atmosferik şartlarda oldukça dayanıklıdır fakat kükürt ve bileşikleri aşındırıcı etki yapar. Bakır zamanla havanın etkisiyle yüzeyi aşınmaya uğrar buna bakır pası (jingar) adı verilen koruyucu bir bazik karbonat tabakasıyla kaplanır. Bu bazik karbonat tabakası bakır yüzeyinin yeşilimsi renk almasına sebep olur. Bazı eski yapıların ve bronz heykellerin karakteristik rengi bazik karbonat tabakası tabakasından dolayıdır.



Şekil 3.2 Bakırın kristal yapısı (yüzey merkezli kübik)[21].

Tablo 3.1 Bakırın özellikleri [24].

Maddenin Hali	Katı
Simgesi	Cu
Mohs Sertliği	2.5-3
Yoğunluğu	8.93 gr/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluk	8,02 gr/cm ³
Ergime noktası	1083°C
Kaynama noktası	2300°C
Ergime ısısı	43 kcal(1 kg ergimesi için gerekli ısı)
Isı Kapasitesi	24,400 J/(mol K)
Kristal şekli	Kübik
Değerliği	1-2
Atom Ağırlığı	63,546 g / mol
Spesifik Direnci	0,0178 Ohm/mm ²
Atomik yarıçap	1.57Å
Atomik hacim :	7.1cm ³ /mol
Kovalent yarıçap :	1.17Å
Kristal yapısı :	Yüzey merkezli kübik
İyonik yarıçap :	0.73Å
İyonlaşma enerjisi :	745.5 kJ/mol
Elektrik direnci:	16,78 nΩ.m (20 °C'de)
Isıl iletkenlik :	401 W/(m.K)
Isıl genleşme:	16,5 μm/(m.K)(25 °C'de)
Ses hızı:	3810 m/s (20 °C'de)
Vickers sertliği:	369 MPa
Brinell sertliği :	874 MPa

Ticari bakırların içeriği %99'dan fazla Cu içerir. Bakır içeriğindeki oksijen miktarına göre farklı sınıflara ayrılabilir. Bu sınıflar %0.04-0.05 Oksijen içeren, deokside edilmiş ve oksijensiz elektrolitik bakır olarak üçe ayrılır. En önemli deoksidan elementleri Çinko (Zn), fosfor (P), silisyum (Si), kalsiyum (Ca), berilyum (Be), alüminyum (Al) magnezyum (Mg)'dur. Deoksidant ilavesi ile bakırın oksijen içeriği azalmaktadır fakat deoksidant eklenen bakırın elektrik iletkenliği düşmektedir[22,23].

Ticari bakır yüksek iletken özelliğinden dolayı elektrik sanayinde kullanılır. Uygulamada elektrolitik bakırdaki oksijen miktarı önemsiz bir ayrıntıdır. %0.04

oksijen içeren elektrolitik bakırın hidrojen ortamında 400 °C’de ısıtılması hidrojen katı bakırda yayılarak bakır içinde dağılmış halde bulunan Cu₂O ile tepkimeye girerek su buharı açığa çıkarmaktadır. Su buharı tane sınırlarında birikerek bakırın kırılğan hale getirir[22].

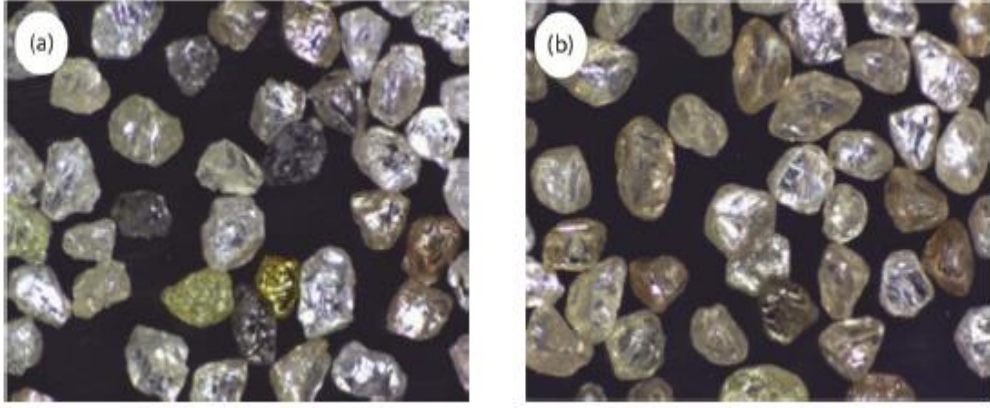
3.2.1.2 Matriste bakır kullanımı

Matriste bakır, kalay ve bronz alaşım tozlarının kullanılması halinde matrisin yoğunlaşma değeri artar ve aşınma direnci düşer. Bundan dolayı bu tozlarla üretilen elmas takviyeli kesici uçlar çok düşük abrasivliğe sahip doğal taşların kesme işleminde kullanılır. Kalay bronz (CuSn₁₁) kullanılması halinde soket üretiminde sıcak presleme sırasında matriste sıvı faz sinterlenmesi meydana gelir ve bu faz matriste dolgu işlevi görür. Matrisi oluşturan diğer metal tozlar arasında difüzyon alaşımlama derecesinin artmasını sağlamaktadır. Difüzyon alaşımlama derecesini istenilen değere yükseltmek için ısıtma süresi, basınç ve sıcaklık uygun olarak belirlenmesi gerekir. Bunun yanı sıra kalay bronzunun farklı miktarlarda matrise ilave edilmesi matrisin mikro yapısında değişikliğe neden olur.

Elmas takviyeli kesici uçlarda mikro yapı üzerine yapılan çalışmalarda %30 Co + α-bronz (%90 Cu + %10 Sn) kullanılarak yapılan çalışmalar da 730 °C de 15 dakika en iyi sonucun elde edildiği görülmüştür[25,26,27].

3.3 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Elmas Seçimi

Sokette kullanılacak elmas tipi kesme işlemi yapılacak doğal taşın özelliğine göre belirlenir. Bundan dolayı kesme işlemi yapılacak doğal taş ne kadar sert ise, sokette kullanılacak elmas o kadar sert olması istenilir. Soket üretiminde mekanik dayanım, ısıl kararlılık ve matrise tutunma özelliği gibi istenilen özellikler geniş alanda doğal ve sentetik elmas seçme olanağı sağlıyor. Doğal elmasın seçilmesindeki amaç sentetik elmasa göre impürite (kirlilik, katkı) miktarıdır. Doğal elmas tanecikleri şekil 3.3 verilmiştir.

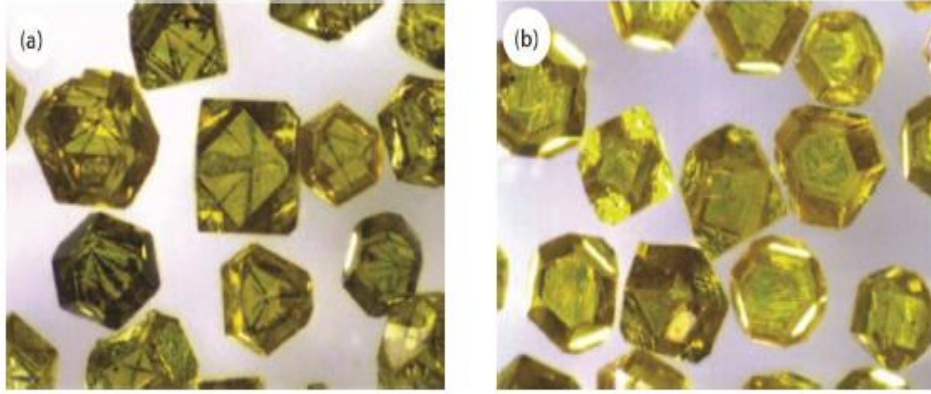


Şekil 3.3 Doğal elmas; (a) çok tabakalı yüzey ve (b) oval biçimli yüzey

Doğal elmaslar, metalik inklüzyonlar (kalıntılar) içermezler ve termal kararlılığı çok yüksektir. Sentetik elmas 800 °C’de sertliklerini kaybetmesine rağmen, doğal elmaslar ise 1400°C’ye kadar sertliklerini korurlar [28]. Fakat sentetik elmaslar matrise tutunan yüzeylerdeki gözeneklerin çok fazla olmasından dolayı matrise yapışma özelliğine sahiptir. Bundan dolayı sentetik elmaslar mermer, kumtaşı ve düşük sertlikteki doğal taşların kesiminde avantajlıdır. Sentetik elmasta düzensiz olan elmas yüzeyi mekanik dayanımı azaltır. Bundan dolayı sert doğal taşların kesim işlemi sırasında oluşan yüksek şok kuvvetlerine dayanıklı olması için tasarlanan ovalleştirilmiş soketler kullanılır[29].

Ovalleştirilmiş şekil çok daha yüksek kesme kuvveti gerektirdiğinden dolayı daha dayanıklı ve daha güçlü makineler gereklidir. Fakat buna rağmen sinterleme sıcaklığına dayanabildiği ve üretim maliyeti diğer soketlere göre daha düşük olduğundan dolayı avantajlı olduğundan tercih edilmektedir.

Sentetik elmasın temel avantajı, kesme işleminde istenilen özelliğe göre tasarlanması ve üretilmesidir [30]. Soket üreticilerinin çeşitli taleplere göre farklı tane boyutlarına göre iki ayrı sentetik elmas vardır. Sentetik elmasın iç yapısı için Co esaslı veya Ni esaslı alaşımlar olarak sentetik elmaslar yapılır. Kobalt esaslı sentetik elmaslarda kobalt, matris ile sentetik elmasın ara tabakalar arasına girerek metalik kalıntı şeklinde görülür. Nikel esaslı elmaslarda ise Ni sentetik elmas içerisine düzenli olarak dağılır ve görünüş olarak mükemmel berraklık sağlar. Bunun yanında sıcak presleme işlemi sırasında iyi mekanik özellikler sağlar [31,32]. Şekil 3.4’de iki farklı elmas türü görülmektedir.

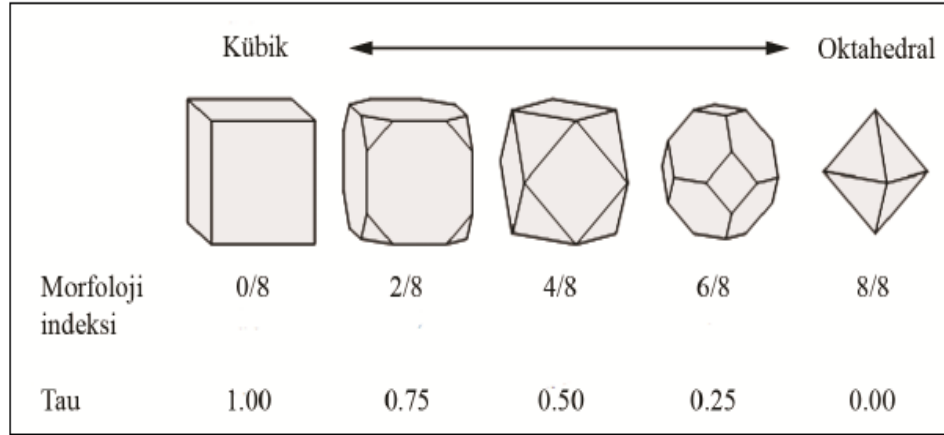


Şekil 3.4 (a) Co ve (b) Ni esaslı elmas taneciği

Kobalt esaslı elmaslar, elmasın yüzeyinde kobalt kalıntıları olmasından dolayı nikel esaslı elmaslarla kıyaslandığında daha fazla çatlama eğilimi gösterir. Bundan dolayı düşük kesme işleminde kesme işlemi kolaylaşmaktadır, fakat ağır kesme işleminde kesme işlemi gerçekleşmemektedir. Dolayısıyla inklüzyon miktarı ve özelliği elmasın aşınma davranışını olumsuz etkiler. Yapılan çalışmalarda düzgün şekile sahip kübik-oktahedral şekilli elmaslar, köşeleri keskin ve kaba yüzeyli elmaslara göre dayanıklıdır[33].

3.3.1 Elmas takviyeli kesici uçların elmas tipi

Sentetik elmasların şekli, kesme esnasında sağlamlığı ve kırılması karakteristiği açısından etkilemektedir. Soket üretim sırasında daha az sentetik elmas kullanılması matrise daha iyi tutunmasından dolayı kesme işlemi sırasında kesme verimi daha yüksektir. Matrise tutunma özelliği iyi olmayan sentetik elmaslar genellikle katrik kesim işlemlerinde kullanılır[34]. Soket üretiminde kullanılan bazı soketler şekilde 3.5'da verilmiştir.



Şekil 3.5 Çeşitli sentetik elmas taneciklerinin şematik ve matematiksel gösterimi

Kübik oktahedral yapılı bir elmasın morfoloji indeksi, yukarıda bulunan şekil 3.5'e bakıldığında 4/8 olarak görülmektedir. Bu gösterimde ilk rakam küpün oktahedral morfolojisine üstünlüğünü, ikinci rakam ise oktahedral morfolojisine tetrahedralin üstünlüğünü ifade etmektedir.

3.3.2 Elmas takviyeli kesici uçların elmas tane boyutu

Elmas tane boyutunun büyüklüğü, matris yüzeyinden elmas çıkıntı yüksekliğini belirler ve kesicinin kesme yüzeyinden açıklığına etki eder. Kesme veriminin maksimum olması için, elmas boyutu ile kesilecek doğal taşın özellikleri arasında bir ilişki olmalıdır. Pratikte tavsiye edilen elmas tane boyutları aşağıdaki gibidir[35,36].

- 50/60 US mesh–çok sert ince taneli malzemeler için (çakmaktaşı),
- 40/50 US mesh–sert, ince taneli malzemeler için (granit, bazalt),
- 30/40 US mesh – orta sertlikteki malzemeler için (mermer),
- 20/30 US mesh – çok yumuşak malzemeler için (iri taneli kireçtaşı).

Yüzey özelliği mükemmel ve pah kırma işlemleri için ince taneli elmaslar kullanılmaktadır. Herhangi bir elmasın daha küçük boyutlu olduğundan dolayı daha dayanıklı olacağından daha sert doğal taşların kesimi işleminde kullanılır.

İri taneli elmaslar ise yüksek kesim hızlarında tercih edilmektedir. Çünkü iri tanecikli elmasların talaş boşluğu fazla olduğundan ve testerenin her dönüşünde kesilen doğal taşın yüzeyinden daha kolay çıkmasından taş daha temiz yüzeyli olarak kesilir. Fakat bu sert malzeme için uygulanırsa matristen elmaslar kopar ve sentetik elmasın

yüzeyinde aşınmadan dolayı düzlükler oluşur, bu da elmasın kesme işlevini kaybetmesine ve parlamasına neden olur[37].

3.3.3 Elmas takviyeli kesici uçların elmas öz kütlesi

Soket içerisindeki elmas miktarı ağırlıkça olarak hesaplanır. Teorik hacmi 1 m³ olan matriste 4,4 elmas bulunur (hacmin %25'i) ve diğer konsantrasyonlar ise bu orana göre hesaplanır. Soket üretiminde hangi konsantrasyonu kullanacağını belirlemek için çeşitli etkenler vardır. Bunun en temellerinden biri ise kesilecek malzemenin özelliğine göre ayarlamaktır. Kesilecek doğal taşın daha çok ufalanması ve aşınması isteniyorsa elmas öz kütlesi yüksek olmalıdır. Soketlerde bulunan elmasların öz kütlelerinin azalmasıyla, her elmas başına düşen kuvvet orantılı olarak artar.

Tablo 3.2 Aşınan soketin 1 cm² alanındaki yüzeye çıkmış elmasların toplam sayısı

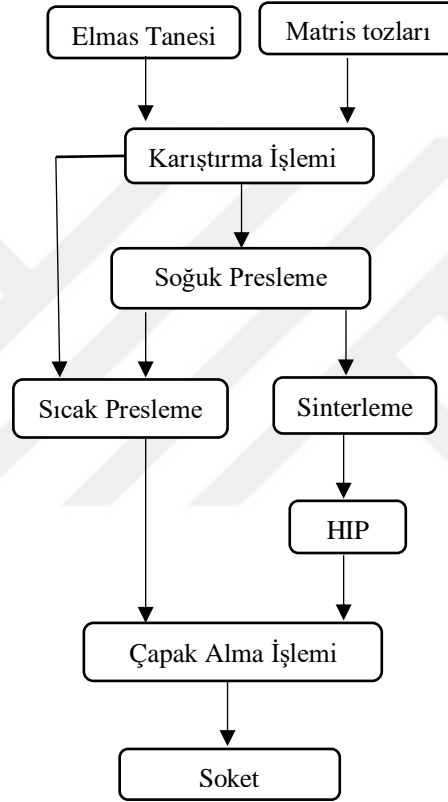
Mesh	Elmas Konsantrasyon					
	% 15	% 20	% 25	% 30	% 35	% 40
25 / 35	14	19	24	29	34	38
30 / 40	22	30	37	45	52	60
35 / 40	26	34	43	51	60	68
40 / 50	38	51	63	76	88	101
50 / 60	65	87	109	131	153	174
60 / 80	85	114	142	170	199	227

Elmasın kaldırdığı artan malzeme miktarı ile belirli bir kritik noktaya ulaşır. Sentetik elmasın dayanım noktası ve tokluğu aşıldığı zaman kesme işlemi esnasında elmas parçalanmaya ya da matristen kopmaya başlar.

4. ELMAS TAKVİYELİ KESİCİ UÇLARIN ÜRETİMİ

Elmas takviyeli kesici uçların üretiminde kullanılan en yaygın üretim yöntemi toz metalurjisi ile üretim yöntemidir. Sıcak presleme çok yaygın olarak kullanılan üretim tekniği olması ile birlikte bunun yanında basınçsız sinterleme, sıcak izostatik presleme gibi birçok üretim tekniği de uygulanmaktadır. Bu üretim tekniklerine ait akış şeması tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Toz metalurjisi yöntemi ile elmaslı takımların üretim akış diyagramı[18].



4.1 Metal Matris Toz Karışımının Hazırlanması

Matris tozuna katılacak olan metal tozların tane boyutuna bakılarak daha önce hesaplanıp belirlenen kimyasal bileşime göre karıştırılır. Matris tozlarının karıştırma işlemleri genellikle köşegen, eksenden kaçık karıştırıcılar veya üç boyutlu karıştırıcılarla yapılır. Matris içine katılan metal tozların çok farklı yoğunluklarda olmasına rağmen istenilen karışım sonuçları elde edilir. Matris tozundaki toz miktarını azaltmak, taşıma ve işleme aşamalarında oluşabilecek segregasyonu önlemek için bağlayıcı ve yağlayıcılar metal tozların karıştırma aşamasında ilave edilir. Bunun

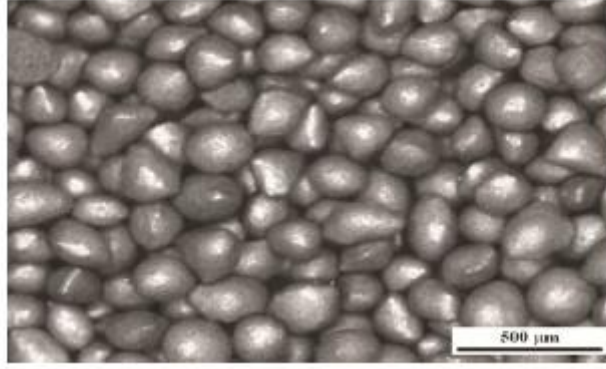
yanında daha sonraki işlemler olan soğuk ve sıcak pres işleminde oluşabilecek oksidasyonu ve çelik kalıpların aşınmasını engellemek için de yağlayıcılar ilave edilir.

Elmas takviyeli kesici uçların üretim yöntemi sırasında matris tozu soğuk presde hacimsel olarak basılacak ise ayrıca ikincil granülasyon yapılır. Bunun amacı matris tozunun kalıp içerisine kolay konması ve presleme karakteristiğini daha iyi duruma getirmektir. Bu granülasyon işlemi farklı şekillerde yapılır[38]. Fakat pratikte çok sık olarak kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan biri eski bir teknik olan spartan granülatörü olarak adlandırılan yüksek hızlı karıştırma tekniğidir[39]. En son teknik ise yuvarlama işlemidir ve bu işlem elmas parçacıkların tek aşamada granüle olmasını sağlar[40].

İşleme işleminden bağımsız organik bağlayıcıların toz parçacıklarını bir araya getirmesinin yanında mekanik dayanımda kazandırmaktadır. Organik bağlayıcılar, sıcak pres işlemi sırasında yapıdan tamamen uzaklaşarak uygun özelliklere sahip olmalıdır. Sıcak pres işleminde organik bağlayıcılar yapıdan uzaklaşmaz ise socketlerin kalitelerini azaltır ve testereye lehimleme esnasında problemlere neden olan kalıcı gözenekler oluşur.

4.1.1 Metal tozları granülasyon (tanecik) haline getirme

Matris tozların soğuk pres yapılması durumunda metalik tozların sıkıştırma ve akıcılık özelliklerini arttırmak amacıyla gerekli durumlarda granülasyon yapılır. Bundan dolayı uygun çözeltilerde çözünebilen bütıl mekatrilat, alkil mekatrilat, poliyinil bütiral ve parafin gibi bağlayıcılar toz parçacıklarını bir araya getirmek ve mekanik dayanımı arttırmak için kullanılır. Granülasyon yapılmış matris tozu şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 Granülasyon yapılmış matris tozu.

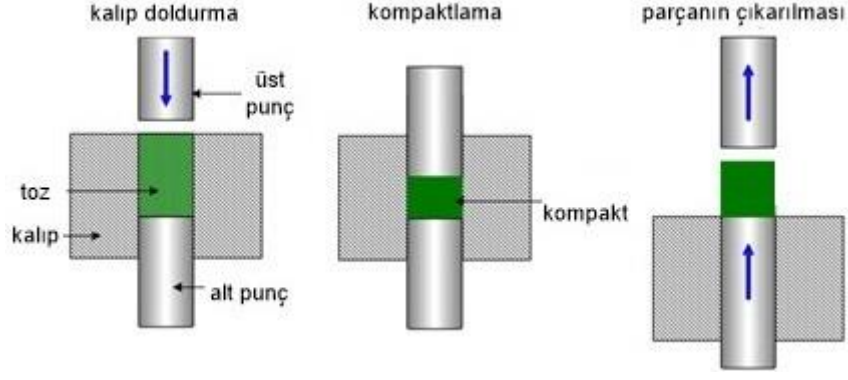
4.2 Matris- Elmas Karışımının Hazırlanması

Sentetik elmaslar matris tozlarıyla karıştırmadan önce ya alındıkları gibi ya da yüzeyleri kaplanarak kullanılır[41]. Karışım işlemi soket ile elmas arasındaki tutunma özelliğini büyük bir ölçüde etkilemektedir. Hem matris tozunun hem de elmas kristallerinin homojen dağılmaması soketin kesme işlemi sırasında kesme ömrünü tamamlamadan önce aşınarak kesme özelliğini kaybetmesine neden olur.

Her bir elmasın ayrı ayrı yüzeyleri matris tozu ile kaplandığında, soket içerisindeki bölgesel elmas öz kütleleri (kluster) elimine edilir ve bu matris içerisinde sentetik elmasların homojen dağıldığı anlamına gelir.

4.3 Matris Tozlarını Soğuk Presleme İşlemi

Soğuk presleme işlemi, matris tozunun kalıplarda şekil verilerek sıcak presleme işlemi öncesi gerek duyulursa yapılan ön işlemdir. Soğuk presleme işlemi için ek olarak kalıba ihtiyaç duyulmasına rağmen soğuk pres yapılmış matris tozları sıcak presleme işlemi sırasında grafit kalıbın aşınmasını ve üretim miktarını arttırmaktadır. Şekil 4.2 (b)'de görüldüğü üzere soğuk presle öncesi ve soğuk preslenmiş metalik tozlar görülmektedir. Soğuk presleme işlemi çok tabakalı (multilayer) soketlerin üretimi sırasında bu işlem zorunlu hale gelmektedir.



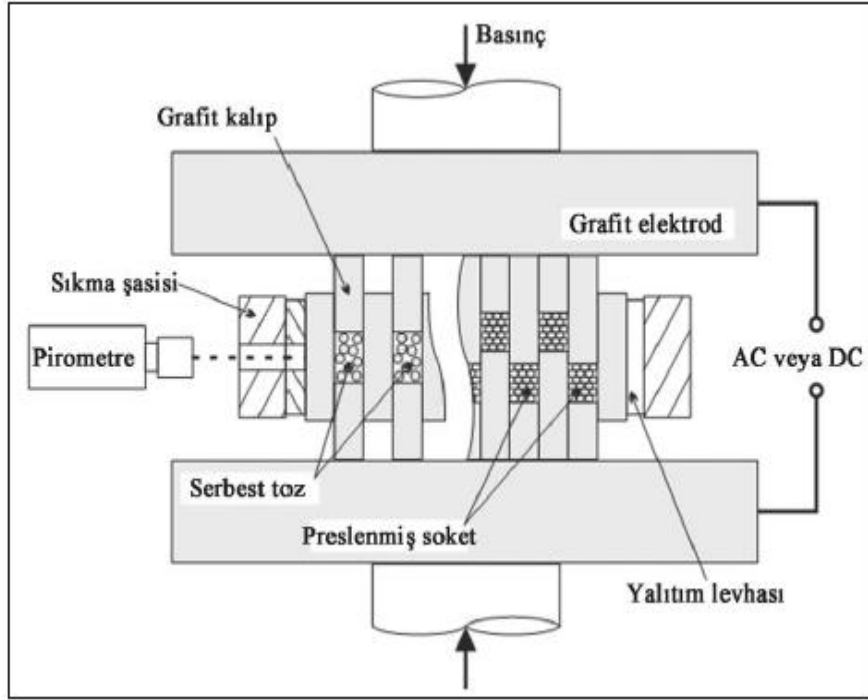
Şekil 4.2 Serbest haldeki ve (a) soğuk preslenmiş (b) toz karışımlarının grafit kalıba yerleşimi

Geleneksel soğuk presleme işlemi düşük veya orta düzey basınç seviyesinde çelik kalıplarla yapılmaktadır. Soğuk presleme işleminde iki farklı makine kullanılmaktadır. Geleneksel preslerde kalıbın içine gelen matris-elmas karışımı hassas terazilerde tartıldıktan sonra titreşimli bir yol ile doğru miktarlarda kalıba doldurulması prensibiyle çalışır. Bir diğer yöntem olan geleneksel ağırlık hacim ilkesiyle çalışan presler, az oranda soket imalatı yapılan yerlerde esneklik katmaktadır. Fakat maliyeti yüksek olmasından ve granüle edilmiş tozların kullanılması zorunluluğundan dolayı, seri üretim yönteminde hacim ilkesiyle çalışan (volumetrik) yöntem daha hızlı çalışması, daha dayanıklı olması, çelik kalıplarının maliyetinin düşük olması ve diğer soğuk pres sarf malzemelerinin az olmasından tercih edilir[42].

4.4 Matris Tozlarını Sıcak Presleme İşlemi

Sıcak presleme işlemi, iç gözeneklerinden arındırılmış soket elde etmek için basınç ve ısı ile birlikte uygulanan yöntemdir. Bu işlemde 2-3 dakika gibi çok az sürelerle ve düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Fakat çok yüksek yoğunluk istenildiği zaman yüksek basınçlar uygulanır.

Soket üretim sektöründe sentetik elmasların yüksek sıcaklıklara karşı dayanımı olmadığından ve matrisin mekanik özellikleri yüksek istendiğinden elmas takviyeli kesici uçlarda hızlı sıcak presleme işlemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel kullanımda, yüksek sıcaklıklarda segment üretiminde daha etkin, hem metal tozunu hem de elmas tanesini oksidasyona karşı koruma yolu CO/CO₂' atmosferinin kullanılmasıyla elde edilir. Çünkü bu yöntemde verimlilik artarken elmas takviyeli kesici ucun sıcak pres esnasında oksidasyona karşı korunmuş olur. Sıcak presleme işlemi şekil 4.3'de gösterilmektedir.

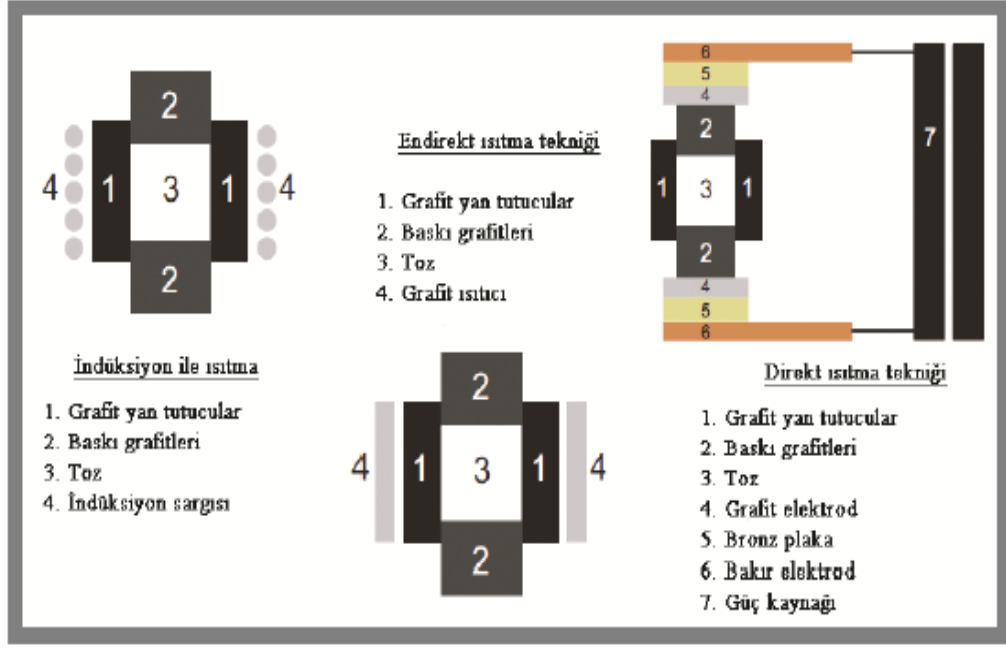


Şekil 4.3 Sıcak presleme işleminin şematik görünümü.

Modern sıcak preslerde azot atmosferinde ısıtılan grafit kalıpların olduğu koruyucu gaz üniteleri bulunmaktadır ve bundan dolayı grafit kalıpların kullanım ömürleri fazladır. Sıcak presleme işleminde üç ayrı ısıtma tekniği vardır. Bunlar;

- İndüksiyon bobini ile ısıtma tekniği,
- Endirekt ısıtma tekniği,
- Direkt ısıtma tekniğidir.

Bu tekniklerin ısıtma prensipleri şekil 4.4’de gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Sıcak presleme prosesinde ısıtma teknikleri.

4.4.1 Sinterleme işlemi

Sinterleme işlemi, toz metalurji yöntemi ile üretilen elmas takviyeli kesici uçlar için zorunlu bir yöntemdir. Sinterleme işlemi fazla olursa, elmas takviyeli kesici uçların ölçü tamlığı, mekanik dayanımı ve bileşimi sınırlandırılmış olur. İşlem sırasında koruyucu gaz kullanımı yüksek sıcaklık ve uzun bekleme süresinde matris ve sentetik elmasın korunmasını sağlar. Fakat yüksek sıcaklıklarda ve uzun süre beklemesi durumunda tane büyümesi ve yeniden kristalleşmeden dolayı matris yumuşar. Bunun yanında sinterleme işlemi sırasında matris tozunun içinde bulunan ince tozların sinterlenmesiyle oluşan üniform olmayan yoğunluk oluşması, sinterleme işleminden sonra soketlerin çarpılmasına ve istenilen boyutlarda olmamasına neden olur.

4.5 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Çapakların Temizlenmesi

Üretilen elmas takviyeli kesici uçların testerele daha iyi kaynatılabilmesi için, üretim işlemlerinden sonra temizlenmesi ve çapaklarının alınması gerekir. Bu işlem ilk olarak üretilen elmas takviyeli kesici uçların kenarlarında oluşan çapakları taşlama makinesi ile temizlenip daha sonra alümina veya silisyum karbür tanelerinin olduğu tamburda döndürerek temizlenmesidir. Bu işlemler ile elmas takviyeli kesici uçların testerele bağlanması için yapılacak kaynak işlemi sırasında bağlanmasını engelleyecek kalıntılar temizlenmiş olur.

4.6 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Kalite Kontrolü

Elmas takviyeli kesici uçların kalite kontrol işlemi sertlik işlemi ile sınırlıdır ve genellikle brinell sertlik ölçümü kullanılır. Elmas takviyeli kesici uçların sertlik değeri matris yapısından etkilenir. Fakat soketin yapısında herhangi bir zarar ya da yoğunlaşma istenildiği gibi olmazsa sertlik değeri istenilen düzeyde olmaz çünkü tam yoğunlaşma olmayan malzemelerin tokluğu düşüktür. Bu sorun ise matrisin sentetik elmasları tutma özelliğini ve aşınma direncini düşürmektedir. Bundan dolayı elmas takviyeli kesici uçların kalite kontrol işlemi sırasında sertlik değerinde şüphe duyulursa, soketin yoğunluğu ölçülür ve bir diğer kalite kontrolü olarak kullanılır[43].

4.7 Elmas Takviyeli Kesici Uçların Lehimleme / Lazer Kaynağı

Elmas takviyeli kesici uçların üretimi başarılı bir şekilde yapıldıktan sonra yan kalite kontrolden geçirildikten sonra çelik bir testereye bağlanması gerekir. Elmas takviyeli kesici uçların çelik testereye bağlanması için lehimleme veya lazer kaynağı kullanılır. Lehimleme işlemi doğal taşların sulu kesim testerelelerinde kullanılır ve ayrıca tekrar tekrar çelik testerelelere uygulanabilir. Lazer kaynağı ise seri üretimlerde küçük çaplı kuru kesim testerelelerinde kullanılmaktadır. Lehimleme işlemi ile elmas kesici uçların çelik testerelelere bağlanmasında kesme işlemi sırasında oluşan ısı lehim noktalarını yumuşatır ve bundan dolayı hızlı kesim işlemlerinde soketlerin çelik testereden koparak ayrılma olasılığı vardır. Lazer kaynağının eğilme dayanımı 1800 MPa olmasına karşın, lehimleme işleminin eğilme dayanımı ise 350 ile 600 MPa arasındadır ve lazer kaynağı ile bağlanan soketlerin çelik testerede kopma riski yok denecek kadar azdır[44].

4.8 Çelik Testerenin Balans Alma İşlemi

Çelik testereleler taşlandıktan sonra balans ayarının yapılması gerekir fakat bu balans ayarı yapılmaz ise testere kesme işlemi sırasında salınım yaparak çelik gövdenin vaktinden önce kullanım özelliğini kaybetmesine, soketlerin çelik testere yüzeyinden kopmasına ve kesme hızının düşmesine neden olur. Balansı alınan testere kullanılmadan önce yeniden taşlanması gerekir ve bu işlem sırasında soketlerin rahat bir şekilde kesme işlemini gerçekleştirdiğine de bakılır[45].

5. TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

5.1 Mekanik Üretim İle Toz Üretimi

Mekanik üretim yöntemlerinde darbe, aşındırarak öğütme, kesme ve basma olmak üzere dört farklı öğütme yöntemi vardır. Bu öğütme mekanizmaları, mekanik toz üretim yöntemleri ile birlikte yapılmaktadır ve mekanik yöntemler sonucu oluşan tozlar düzensiz şekillidir. Bunun yanında öğütme yönteminin verimi az olduğundan (%1-3 arasında) ve gevrek malzemeler daha iyi öğütüldüğünden dolayı öğütme işleminde gevrekleştirilmiş malzemeler kullanılmaktadır[46]. Mekanik üretim yöntemi, kuru tozların birbirine bağlanması ve bu bağlanmanın koparılması ile daha ince ve daha homojen yapıya sahip dayanımı yüksek malzemelerin üretiminde kullanılır[47]. Belirli koşullar altında, yarı kararlı ve tane boyutu 100 nm altında ya da amorf tozlar mekanik alaşımlama yöntemi ile yapılmaktadır. Diğer mekanik tozlarda da olduğu gibi mekanik toz üretim yönteminde de kirlilik büyük bir sorundur[46].

5.2 Kimyasal Üretim Yöntemleri

Metal oksit, karbonatlar, nitratlar ya da halojenli bileşiklerin gaz ya da katı (karbon ya da yüksek oranda reaktif metal) ile indirgenmesi ve metal tozların elde edilmesidir[48]. Bu yöntem ile üretilen tozun tane boyutu ve şekli tepkime şartları ile ayarlanıp çoğu toz şeklinde üretilebilmektedir. Kimyasal sentezleme tozların katı, sıvı ya da buhar fazı reaksiyonlarına bağlı olarak farklı yöntemleri vardır[46].

Katının gazla bozunması, metalik tozun oksit indirgenmesi ve hidrojen, karbon monoksit, amonyak gazı gibi indirgeyiciler ile karıştırılır ve ısıtılır[45]. Isıl bozunma, toz parçacıklarının buhar bozunması ve yoğunlaştırılması yöntemi ile elde edilmektedir. Sıvıdan Çökeltme, çözülmüş bileşiklerin kimyasal işlem ile elde edilen çözeltinin öğütme işlemi yapılarak toz haline getirilmesidir. En yaygın kullanılan tozlar bakır, nikel ve kobalttır. Kimyasal işlem ile çökelmiş tozlar 1 µm boyutunda ve toz özellikleri işlem şartları ile değişmektedir. Gazdan çökeltme, Vanadyum, Molibden, Kobalt, Nikel ve Zirkonyum gibi metallerin klorürleri ya da oksitleri gazdan çökeltme yöntemi için uygundur ve elde edilen toz az kirlilik ile üretilir[46].

5.3 Atomizasyon Yöntemleri

Tüm atomizasyon teknikleri enerjinin sıvı metali parçalama işlemi ile yapılmaktadır ve ergitme, atomizasyon, soğuma adımlarından oluşmaktadır. Fakat bu işlemden sonra tozun istenilen özellikleri kazanması için yüzeyindeki oksitleri minimum seviyeye getirmek, gazlardan uzaklaştırma ve tane boyutu dağılımı gibi işlemler yapılmaktadır[48].

Atomizasyon yöntemi pahalı bir yöntemdir ancak yüksek üretim hızından, alaşım yeteneğinden ve iyi işlem kontrolü ile farklı malzemelere uygulamasından dolayı alaşım tozlarının üretiminde yaygın olarak kullanılır. Atomizasyon yönteminin en belirgin özellikleri ortalama parçacık boyutu, parçacık boyut dağılımı ve parçacık şekli ve bileşimini kapsar.

5.4 Buharlaştırma Teknikleri

Buhar fazından homojen çekirdeklenme ile toz oluşturulması, nano ölçekli parçacıkların oluşmasında büyük katkı vermiştir. Bu işlem atmosfer basıncının %10 'u civarına basınçlı argon içinde malzeme uzaklaştırılarak, düşük basınçta ısı kaynağından uzaklaşması ile ısı kaynağı düşer. Bunun sonucunda ısı kaynağından uzaklaşması ile aşırı soğutulmuş olur ve küçük parçacıklar buhardan doğrudan çekirdeklenir.

Buharlaştırma tekniği ile üretilen tozun en iyi özelliği yüksek saflık ve küçük tane boyutudur. Buhar veya parçacıklar atmosferle tepkimeye sokularak nitrürler, oksitler ya da bileşikler oluşturmakta ve bunun yanında küçük parçacıkların taşıma ve depolaması zordur.

5.5 Elektrolitik Yöntemle Toz Üretimi

Elektroliz yöntemi ile üretilen tozlar diğer yöntemlere göre elde edilen tozun daha saf ve mükemmel özelliklere sahip olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır fakat elektrolit yöntemi ile üretilen tozlar diğer yöntemlere göre daha endüstriyel uygulamalar için daha uygun şekil ve boyuta sahip partiküllerden oluşmaktadır. Bunun yanında elektroliz yönteminin temel avantajı geniş aralıkta yoğunluğa sahip toz üretmesidir. Elektroliz yönteminde oksijen değeri az, yüksek mukavemet, oksitlenme direnci yüksek ve yüksek saflığa sahip dendritik partikül şeklinde metalik ve alaşım tozları elde edilir[49].

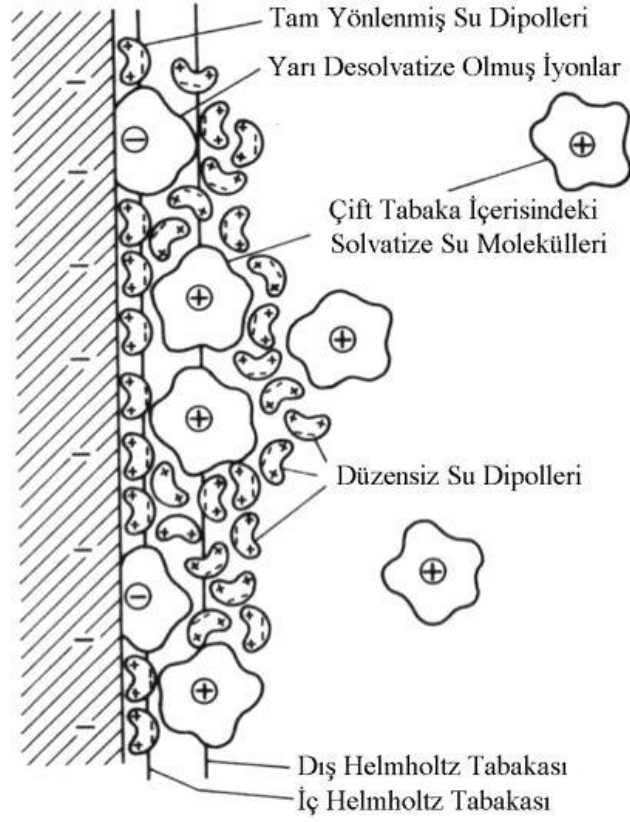
5.5.1 Elektrolitik yöntemde madde transferi

Elektroliz yöntemi ile elde edilen metal veya alaşım tozlarının temel ilkeleri redüklenmesi amaçlanan metal iyonunun katot yüzeyine ulaşması anlamına gelen madde transferi ve katot ürün formunu etkileyecek limit akım kavramları oluşur.

Elektroliz yönteminde prosesin hızını etkileyen en büyük etken elektrolit arayüzeyine ulaşan iyon miktarı ve bu iyonların sağladığı ara kademeler ve redüksiyondur. Elektrolitik yöntemde, oluşan iyonların çözelti içinden elektrotlara ve elektrotlarda oluşan iyonların çözeltiliye kolayca geçmesi istenmektedir. Elektrolit arayüzeyini incelersek, kütle transferi olarak bilinen bu karşılıklı taşınım olayı üç adımda gerçekleşmektedir[49,50]. Bu adımlar;

- Elektrotlar arasındaki elektriksel alanda iyon göçü, migrasyon
- Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde iyon yayınması, difüzyon
- Elektrot/elektrolit arasında oluşan veya oluşturulan bağıl hareket, konveksiyon

İyon konveksiyonu, homojen bir ortamdaki küreciklerin, sürtünme kuvvetleri ile frenleniş hareketi olarak tanımlanabilir. İyon hareketliliği, neredeyse bütün iyonlar için $40-100 \text{ cm}^2/\text{s V}$ değerinde (Bu değer $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta H^+ iyonları için 350 , OH^- iyonları için $200 \text{ cm}^2/\text{s V}$ ile istisnadır) ve iyon hareketliliğinden yararlanılarak migrasyon hızları bulunur. Buna örnek olarak 18°C ve 3 V potansiyel fark altında bir Ag^+ iyonu elektrotlar arası 4 cm olan mesafeyi üç saatte kat eder ve bunun pratikteki anlamı, elektrolitteki iyon konsantrasyonunun düşük olduğu elektrolizlerde, migrasyon etkisinin yok denecek kadar az olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 5.1 Çift tabaka yapısı [51].

Konveksiyon etkisi elektrolit faz sınırında yok sayılabilecek kadar azalır. Bunun sonucunda elektrot yüzeyinde (Nerst tabakası) kütle ve şarj transfer hızını sadece difüzyon mekanizması belirler. Şekil 5.1’de Nerst tabakası görülmektedir. Katodun yanındaki elektrolit tabakasındaki metal iyon konsantrasyonu, katot yüzeyinde oluşan ($Me^{n+} + ne = Me^0$) reaksiyondan dolayı katot yüzeyi ile elektrolit arasında bir konsantrasyon gradyenti oluşturacak ve şekilde devamlı azalacaktır. Bu konsantrasyon gradyenti, metal iyonlarının redüksiyon hızı ile elektrot yüzeyine taşınım hızı arasındaki farktır. Bu fark artan akım yoğunluklarında artarak limit akım değerine ulaşmaktadır[50,51].

6. LİTERATÜR TARAMASI

6.1 Elektroliz Yöntemi ile Toz Metal Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

8,33-8,82 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve 1,48 mM KNO_3 içeren 25°C deki elektrolit ve kurşun kalemden elde edilen 2,2 mm çapında grafit çalışma ve karşıt elektrot kullanılarak bakır tozu üretilmiştir. Farklı gerilimlerde (3, 10 ve 15 V), akım yoğunluklarında (1.36 ve 0,03 mA/cm²) ve pH (4.36, 3.11 ve 3,00) değerlerinde üretilen bakır tozlarının karakterizasyonu yapılmıştır[52].

Maksimović vd. galvano statik olarak üretilen bakır tozlarının akım yoğunluğuna bağlı olarak morfolojisinin nasıl değiştiğini çalışmışlardır. Bu çalışmada 145 g/L sülfürik asit ve 18 g/L bakır derişimine sahip 50°C deki elektrolite 7.71, 10,28 ve 36,00 A/dm² değerlerinde akım yoğunluğu uygulamışlardır. Düşük akım yoğunluklarında (7,71 ve 10,28 A/dm²) iri (masiv) yapılı dendritik toz oluşumu gözlenmiş, ancak yüksek akım yoğunluklarında (30,0 ve 36,0 A/dm²) bu yapı yok olmuştur. En küçük toz boyutu (~ 50 µm) 30,0 A/dm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir[53].

Çeşitli bakır derişimlerinde (5, 10 ve 15 g/L Cu^{+2}) 60°C deki elektrolit ile galvano statik olarak farklı akım yoğunluklarında (200, 250 ve 300 mA/cm²) bakır katot üzerinde biriktirilmiştir. Bu çalışmalarda artan akım yoğunluğu ve elektrolit sıcaklığı ile toz partiküllerinin boyutunun düştüğü, fakat elektrolitin artan bakır derişimi ve grafit elektrotun artan dönüş hızı ile toz boyutunun arttığı belirlenmiştir[54].

Elektrolitik bakır tozlarının morfolojisine ve görünür yoğunluğuna bakır iyonlarının derişimi ve elektrolit sıcaklığının etkisi, yüksek akım yoğunluğunda ve galvano statik şartlar altında araştırılmıştır. 150 mA/cm² ve 1000 ± 20 mV (standart colomel elektrota (SCE) karşı) potansiyelde gözenekli ve disperse bakır tozları düşük bakır konsantrasyonlarında (0.120 M Cu^{+2} + 0.50 M H_2SO_4) elde edilmiştir. Bu şartlar altında bakır elektro birikimi ile paralel yüksek oranda hidrojen oluşumu gözlenmiştir[55].

Elektrolit özelliklerinin elektro kazanım ile toz bakır üretimine etkisi araştırılmıştır. Ana elektrolit özellikleri olarak sıcaklık, sirkülasyon oranı, Cu ve H_2SO_4 derişimi, hücrede kalma süresi ve organik banyo reaktifleridir. Organik reaktifler haricindeki bütün parametrelerin artışının proses üzerinde pozitif etkisinin olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmalarda uygulanan ortalama hücre voltajları 2.853, 2.729 ve 2,430 V tur, artan voltaj ile katodik akım veriminin arttığı tespit edilmiştir[56].

15 g/L Cu ve 140 g/L H₂SO₄ derişimine sahip elektrolitten 771-3600 A/m² arasındaki akım yoğunluklarında ve %85-92 arasında değişen akım verimlerinde bakır tozu üretilmiştir[57]. Döner silindir katotlu bir hücrede gerçekleştirilen (3.5 cm çap, h: 5 cm) araştırmada 10 g/L Cu²⁺, 100 g/L H₂SO₄ içeren başlangıç çözeltilerinden bakır %78 akım verimiyle 3.97 kWh/kg Cu spesifik enerji tüketimi ile geri kazanmışlardır[58].

Son zamanlarda elektronik hurdalardan bakır tozu üretimine dair çalışmalara rastlanmıştır. Bunlardan birinde kırılmış ve öğütölmüş hurdalar mekanik ayrıştırma işlemlerinden sonra metalece zengin kısım amonyak liçine tabi tutulmuş sonrasında solvent ekstraksiyonla bakırca zengin bir sıyırma çözeltisi elde edilmiştir. Sıyırma çözeltisinden bakır 0,5 molar oleik asitle çok ince toz formunda çöktürölmüştür[59].

Başka bir elektronik hurdalardan bakır üretimi (toz formda değil masiv yapıda üretilmiş) çalışmasında ise yine kırılmış ve öğütölmüş elektronik hurdalar mekanik ayrıştırma işlemlerinden sonra metalece zengin kısmı bir paslanmaz çelik sepete konarak elektroliz işlemi ile bakır üretilmiştir[60]. Diğer bir elektronik hurdalardan bakır geri kazanımı çalışmasında hurdadaki kurşun ve kalaydan temizlenmiş, bakır üretimi çalışılmış, bu amaç için elektroliz yöntemi kullanılmış, kurşun çökelmiş, kalay çözeltide kalmış ve 27 kWh/ton güç tüketimi ile bakır katotta biriktirilmiştir[61].

Yukarıdaki çalışmaların hepsinde elektro kazanımda olduğu gibi (çözünmeyen anot ve katot elektrot kullanımı) çözeltiden bakır tozu üretilmiştir. Tez çalışmalarında farklı olarak anot elektrot olarak kullanılan hurda soketten bakır tozu üretimi gerçekleştirilecektir. Başka bir ifadeyle tez çalışmalarında yukarıdaki çalışmalardan temel farkı; yukarıdaki çalışmalarda çözünmeyen elektrotlar kullanılarak çözeltiden toz üretimi gerçekleştirilirken, tezde çözünür hurda soket anot kullanılarak toz metal üretimi araştırılacaktır. Aynı zamanda elmas geri kazanımda gerçekleştirilecektir.

6.2 Hurda Elmas Testere Soketlerinden Elmas Geri Kazanımı Üzerine Yapılan Hidrometalurjik Çalışmalar

Soket yapısındaki değerli metaller sıcak-presleme ve sinterleme işleminden sonra daha yoğun ve daha soy bir karaktere sahip olmaktadır. Bu nedenlerle soket matris yapısındaki metallerin oksitleyici şartlarda liçi hiç kolay olmamaktadır, yani soketteki metallerin çözünmesi, basit metal elementlerinin çözünmesinden çok daha zor olmaktadır[62]. Bu nedenle hidrometalurjik çalışmalarda genelde kral suyu gibi çok güçlü asidik çözeltiler kullanılmıştır[62,63,64]. Skury vd. hurda elmas testere soketleri oksitleyici reaktifler içeren çok kuvvetli asit çözeltisinde (300 mL HNO₃ + 100 mL HCl (kral suyu)) çözüdüremektedir. Soketin tamamen çözünmesinden sonra geride kalan katı atık çözeltiden filtre edilip yıkanmıştır.

Daha sonra filtre edilen ve yıkanan katı atık 16 g K₂Cr₂O₇ ve 50 mL H₂SO₄ içeren çözeltiliyle işleme tabi tutularak elmas haricindeki bütün katıların çözüdüürülmesi sağlanmış ve böylece hurda soketten elmas geri kazanımını gerçekleştirmişlerdir[63]. Ancak bu çalışmada kullanılan oksitleyici reaktiflerin ve çözelti sıcaklığının ne olduğu belirtilmemiştir. Celep vd. hurda soketten elmas geri kazanımı için yaptığı çalışmada kral suyu kullanılarak hidrometalurjik işlemlerle elmas geri kazanımı yapmıştır[64]. Wang vd. hurda soketi hacimce 3:2 oranında saf hidroklorik ve nitrik asit içeren çözeltide 96 °C çözüdürebilmişler ve toz elde edebilmek içinde oksalik asit kullanmışlardır[62].

Yapılan çalışmalar gösteriyor ki hurda soketler ancak oksitleyici reaktifler varlığında çok kuvvetli asitler ile yüksek asit derişimlerinde (6M) (çok korozif ortamlarda) ve uzun süre çözme işlemleri ile çözüdüürülebilir. Sonuç olarak, hurda soketlerin matris yapısındaki metallerin sıcak-presleme ve sinterleme işleminden sonra daha yoğun ve daha soy bir karaktere sahip olması hidrometalurjik geri kazanım yöntemlerinin uygulanabilirliği sınırlanmaktadır. Ayrıca bu hidrometalurjik işlemlerde çözeltiye geçen metallerinde geri kazanımı için çöktürme reaktiflerine ihtiyaç duyulmaktadır ve ayrıca ek işlemler olarak çözelti arıtımı, çöktürme, elektrokazanım gibi işlemler yapılması gerekmektedir. Fakat tez çalışmalarında ise düşük sıcaklık ve asit derişimlerinde hem elmasların hem de metallerin toz formunda geri kazanımı hedeflenmektedir ki bu durum hidrometalurjik yöntemlere büyük bir üstünlük sağlamaktadır.

7.MALZEME VE YÖNTEM

7.1 Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Bu tez çalışmasının amacı; kullanım ömrünü doldurmuş elmas takviyeli soketlerden elektro çözündürme-biriktirme yöntemi ile elmas takviyeli soketlerde bulunan değerli metalleri ve elmasları elde etmektir. Bu elmas esaslı soketler çeşitli firmaların imal ettiği kullanım ömrünü doldurmuş elmas takviyeli soketler olup bu tez kapsamında soket üretimi yapan Turanoğlu Diamond Tools (Sivas-Türkiye) firmasından tedarik edilmiştir. Firma ticari olarak kullanılmaz hale gelen bu hurda soketleri bir varilde biriktirmektedir ve herhangi bir geri dönüşüm sürecine tabi tutmamaktadır.

Üretilen soketlerin bir yüzeyinde elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi için soketler tamamen epoksi ile kaplanmıştır (Şekil 7.1). Epoksiye alınan numunenin bir yüzeyi zımparalanarak aktif yüzey alanı elde edilmiştir. Böylece elektrokimyasal deneyler için sabit bir aktif yüzey alanı oluşturulmuştur. Epoksiye alınan tüm numunelerin aktif yüzey alanı $3,6 \text{ cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

Katot olarak ise $3,6 \text{ cm}^2$ aktif yüzey alanına sahip epoksiye alınmış 316L paslanmaz çelik kullanılmıştır. Epoksi malzemesi Epakem marka epoksi reçine ve sertleştiriciden oluşmaktadır. Ağırlık olarak 2:1 oranında karıştırılan epoksi reçine ve sertleştirici ısı açığa çıkarana kadar karıştırılarak homojen şeffaf hale getirilmiştir. Önceden kablo bağlantısı yapılan soketler özel olarak hazırlanmış kalıplara yerleştirilmiş ve üzerine epoksi dökülerek 24 saat kürlenmiştir.



(a) Deneyde kullanılan soket



(b) Epoksi ve kablo bağlantısı yapılmış soket



(c) katot olarak kullanılan 316L paslanmaz çelik arka yüzey



(d) ön yüzey katot olarak kullanılan 316L paslanmaz

Şekil 7.1 Deneylerde kullanılan soket ve 316L paslanmaz çelik



(a) Anot ve katotun deney için sabitleme şekli



(b) Anot ve katotun hücreye yerleştirme şekli
Şekil 7.2 Deneysel çalışmaların yapılışı

Çalışmalarda kullanılan elektrotlar ve hücre Şekil 7.2’de görülmektedir. Anot ve katot arasındaki mesafe 1 cm olarak belirlenmiştir. Elektrotlar arası mesafeyi sabit tutmak ve elektrolitin manyetik balıkla karıştırılması sırasında elektrotların sabit kalması için bu şekilde görüldüğü gibi bir düzenek hazırlanmıştır. Elektrolit hacmi 150 mL olarak belirlenmiştir.

Hurda soketlerden rastgele bir miktar alınarak bunların portatif Thermo Scientific Gold+ marka XRF cihazı ile kimyasal analizi yapılmıştır. Hurda soketlerin analizleri General Metals modunda 120 saniye bekletilerek analiz edilmiştir. Deney çalışmaları için hazırlanan elektrolitin analizleri deney öncesi ve deney sonrası elektrolitin içindeki Cu^{+2} derişimlerini Mining Cu/Zn modunda 120 saniye bekletilerek analiz edilmiş ve Şekil 7.3’de gösterilmektedir.



Şekil 7.3 XRF cihazı

Bu tezde yapılan deneysel çalışmalarda elektrolit hazırlamak için kullanılan kimyasallar tablo 7.1’de verilmiştir. Ürünlerin katalog bilgileri kullanılarak gerekli metal tuzu miktarı hesaplandı ve saf su eklendi. Elektrolit içerisinde tuzların tam çözünmesini sağlamak için manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra belirlenen miktarlarda asit eklenerek elektrolitler hazırlanmıştır. Şekil 7.4’de sırasıyla bakır sülfat fotoğrafı verilmiştir.

Tablo 7.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve markaları

Kimyasal	Marka
(CuSO ₄).5H ₂ O (%98)	Sigma Aldrich
H ₂ SO ₄ (%98)	Merck



Şekil 7.4 Bakır sülfat elektrolitin fotoğrafı

Elektrokimyasal deneyler sonrasında elde edilen veriler doğrultusunda yapılan çalışmalar, Rigol DP832A programlanabilir güç kaynağı (Şekil 7.5) ile yapılmıştır. Bakır esaslı soketlerin ön çalışma şartları deney süresi 30 dk, akım yoğunluğu 1 – 25 A/dm², bakır derişimi 0- 50 g/L, sülfürik asit derişimi 50- 200 g/L, elektrolit sıcaklığı 25 °C- 60 °C, elektrolit karıştırma hızı 100 rpm ile 750 rpm arasında değiştirilmiştir.



Şekil 7.5 Programlanabilir güç kaynağı



Şekil 7.6 Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı

Hurda soketlerin, imal ettirilen soketlerin, deneyler sonrası elde edilen toz numunelerin toz metal boyut analizleri şekil 7.6'da verilmiş olan Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (CÜTAM) Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut analiz cihazı ile yapılmıştır



Şekil 7.7 Mira3XMU-Tescan taramalı elektron mikroskobu.

Tozların yüzey incelenmesi ve yüzey analizleri için Şekil 7.7’de verilmiş olan Mira3XMU-Tescan marka taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Taramalı elektron mikroskobu analizleri de CÜTAM’da yapılmıştır.

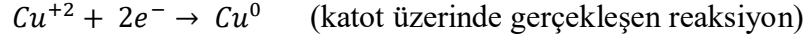
7.2 Yöntem

Hurda elmas esaslı soketlerinden elmas ve değerli metal tozlarının yeniden kullanılabilir şekilde elde edilmesi çalışmalarında elektrometalurjik metotlardan elektrolitik çözündürme-biriktirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem bakır-bakır sülfat çözeltisi için Şekil 7.8’deki diyagramda basitçe özetlenmiştir. Bu sistemde anot ve katot arasına akım uygulandığında $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ türü elektrolitte şunlar gerçekleşmesi beklenmektedir:

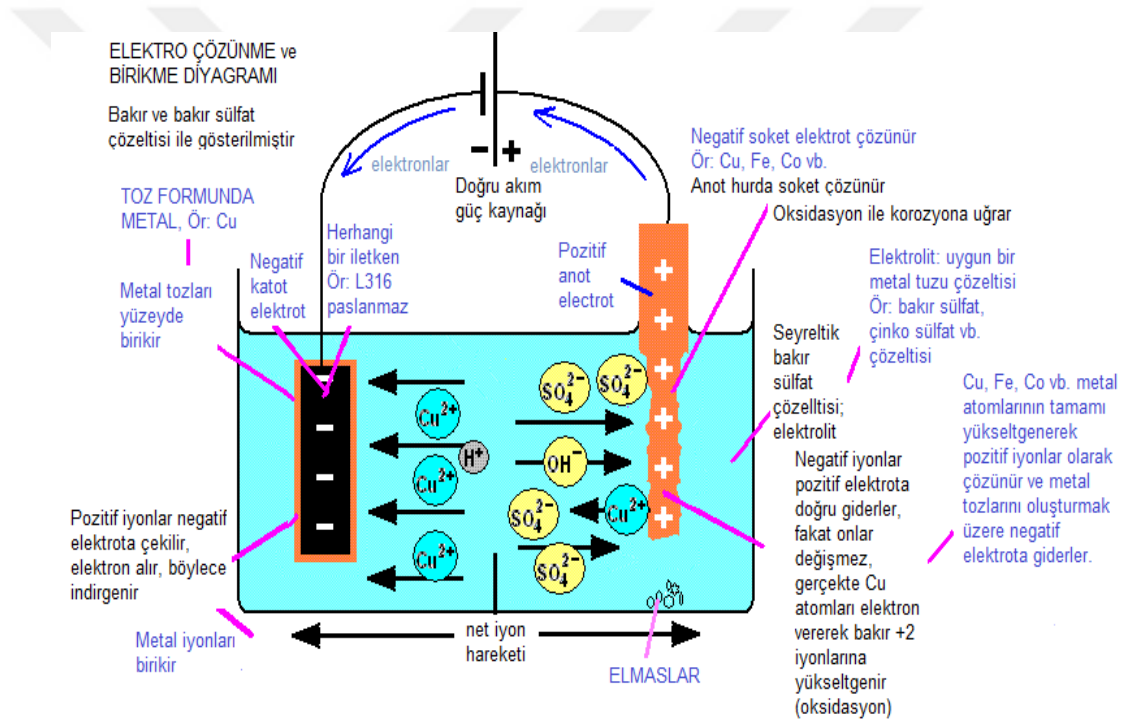
Anotta anodik oksidasyon sonucu bakır Cu^{+2} iyonları halinde çözünerek çözeltiliye geçerken, elektronlar anot metal üzerinden devreye geçer. Bu sırada hurda soket içindeki elmas çözünmeyeceğinden hücrenin tabanında birikir.

- $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2e^-$ (anot üzerinde gerçekleşen reaksiyon)
- Anot üzerinden dış elektrik devresine iletilen elektronlar katoda ulaşarak devreyi tamamlamaktadır.
- Elektrolitin içindeki Cu^{+2} iyonları migrasyon sonucu katot yüzeyine ulaşır.

- Katot yüzeyine ulaşan Cu^{+2} iyonları anottan iletilmiş olan elektronlarla tekrar birleşerek metal formuna indirgenirler. Eğer sistem yüksek akım yoğunluğunda elektrolit de düşük bakır derişiminde çalıştırılır ise katot üzerinde oluşan bakır toz formunda olacaktır.



Bu elektrot reaksiyonlarından, toplam reaksiyon olan, bakır elektro çözündürme-biriktirme elektrolizinde enerji tüketimi olmadığı görülür. Ancak anodik ve katodik reaksiyonlar kinetik engeli olduğundan aşırı voltajlar ve bağlantılardaki dirençlerden kaynaklı voltaj düşüşleri de göz önüne alınmalıdır.



Şekil 7.8 Bakır-bakır sülfat çözeltisi için basit elektro çözündürme-biriktirme diyagramı.

Elektro çözündürme-biriktirme deneme çalışmaları, güç kaynağı belirlenen akım yoğunluğunu elde edecek şekil belirli bir akıma sabitlenmiş ve bu sabit akımda değerinde 30 dk sürelerde deneyler yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak çözünmesini istediğimiz soket bağlanırken karşıt elektrot olarak 316L paslanmaz çelik kullanılarak deneyler yapılmıştır. Yani soket anot ve 316L paslanmaz çelik katot elektrot olarak

kullanılmıştır. Deney öncesinde ve sonrasında soket saf su ile yıkanıp temizlenip kurutulduktan sonra hassas terazide tartılarak soketin çözünme miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Anodik akım verimi} = \left(W_{\text{Çözünen soket miktarı (g)}} / W_{\text{Teorik (g)}} \right) * 100$$

$$\text{Burada } W_{\text{Teorik (g)}} \text{ Faraday Kanunundan } [W = (M * I * t) / (nF)]$$

$$\text{Katodik akım verimi} = \left(W_{\text{Çözünen soket miktarı (g)}} / W_{\text{Teorik (g)}} \right) * 100$$

$$\text{Burada } W_{\text{Teorik (g)}} \text{ Faraday Kanunundan } [W = (M * I * t) / (nF)] \text{ hesaplanmıştır.}$$

Burada W gram cinsinden anotta çözünen metalin ağırlığını, M metalin atomik kütesini, I akımı, t saniye cinsinden işlem süresini, n indirgenme tepkimesinde tüketilen elektronun mol sayısını ve F, Faraday sabitini (~ 96500 A·sn) temsil etmektedir.

Deney sonunda katot olarak kutuplanan paslanmaz çelik elektrot, filtre kâğıdının üzerinde saf su ile yıkanarak elektrot üzerinde oluşan tozların bu filtre kâğıdında toplanması sağlanmıştır. Ayrıca deney sonunda elektrolit bir filtre kâğıdından geçirilerek karıştırmadan dolayı elektrolit içine düşen toz parçacıklarda toplanmıştır. Fitlere kâğıtları üzerindeki tozlar bol saf su ile durularak elektrolit çözeltisinden arındırılmış, etüvde kurutulmuş ve tartılarak elde edilen toplam toz miktarı belirlenmiştir. Bu veri anodik verim hesabındaki benzer şekilde katodik verim hesabında kullanılmıştır.

Ön çalışmaların deneme deneylerinden, literatür verilerinden faydalanılarak, elektro çözündürme ve toz biriktirme prosesini etkileyen parametrelerin (akım yoğunluğu, elektrolit metal iyonu konsantrasyonu ve asit miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklık) detaylı olarak incelendiği deney grubundan oluşmaktadır. Bu amaç doğrultusunda toz morfolojisi, toz tane boyut dağılımı anodik ve katodik verim gibi proses için önemli sonuç faktörleri incelenmiştir.

8.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Bakır Esaslı Soketlerin Analizleri

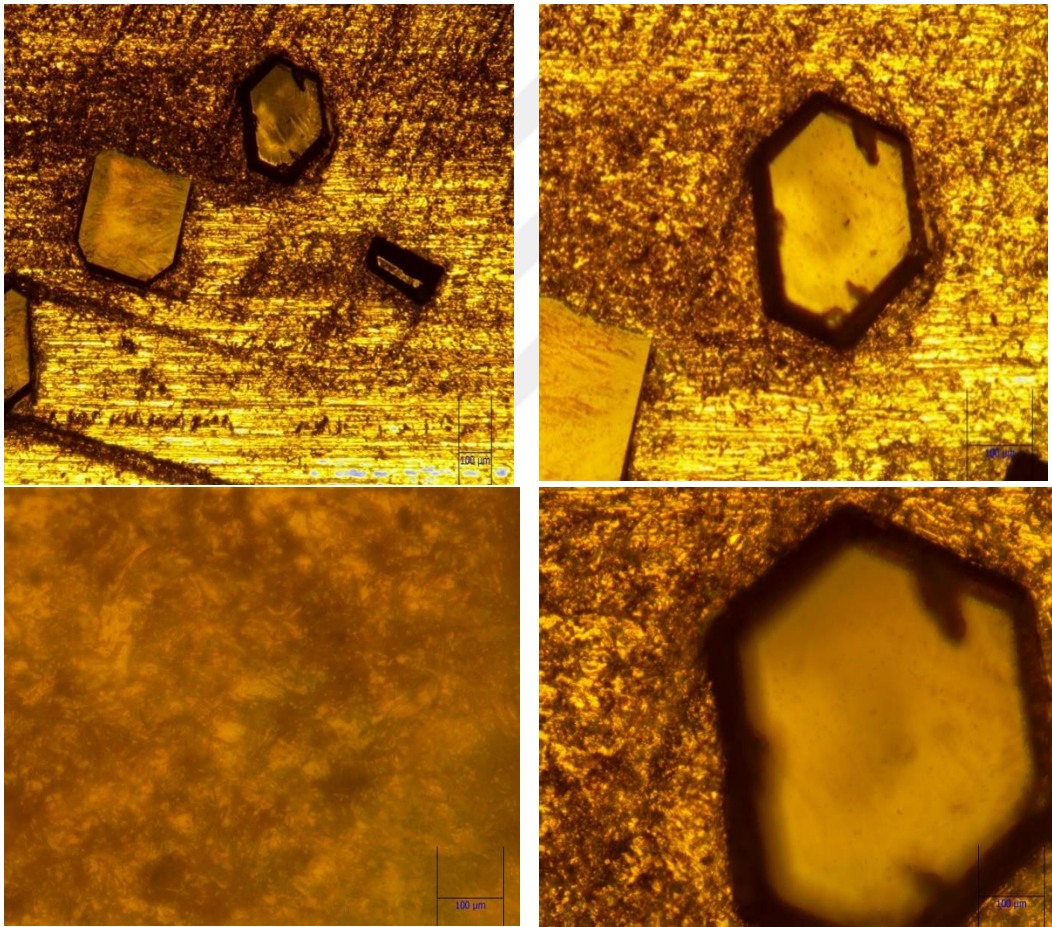
Kimyasal içeriğine göre hurda bakır soket olarak değerlendirilen soketlerin XRF ile yapılan ağırlıkça yüzde kimyasal analiz sonuçları ve bunların ortalaması Tablo 8.1’de sunulmuştur. Bu tablo incelendiğinde çok farklı kompozisyonlarda bakır esaslı soketlerin olduğu görülmektedir. Bu durum soket imalatçı firmaların kendine özgü çok farklı kompozisyonlarda bakır esaslı soketler imal ettiğini göstermektedir. Bakır esaslı soket olarak sınıflandırılan bu tabloda kalay içeriği %10’nun altında olan analizler gruplandırılmıştır. Ancak bazı firmalar bakır içerikli soket olarak %10’nun üzerinde kalay içeren soketlerde imal etmektedir. Dolayısıyla bakır ve bronz esaslı soketlerde kompozisyona göre net bir ayırım yapmak mümkün olmamaktadır. Bu nedenle Turanoğlu Diamond Tools firması ile görüşülerek bakır esaslı soket olarak en fazla kullanılan kompozisyonda bakır esaslı soketler ürettirilmiştir. Bu soketin analizi de Tablo 8.1’de deney soketi satırında sunulmuştur.

Tablo 8.1 Hurda bakır soket olarak nitelendirilen soketlerin ağırlıkça % kimyasal analizi.

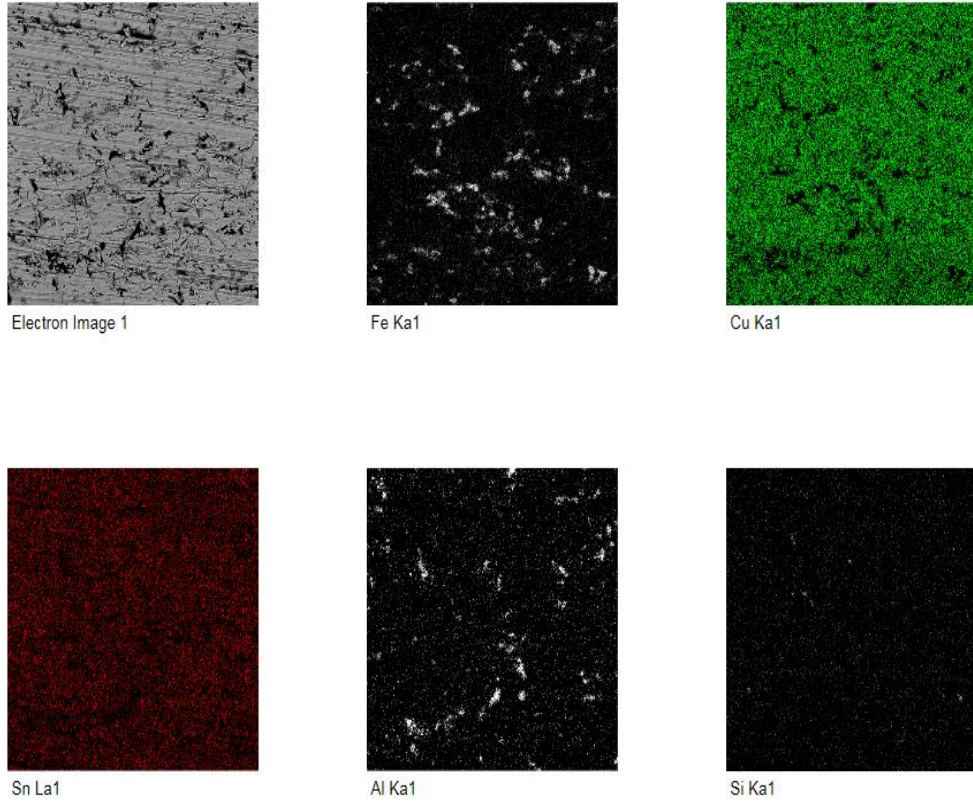
Örnek No	Cu	Sn	Co	Fe	Si	Al	Ni	Zn	Ag
1	87,54	5,89	0,47	2,13	1,60	1,47	0,38	0,09	0,30
2	79,52	2,02	1,02	7,50	0,00	0,00	0,13	0,50	0,31
3	84,10	0,21	2,52	3,75	3,78	4,04	0,12	0,15	1,08
4	76,42	0,41	0,46	2,59	0,00	0,87	5,12	0,61	1,32
5	73,38	7,13	0,10	0,23	6,52	2,78	9,12	0,28	0,01
6	75,48	8,28	1,10	11,23	0,86	0,77	1,90	0,14	0,01
7	71,58	6,68	4,07	5,07	4,03	1,52	0,85	1,75	2,27
8	74,95	8,63	0,63	12,33	0,67	0,38	1,96	0,12	0,01
9	67,25	6,65	8,08	14,15	1,17	0,92	1,42	0,10	0,00
10	72,21	8,12	4,77	11,18	1,71	1,25	0,24	0,20	0,00
11	67,85	7,74	5,96	3,67	2,84	2,10	0,79	6,26	1,17
12	69,46	7,76	5,80	10,72	3,33	2,03	0,35	0,21	0,00
Ortalama	74,98	5,79	2,91	7,04	2,21	1,51	1,87	0,87	0,54
Deney Soketi	80,58	11,18	0,26	4,88	0,56	2,20	0,00	0,13	0,00

Tablo 8.1’de kimyasal kompozisyonu Deney Soketi (bu soketler Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiştir) olarak verilen soketin mikro yapısı optik mikroskop (Şekil 8.1) ve taramalı elektron mikroskopunda (Şekil 8.2) incelenmiştir. Optik mikroskopta bakır soket mikroyapısı ile beraber sentetik elmas partiküllerin ara yüzey uyumu ve mikroyapıda nasıl dağıldığı anlaşılmıştır. Karşılaştırma amacı ile taramalı

elektron mikroskobu (SEM) incelemesinde haritalama yöntemiyle hangi elementlerin bir katı çözelti oluşturduğu veya birbiri içerisinde çözünmeyen fazların belirlenmesine çalışılmıştır. Cu soket için optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobundan elde edilen resim ve veriler Şekil 8.1 ve Şekil 8.2’de sunulmuştur. Örnekteki bakır ve kalay dağılımı incelendiğinde kalayın bakır içerisinde çözünerek katı çözelti oluşturduğu görülmektedir. SEM fotoğrafında görülen koyu gri bölgelerde demirin yoğunlaştığı ve herhangi bir metal ile etkileşime girmediği varsayılabilir. Siyah bölgelerde ise alüminyumun yoğun olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. Çok az bulunan silisyumun ise yapının geneline homojen olarak dağıldığı varsayılabilir.



Şekil 8.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı soketin optik mikroskop fotoğrafları.



Şekil 8.2 Turanoğlu Diamond Tools firmasına ürettirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan bakır esaslı socketin SEM (EDS-Map) analizi sonuçları.

8.2 Akım Yoğunluğunun Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine Etkisi

Uygulanan akım yoğunluğunun katodik toz metal üretimine ve anodik socket çözünme proseslerine etkilerini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Şekil 8.3’de akımın katodik verime etkisini gösterilmiştir. Deneylerde akım yoğunluğu 1 – 25 A/dm² değiştirilirken diğer koşullar Bakır Derişimi: 15 g/L Cu⁺², Asit Derişimi: 100 g/L H₂SO₄, Sıcaklık: 25 °C, Karıştırma Hızı: 200 rpm olarak sabit tutulmuştur. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 8.2’de sunulmuştur.

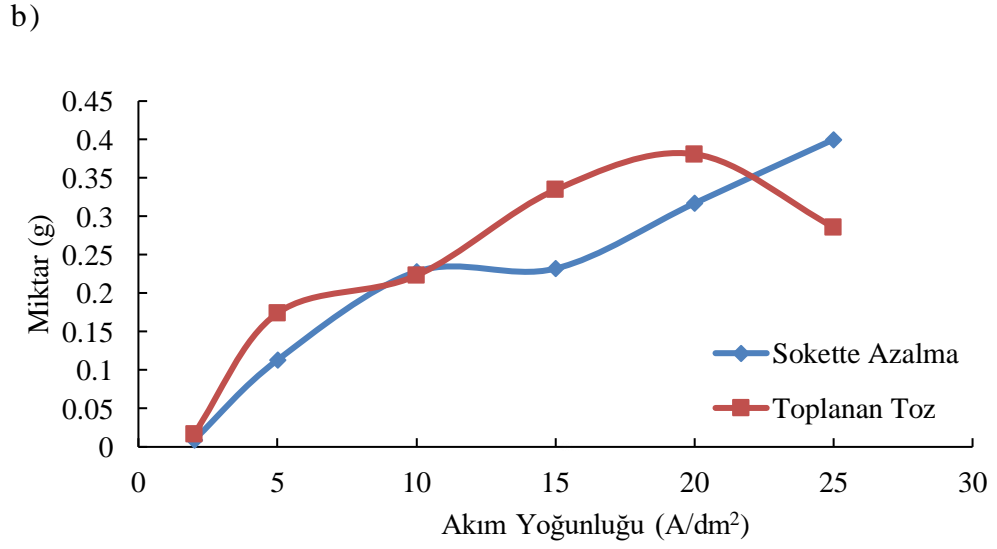
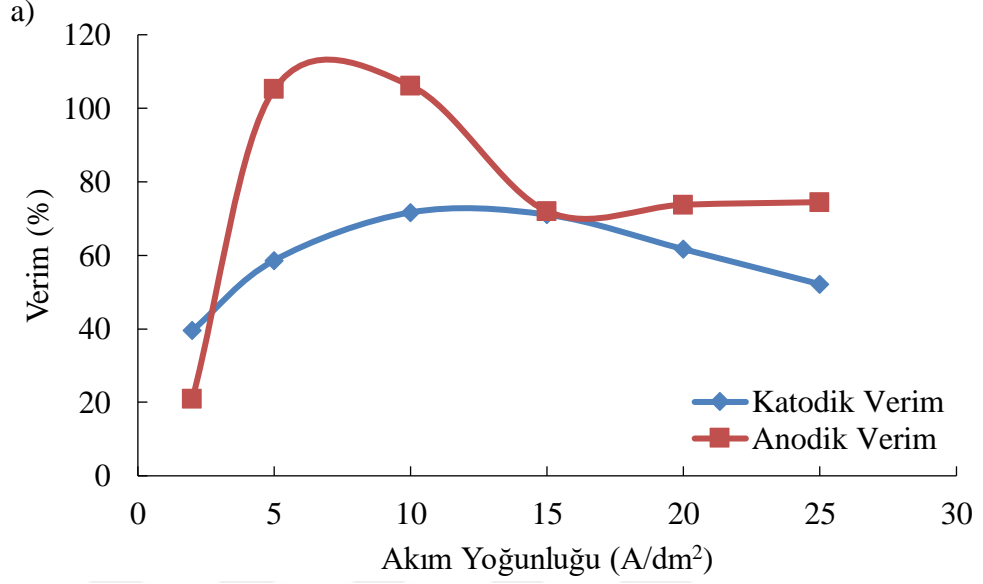
Tablo 8.2 Akım yoğunluğunun elektro çözündürme ve toz metal üretim prosesine etkisi.

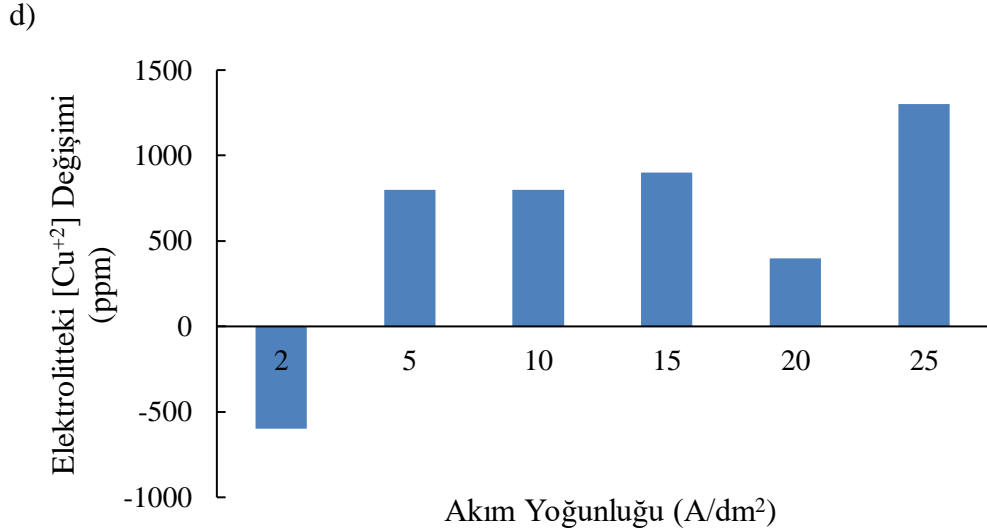
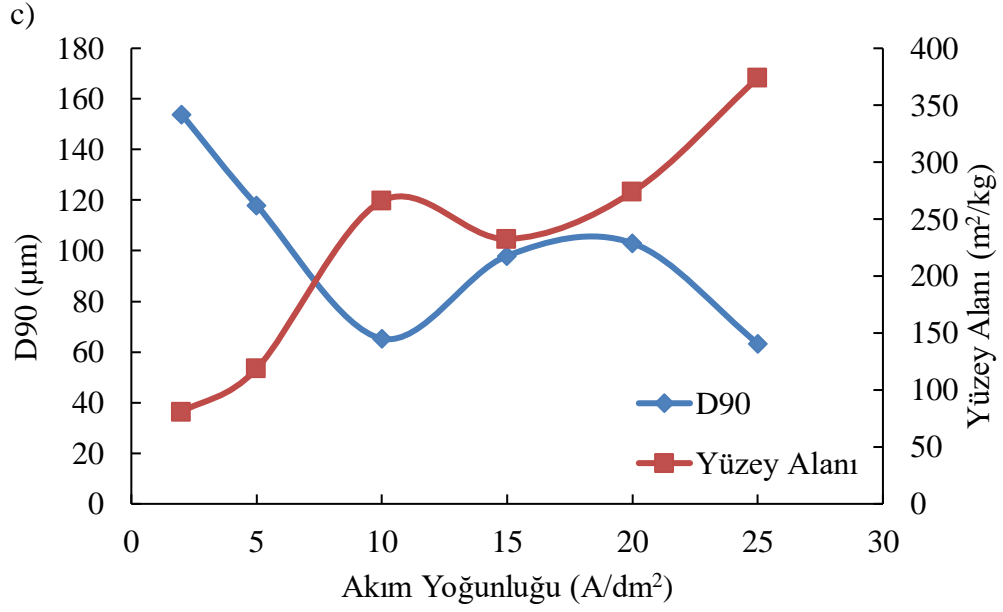
Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Soket te Çözünme (g)	Katotta Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
2	0,009	0,017	20,9	39,6	-600	47,1	88,3	154	80,8
5	0,113	0,063	105,2	58,6	800	30,1	61,5	118	118,6
10	0,228	0,154	106,1	71,7	800	12,4	33,0	65,3	265,9
15	0,232	0,229	84,2	71,1	900	14,1	34,7	98	232,6
20	0,317	0,265	73,8	61,7	400	11,6	53,9	103	273,8
25	0,400	0,280	74,5	52,1	1300	7,78	24,4	63,4	373,8
Ticari bakır tozu						15,6	30,5	67,9	216,9

Bu tablodaki verilerin grafiksel sonuçları da Şekil 8.3’de grafiksel olarak verilmiştir. Şekil 8.3 (b)’de görüldüğü gibi uygulanan akım yoğunluğunun artması ile katotta toplanan toz miktarı ile soketteki azalma miktarları artmaktadır. Fakat katodik akım verim grafiği incelendiğinde (Şekil 8.3 (a)) maksimum katodik veriminin 10 A/dm² ve 15 A/dm² olduğu görülmektedir. 10 ve 15 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan deneylerde % 71 katodik verim olduğu görülmektedir. 15 A/dm² akım yoğunluğunun üstüne çıkıldığında katodik verimin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu değerden sonra katot yüzeyinde H₂ gazı oluşumunun başladığı düşünülmektedir. Şöyle ki hücreye sağlanan elektronların bir kısmı H⁺ iyonlarının katotta H_{2(g)} indirgenmesinde kullanılmakta buda doğal olarak katodik akım verimini düşürmektedir. Akım yoğunluğunun katot elektrot üzerinde elde edilen toz boyutuna etkisi Şekil 8.3 (c)’de sunulmuştur.

Toz karakterizasyonunda parçacık boyut analizi ve özgül yüzey alanının belirlenmesi son derece önemlidir. Çünkü üretilen tozların topaklanması hakkında bilgi vermektedir. Depolanmış yüzey enerjisi, yüzey alanı ile doğru orantılı, parçacık boyutu ile ters orantılıdır. Depolanmış yüzey enerjisi ne kadar fazla ise topaklanma eğilimi o denli fazla olmaktadır. Toz boyutunun hesaplarken Lazer Kırınım tekniği kullanıldı. Malvern parçacık boyut analiz cihazı kullanılmıştır. Üretilen tozun şekli dentritik ve düzensiz olduğundan dolayı eşdeğer küresel çaplar olarak Dv10, Dv50 ve Dv90 otomatik olarak cihaz tarafından hesaplanmıştır. Bu değerler birikimli parçacık boyut dağılımı grafiğinden elde edilir. Parçacık boyutu analizinde ticari bakır tozlarında Dv10, Dv50 ve Dv90 değerleri sırasıyla 15,6, 30,5 ve 67,9 µm olarak ölçülmüştür. Ayrıca üretilen ve ticari olarak kullanılan tozların özgül yüzey alan değerleri otomatik olarak hesaplanmıştır. Ticari soket üretiminde kullanılan tozun

özgül yüzey alanı 216,9 m²/kg olarak ölçülmüştür. Tablo 8.2’de üretilen ve ticari tozların parçacık boyutu ve özgül yüzey alanı açısından incelendiğinde 10 ve 15 A/dm² akım yoğunluklarında üretilen bakır tozların uyum içinde olduğu görülmektedir.





Şekil 8.3 Akım yoğunluğunun (a)anodik ve katodik verime etkisi, (b)sokette azalmaya etkisi, (c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, (d)elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.

Şekil 8.3 (d)'de ise elektro çözündürme deneyi sonrasında elektrolit içerisindeki bakır derişiminin değişimi görülmektedir. 2 A/dm² yapılan deneyde elektrolit bakır derişiminde düşüş görülmektedir. 5 A/dm² ve bu akım yoğunluğunun üstünde yapılan deneylerde ise elektrolit bakır derişiminin arttığı görülmektedir. Elektrolit bakır derişiminin artması anodik reaksiyonların, katodik reaksiyonlardan çok daha hızlı ilerlemiş olduğunu göstermektedir. Bu nedenle elektrolitteki bakır derişimi bir miktar artmıştır. Düşük amper yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda (2 A/dm²) elektrolit bakır

derişimi düştüğü görölmektedir. Dolayısıyla üretilen tozun bir kısmının elektrolite eklenen bakırdan oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu durum zamanla elektrolitteki Cu^{+2} 'nin düşmesine neden olur. Bu durumda istenmez çünkü hücredeki bakır derişimini sabit tutmak için devamlı hücreye bakır tuzunun eklenmesi gerekir. Çünkü tez çalışmasının amacı bakır tuzlarından toz bakır üretimi değil, hurda socketin toz bakıra dönüştürölmesidir. Bu nedenden dolayı çözelti içerisindeki bakır derişimini değiştirmeden katotta toz birikimini sağlayan 15 A/dm^2 akım yoğunluğu seçilerek ön çalışmalara devam edilmiştir.



(a) $1-7 \text{ A/dm}^2$



(b) $1-7 \text{ A/dm}^2$



(c) $10-20 \text{ A/dm}^2$

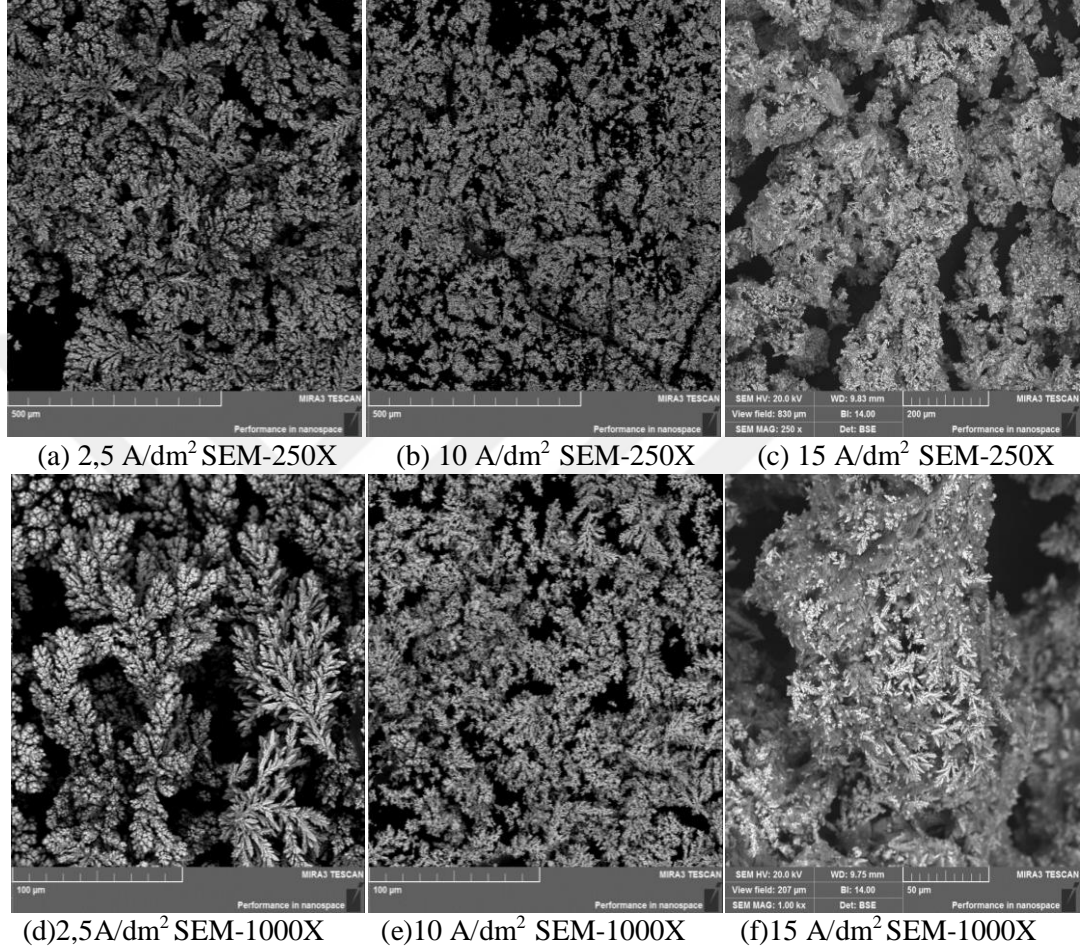


(d) $10-20 \text{ A/dm}^2$

şekil 8.4 $1-7 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda yapılan çalışmalarda deney sonrası a)katottun fotoğrafı (b)anodun fotoğrafı, (c) $10-20 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda yapılan çalışmalarda deney sonrası (c) katodun resmi (d)anodun fotoğrafı

şekil 8.4'de yapılan deneyler sonrasında akım değişimiyle katot ve anot yüzeylerinin değişimini gösteren fotoğraflar gösterilmektedir. şekil 8.4 (a) ve 8.4 (b)'de $1-10 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda yapılan deneylerde katodun üstünde bakır kaplama oluştuğu görölmüştür. Anodun üstünde ise siyah bir tabaka (anot slime) oluşmuştur.

Şekil 8.4 (c) ve 8.4 (d)'de ise 10-20 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan deneyler verilmiştir. Şekil 8.4 (c)'de katotta toz elde edildiği görülmektedir ve katodun üstünde kaplama oluşmamıştır. Yüksek akım yoğunluklarında (>10A/dm²) yapılan deneylerde soketin yüzeyi temiz olduğu görülmektedir.



Şekil 8.5 Farklı akım yoğunluklarında üretilen bakır tozlarına ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri

Akım yoğunluğunun artması ile manyetik alan artar. Manyetik alan arttıkça bakır iyonlarını katot yüzeyine daha hızlı ve farklı noktalara çarpması ile sonuçlanır. Sonuçta çekirdeklenme bölgeleri artar ve daha küçük tane boyutuna sahip taneler katotta oluşur (Şekil 8.5).

8.3 Elektrolit Cu⁺² Derişiminin Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine

Etkisi

Bu bölümde elektro çözündürme deneylerinde, elektrolit bakır derişiminin etkisini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Tablo 8.3 ve Şekil 8.6'de bakır derişiminin katodik verime etkisi gösterilmiştir. Deneylerde çözeltinin bakır derişimi sırasıyla 0 - 50 g/L değiştirilirken diğer koşullar sabit tutulmuştur.

Elektrolit bakır derişimi arttırıldıkça katodik verimin ve katotta toplanan toz miktarının benzer şekilde arttığı görülmektedir. Şekil 8.6 (a)'da 50 g/L Cu derişimi ile yapılan deneyde %90 verim elde edilmiştir. 50 g/L Cu derişimi ile yapılan deneyde soket 0,215 g çözünmüştür (Tablo 8.3). 40 g/L Cu ile yapılan deneyde ise katodik verim %84 olarak hesaplanmıştır ve soket 0,275 g çözünmüştür.

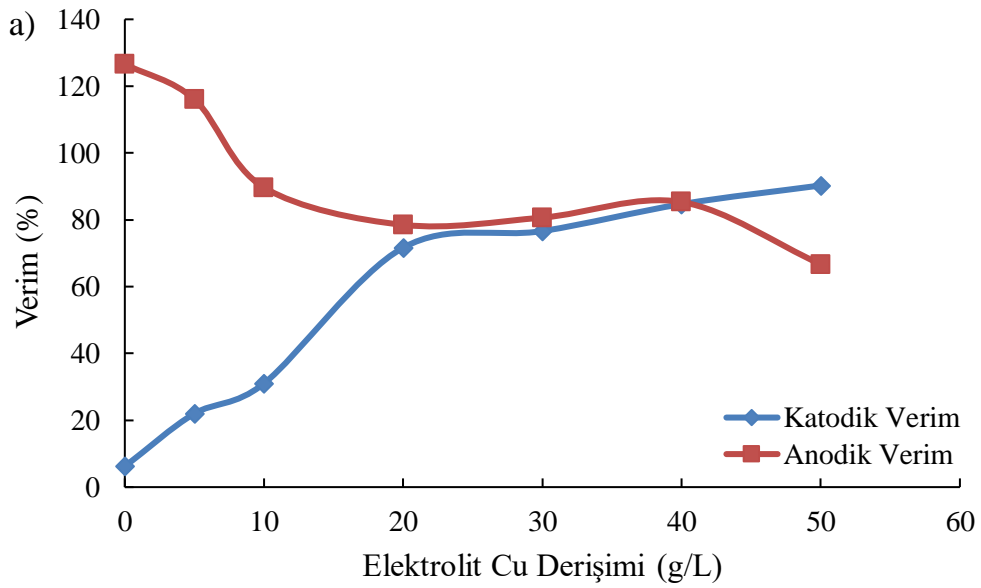


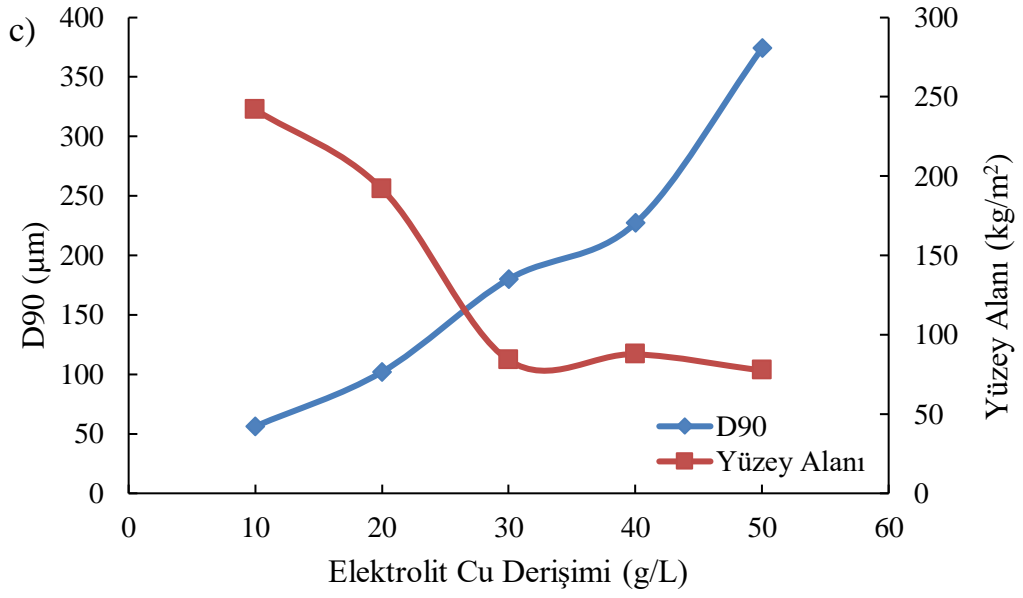
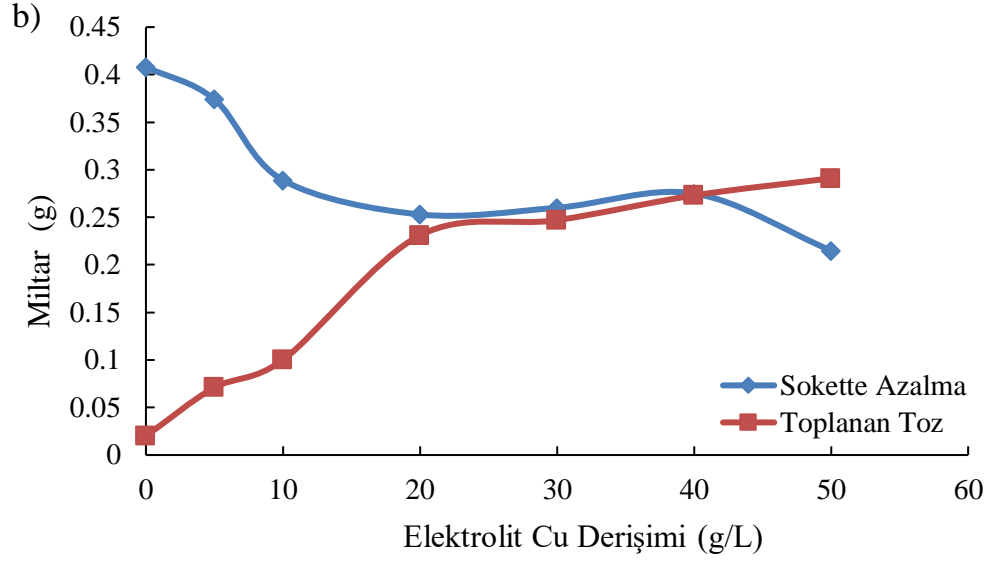
Tablo 8.3 Elektrolit bakır derişiminin etkisinin incelendiği deney verilerinin listelenmesi

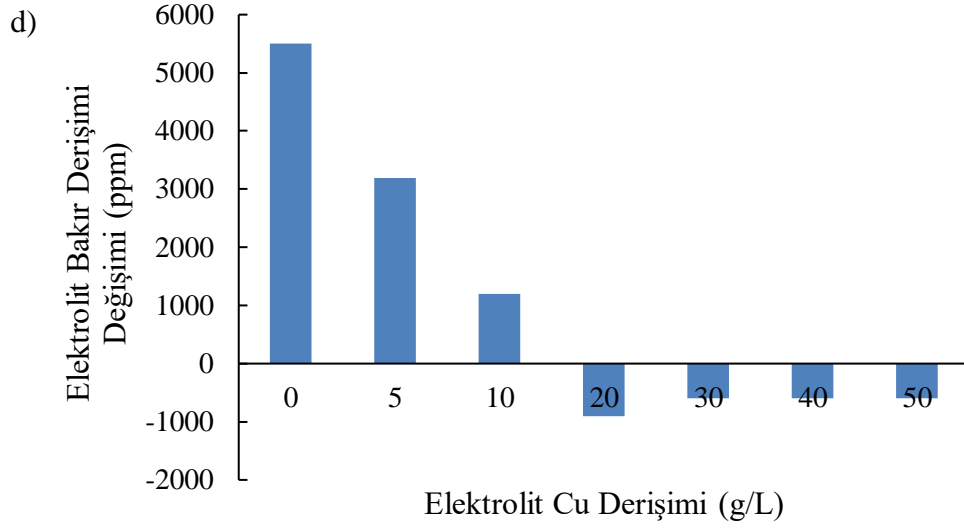
Elektro lit [Cu ⁺²] (g/L)	Sokette çözün me (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yü zey Alanı (m ² /k g)
0	0,408	0,020	126,6	6,2	5500	-	-	-	-
5	0,374	0,071	116,0	22,0	3190	-	-	-	-
10	0,289	0,100	89,7	31,0	1200	14,5	35,6	56,3	241,9
20	0,253	0,231	78,5	71,7	-900	17,2	41,7	102	191,9
30	0,260	0,247	80,7	76,6	-600	39,3	96,4	180	83,96
40	0,275	0,273	85,3	84,7	-600	36,4	92,3	227	87,67
50	0,215	0,291	66,7	90,3	-600	35,9	137	374	77,39

Elektrolit bakır derişimi, elektro çözündürme-biriktirme deneylerinde önem arz etmektedir. Anotta gerçekleşen reaksiyon (8.1) numaralı eşitlikte verilmiştir. Güç kaynağından verilen elektrik akımı ile Cu⁺² katyonları ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Elektrolitteki Cu⁺² katyonları difüzyon ve konveksiyon ile katoda taşınır. Katot yüzeyinde yeterli bakır derişimine ulaşıldığında (8.2) numaralı reaksiyondaki gibi bakır tozu katotta toplanır. Buradan da anlaşılacağı gibi elektrolit bakır derişiminin belli bir değerin altında olması ile katodik reaksiyonların gerçekleşmesi zorlaşmaktadır. Katotta toz oluşumunun gerçekleşebilmesi için elektrolitte bakır derişimi yüksek olmalıdır veya uzun süre anodun elektrolizi ile elektrolit bakır

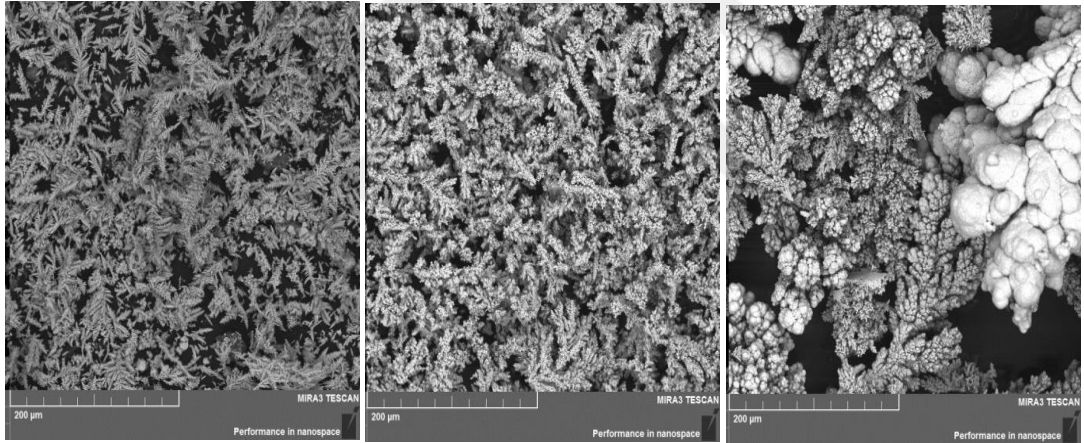
derişimi arttırılmalıdır. Elektrolit bakır derişiminin analizi için deney öncesi ve sonrası bakır derişimi XRF cihazı ile analiz edilmiştir. Şekil 8.6 (b)'de görüldüğü üzere bakır derişimi arttırıldıkça katotta toplanan toz miktarının arttığı görülmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere hem anodik hem de katodik reaksiyonlar gerçekleşmektedir. 40 g/L Cu derişimi ile yapılan deneyde, katotta toplanan toz miktarı (0,273 g) ile socketin azalma miktarı (0,275 g) birbirlerine yakın değerler olduğu görülmüyor. Bu ise socketin çözüldüğü miktar kadar toz üretildiği anlamına geliyor. Bu sebeplerden dolayı çalışmalara 40 g/L Cu derişimi kullanılarak devam edilmiştir. Ancak toz metal tane boyutu ise artan bakır derişimi ile artmakta bu durum Şekil 8.6 (c)'deki grafikten görülmektedir. Şekil 8.6 (d)'de görüldüğü üzere düşük bakır derişimlerinde yapılan deneylerde anodik reaksiyon (socketin çözünmesi) gerçekleşirken katot etrafında yeterince bakır derişimi olamamasından dolayı toz üretimi istenen düzeyde olamamış ve elektrolit bakır derişimi artmıştır. 40 g/L Cu derişimi kullanılarak üretilen toz metal tane boyutu ise artan bakır derişimi ile artmakta bu durum Şekil 8.7'deki SEM fotoğraflarından görülmektedir.







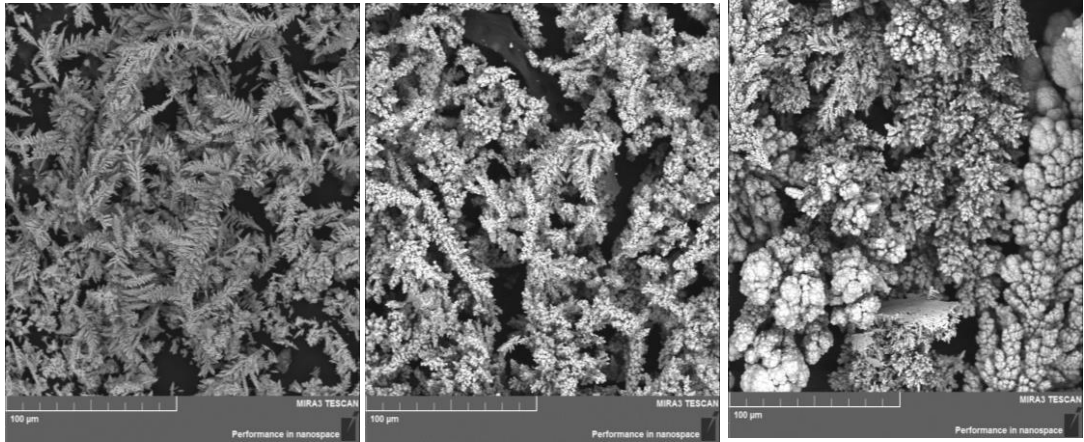
Şekil 8.6 Elektrolit bakır derişiminin (a)anodik ve katodik verime etkisi, (b)sokette azalmaya etkisi, (c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi, (d)elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.



(a)0g/L Cu 500X büyütme

(b)20g/L Cu 500X büyütme

(c)40g/L Cu 500X büyütme



(d)0g/L Cu 1000X büyütme

(e)20g/L Cu 1000X büyütme

(f)40g/L Cu 1000X büyütme

Şekil 8.7 Elektrolit bakır derişimi değişiminin toz morfolojisine etkisini gösteren bakır tozlarına ait farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.

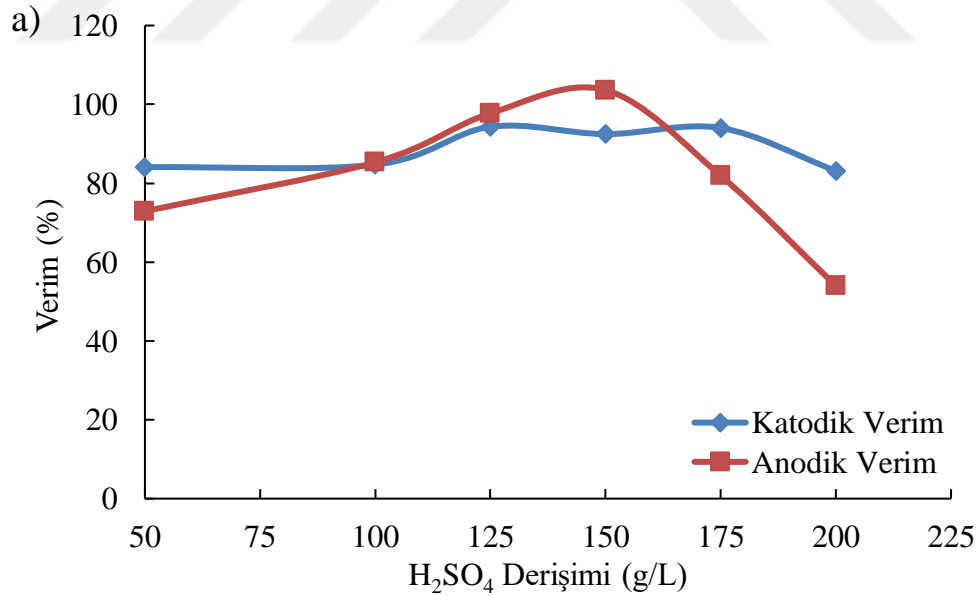
8.4 Elektrolitin Asitlik Derecesinin Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine

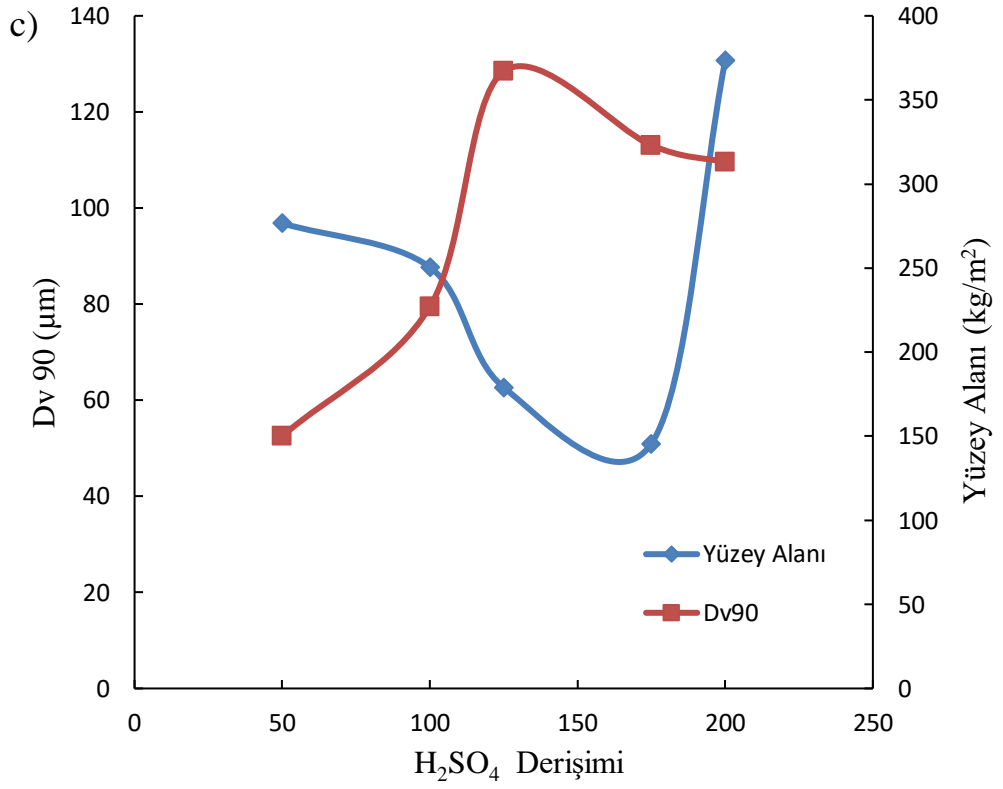
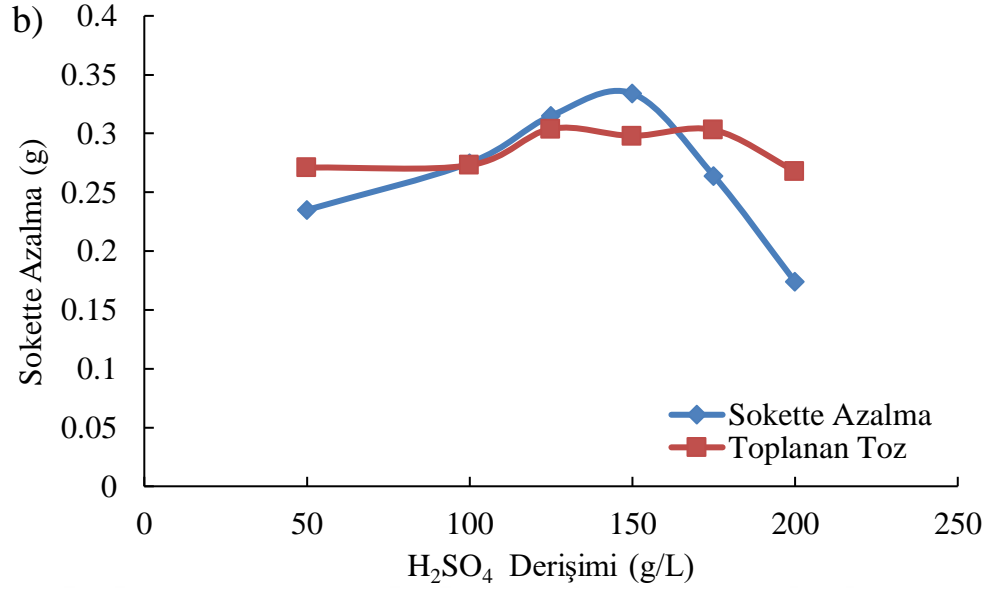
Etkisi

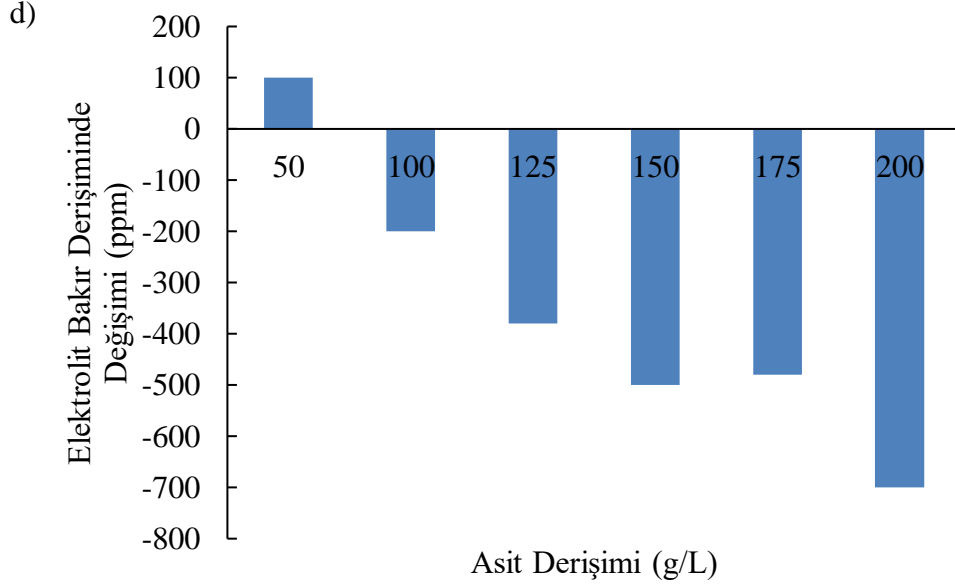
Sülfürik asit (H_2SO_4) derişiminin katodik ve anodik verime etkilerini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları sayısal olarak Tablo 8.4'de verilmiştir. Şekil 8.8'de Bakır derişiminin katodik ve anodik verime etkisi gösterilmiştir. Deneylede sülfürik asit derişimi 50-200 g/L aralığında değiştirilirken diğer koşullar akım yoğunluğu: 15 A/dm², Cu⁺² derişimi: 40 g/L, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 200 rpm olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 8.4 Sülfürik asit derişiminin elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi.

H ₂ SO ₄ Derişimi (g/L)	Sokette çözünme (g)	Katotta biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ⁺²] Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv50 (µm)	Dv90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
50	0,235	0,271	72,9	84,1	100	36,1	83,3	150	96,82
100	0,275	0,273	85,3	84,7	-200	36,4	92,3	227	87,67
125	0,315	0,304	97,7	94,3	-380	46,8	135	367	62,68
150	0,334	0,298	103,6	92,5	-500	35,5	96,0	200	95,54
175	0,264	0,303	81,9	94,0	-480	67,1	148	323	50,95
200	0,174	0,268	54,0	83,1	-700	22,6	73,4	313	130,7

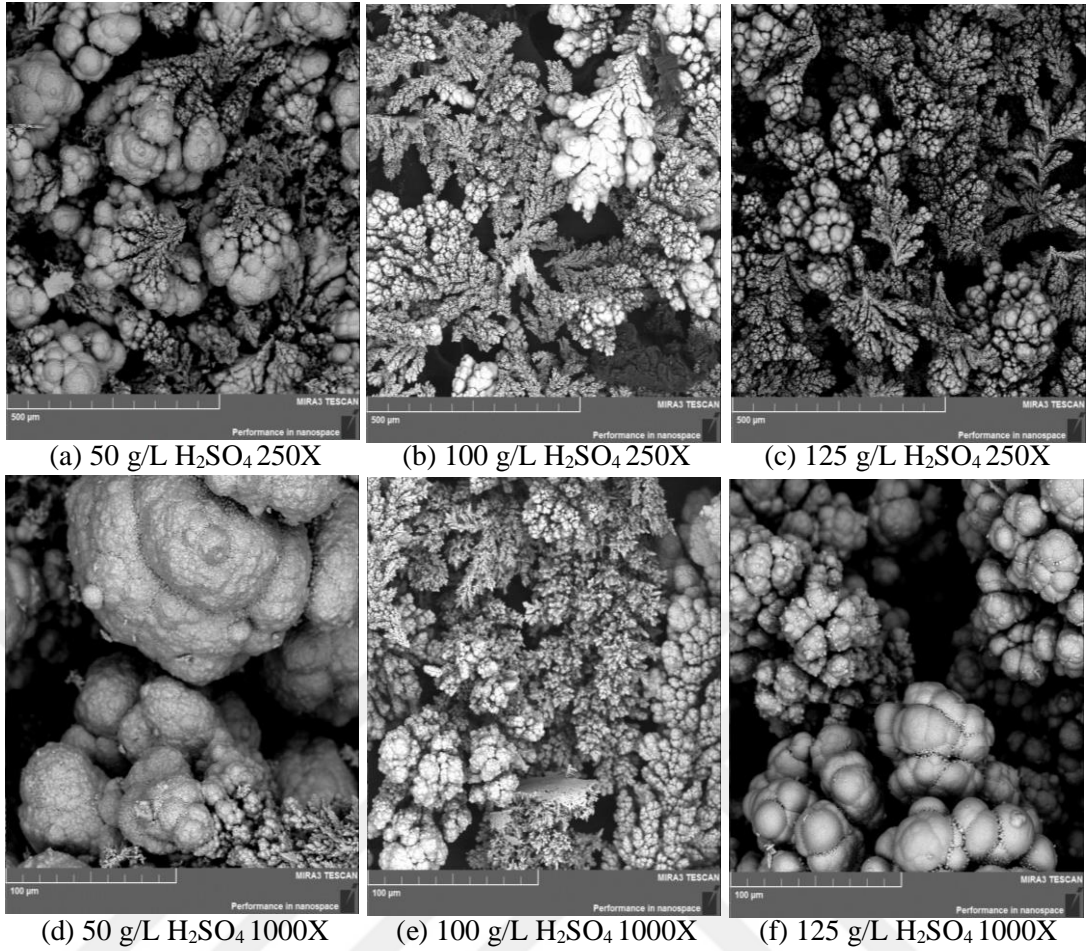






Şekil 8.8 Sülfürik asit derişiminin (a)anodik ve katodik verime etkisi, (b)soketteki azalmaya etkisi, (c)toz boyutuna ve yüzey alanına etkisi,(d)elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi.

Şekil 8.8 (a) ve 8.8 (b)'de görüldüğü üzere elektrolit içerisine eklenen sülfürik asit derişiminin arttırılması ile katodik verim ve katotta toplanan tozda artış görülmektedir. Ek olarak Şekil 8.8 (b)'de görüldüğü üzere soketin çözülmesine de katkı sağlamıştır. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir. Hidrojen katyonlarının, bakır katyonlarına göre mobilitesi daha fazladır. Elektrolit içerisindeki H^+ derişiminin artmasıyla elektrolitin elektriksel iletkenliği artmaktadır. Fakat sülfürik asit derişiminin fazlasıyla arttırılması elektrolitin viskozitesinin artmasına bu ise bakır iyonlarının katoda ulaşmasını zorlaştırmaktadır. Bunun yanında korozyona sebep olabileceği ve maliyeti düşürmek için mümkün olduğunca düşük sülfürik asit derişimleri ile çalışmak işletmeler için avantajlıdır.



Şekil 8.9 Sülfürik asit derişiminin tane boyutuna etkisi gösteren bakır tozlarına ait farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.

Yapılan çalışmalarda 125 g/L asit derişimi ile yapılan deneyde anottaki çözünme miktarı 0,315 g iken, katotta 0,304 g toz toplanmıştır (Tablo 8.4). Bu değerlerin birbirine yakın olmasından da dolayı 125 g/L asit derişimi seçilerek deneylere devam edilmiştir.

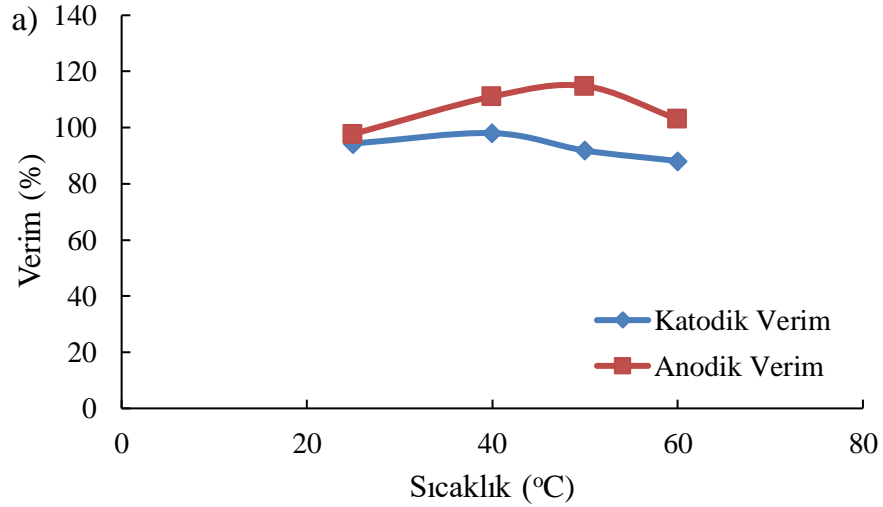
Şekil 8.8 (c)'deki grafikten ve Şekil 8.9'deki SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi artan asit derişimi ile toz metalin tane boyutu düşmektedir. Bu durum elektrolitin iletkenliğinin artmasındandır, çünkü asit derişiminin artması elektrolit iletkenliğinin artmasına neden olmaktadır.

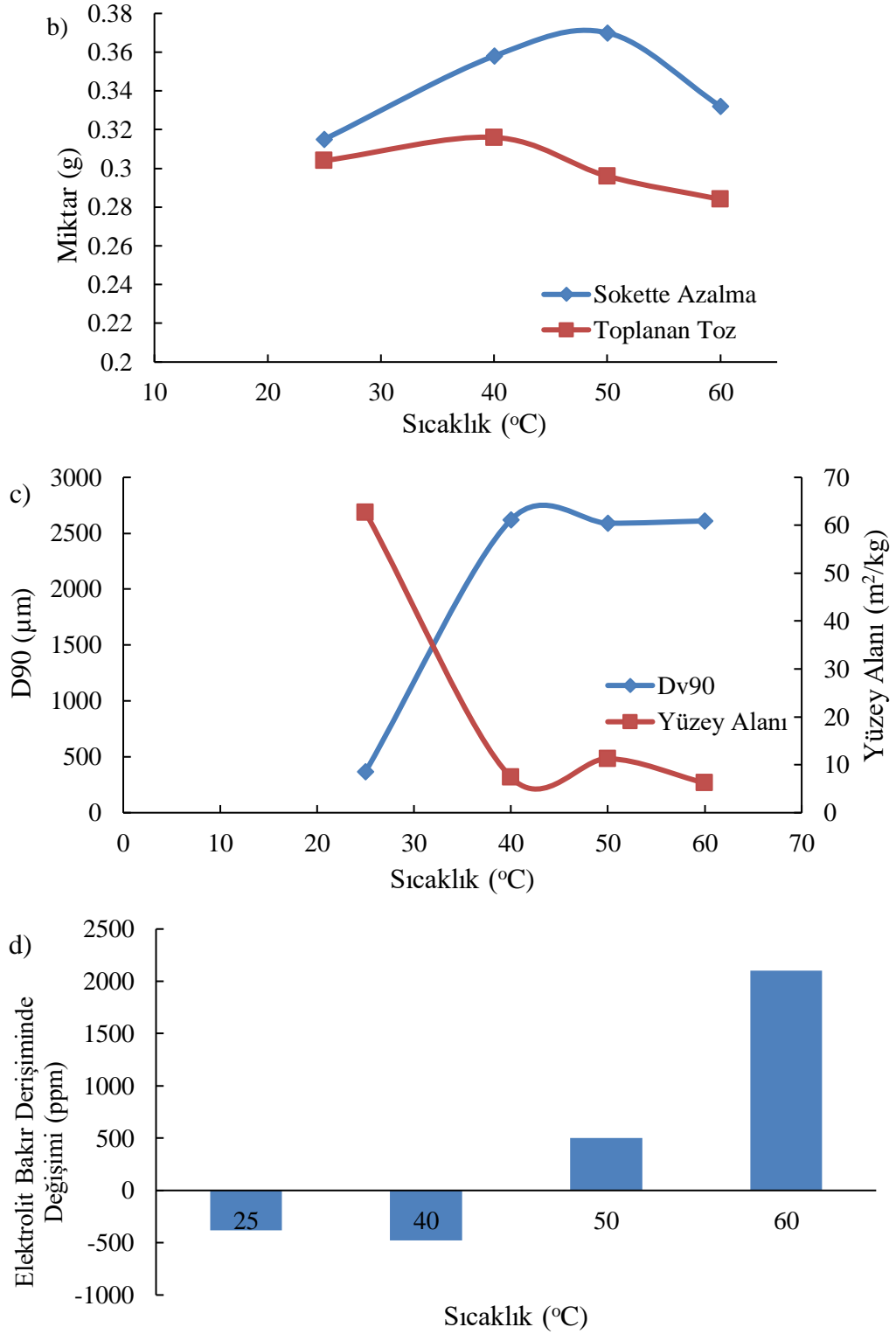
8.5 Elektrolit Sıcaklığının Elektro Çözündürme-Biriktirme Prosesine Etkisi

Sulu çözeltilerde bakır soketlerin ön çalışmalarında sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. Bu çalışmaların sayısal sonuçları Tablo 8.5’de görülmektedir. Bu çalışmalarda akım yoğunluğu, bakır derişimi, asit derişimi, karıştırma hızı, süre sırasıyla 15 A /dm², 40 g/L Cu²⁺, 125 g/L H₂SO₄, 200 rpm, 30 dk olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık ise 25 °C’den 60 °C ye kadar değiştirilmiştir.

Tablo 8.5 Elektrolit sıcaklığının elektro çözündürme-biriktirme prosesine etkisi.

Elektrolit Sıcaklık °C	Sokette Azalma (g)	Katotta Toplanan Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit Cu ²⁺ Değişimi (ppm)	Dv10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
25	0.315	0.304	97.729	94.316	-380	46,8	135	367	62,68
40	0.358	0.316	111.069	98.039	-480	943	1640	2620	7,46
50	0.37	0.296	114.792	91.834	500	747	1550	2590	11,22
60	0.332	0.284	103.003	88.111	2100	853	1570	2610	6,26





Şekil 8.10 Sıcaklığın (a)anodik ve katodik verime (b)soketteki çözünme miktarına ve katotta toplanan toz miktarına, (c)elektrolitteki bakır derişimine etkisi

Şekil 8.10'de elektrolit sıcaklığının anodik çözündürme biriktirme prosesine etkileri verilmiştir. Sıcaklığın artması eşitlik 1 ve 2'de belirtilen anodik ve katodik

reaksiyonların kinetiğine olumlu katkı sağlamaktadır. Anodik reaksiyonlar gerçekleşirken (soket çözünürken) bilindiği üzere anot yüzeyinde bakır iyonlarınca zengin bir tabaka oluşmaktadır. Anodun hemen önünde bakır iyonları belirli bir konsantrasyonun üstüne çıktığında CuSO_4 kristalleri oluştururlar bu ise anodun pasivasyonuna sebep olmaktadır.

Bunun yanı sıra yüksek sıcaklık elektrolit viskozitesini düşürmektedir ve anot yüzeyinde oluşan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin çözünmesini sağlayarak pasivasyonu engellemektedir. Şekil 8.10 (a)'da görüldüğü üzere 40 °C'de yapılan deneyde katotta toplanan toz ve katodik verim en yüksek çıkmıştır. Sıcaklık daha fazla arttırıldığında ise 50 °C'de soketteki çözünme miktarında artış görülmüş, 60 °C'de ise soketteki azalmada düşüş görülmüştür. Şekil 8.10 (c)'de sıcaklık artıka soketten çözünen bakır atomlarının artmasıyla çözeltinin bakır derişiminin arttığı görülmektedir. Dolayısıyla katotta biriken toz miktarı da düşmüştür.



(a)25 °C



(b)25 °C



(c)40-50-60 °C

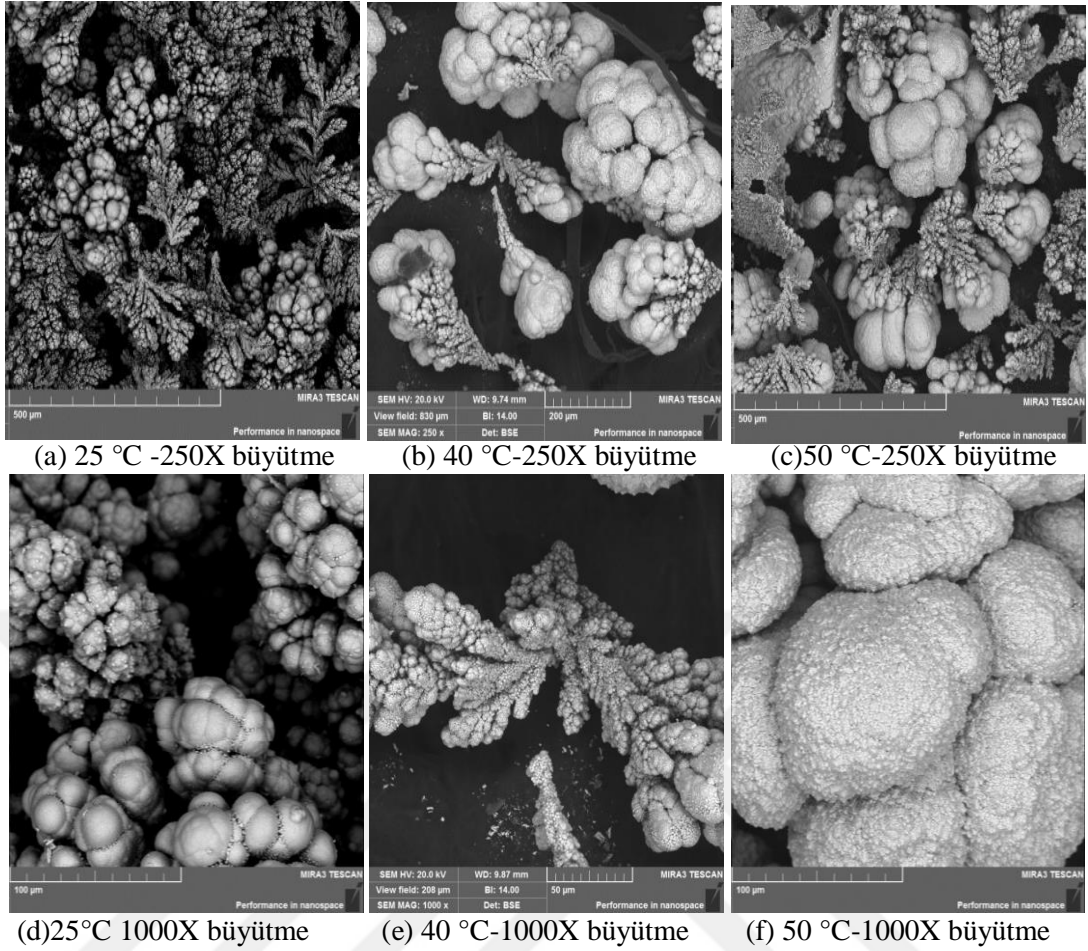


(d)40-50-60 °C

Şekil 8.11 25 °C’de yapılan deney sonrası (a)katodun fotoğrafı (b)anodun fotoğrafı, 40-50-60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılan deney sonrası (c)katodun fotoğrafı, (d)anodun fotoğrafı.

Bunun yanı sıra Şekil 8.11’de deney sonrası soket ve katodun yüzeylerinin fotoğrafları görülmektedir. 25°C’de yapılan deneylerde soket yüzeyinde siyah tabaka görünmezken 40°C ve üstündeki sıcaklıklarda soket yüzeyinde anot slime olarak adlandırılan yüzeyde çözünen bileşenlerin oksit formları görülmektedir. Bu tabaka nedeniyle özellikle 60°C’de yapılan deneyde pasivasyona benzer bir davranış sergilemiş olması muhtemeldir.

Sıcaklığın artırılmasıyla çözeltinin buharlaşması artacaktır, enerji giderleri ortaya çıkacaktır bu nedenle deneylere 25°C sıcaklıkla devam edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda anot elektrot yüzeyinde çözünmeyi engelleyen pasif tabaka oluşmakta bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda toz üretim çalışmaları verimsiz olacaktır.



Şekil 8.12 Sıcaklığın toz morfolojisine etkisi gösteren bakır tozlarına ait farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.

Şekil 8.12’de 25°C, 40°C ve 50°C’de üretilen metal tozlarının SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflar incelendiğinde artan elektrolit sıcaklığı ile metal toz boyutunun arttığı görülmektedir. Ayrıca artan sıcaklıkla oluşan tozların birbiriyle yapışarak topaklandığı ve bu topakların dağılmadığı deneyler sırasında gözlenmiştir. Bu nedenle yüksek elektrolit sıcaklığının bakır tozunun üretimi için risk içerdiği kanaatine varılmıştır. Özellikle yüksek Cu^{+2} derişimi ve yüksek sıcaklık dağılmayan ve masif yapıda kalan topaklanmış bakır tozlarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum kısmen Şekil 8.12’de ki SEM fotoğraflarından da gözükmemektedir.

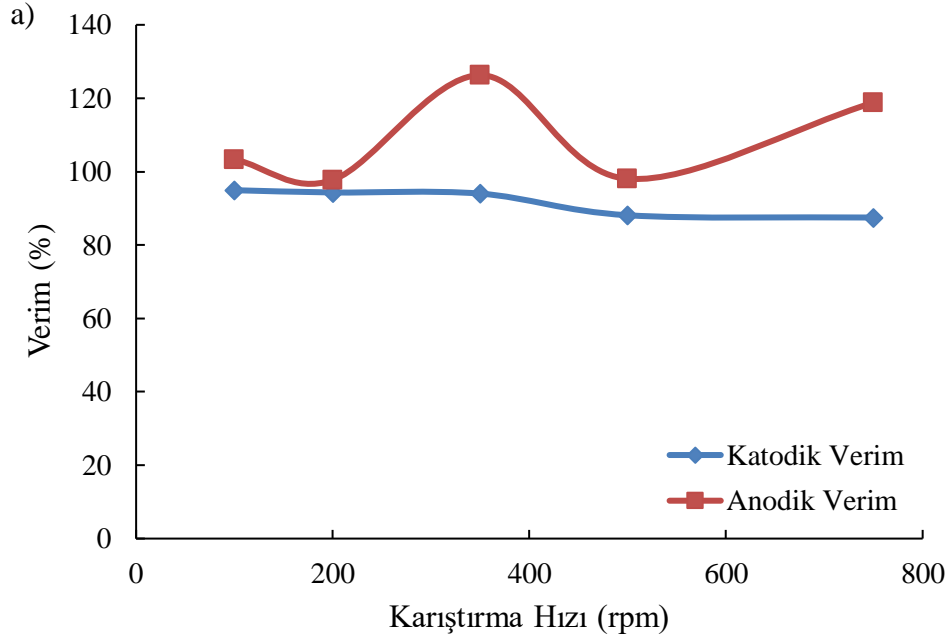
8.6 Karıştırma Hızının Sulu Elektrolitte Çözünme-Biriktirme Prosesine Etkisi

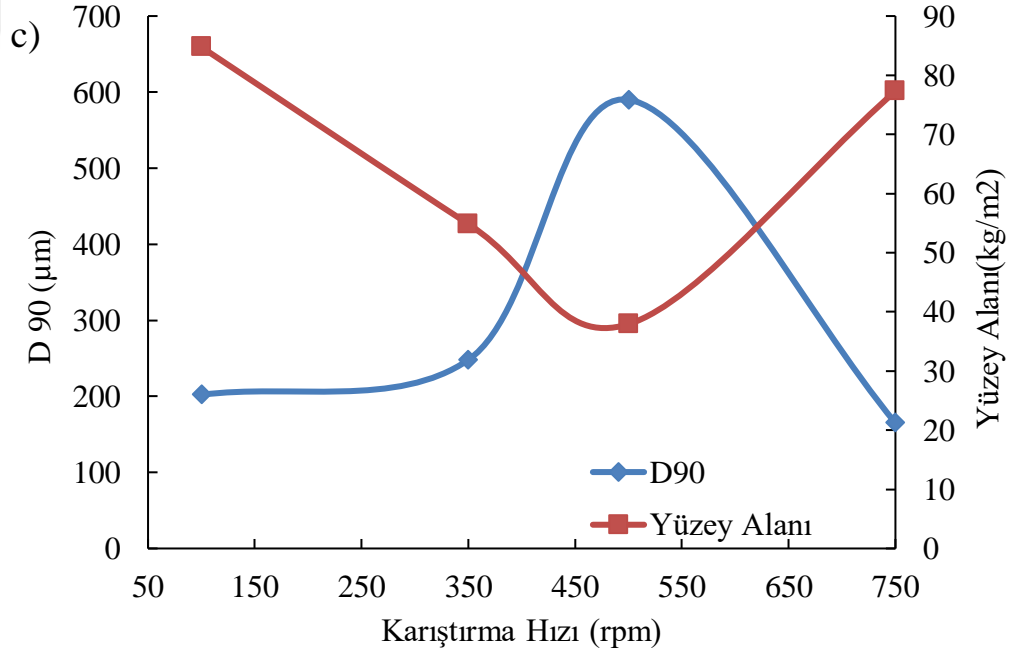
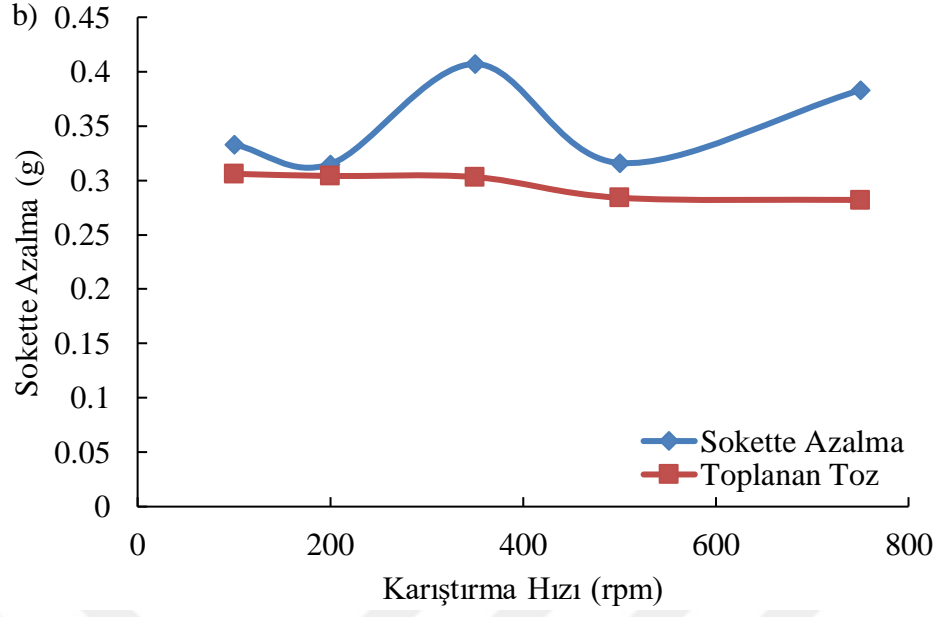
Elektrolitin karıştırma hızının bakır elektro toz üretme ve soket çözünme davranışlarının incelenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 8.6’da verilmiştir. Bu çalışmalarda zaman, akım yoğunluğu, elektrolit bakır derişimi, asit derişimi ve elektrolit sıcaklığı sırasıyla 30 dk. , 0,54 A (15 A /dm²), 40

g/L Cu, 125 H₂SO₄ ve oda sıcaklığı olarak sabit tutulurken elektrolit karıştırma hızı 100 ile 750 rpm arasında değiştirilmiştir.

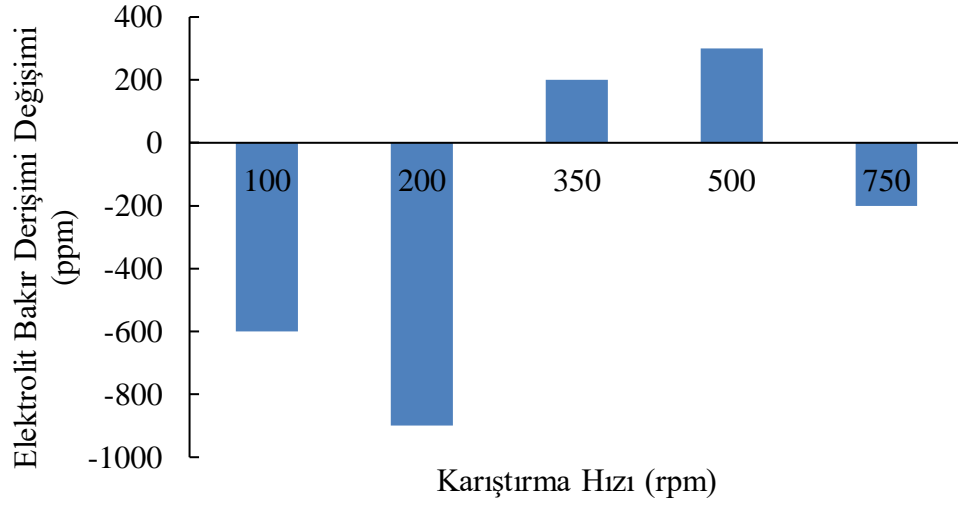
Tablo 8.6 Karıştırma hızının katodik-anodik verime, çözünen soket miktarına ve biriken toz miktarına, tane boyutuna ve elektrolitteki bakır derişimine etkileri.

Karıştırma Hızı (rpm)	Sokette Çözünme (g)	Katotta Biriken Toz (g)	Anodik Verim (%)	Katodik Verim (%)	Elektrolit [Cu ²⁺] Değişimi (ppm)	Dv 10 (µm)	Dv 50 (µm)	Dv 90 (µm)	Yüzey Alanı (m ² /kg)
100	0.333	0.306	103,3	94,9	-600	38.2	109	202	84.75
200	0.315	0.304	97,7	94,3	-380	46,8	135	367	62,68
350	0.407	0.303	126,3	94,0	200	63.5	141	248	54.85
500	0.316	0.284	98,0	88,1	300	80.2	208	590	37.92
750	0.383	0.282	118,8	87,5	-200	46.3	96.3	165	77.29



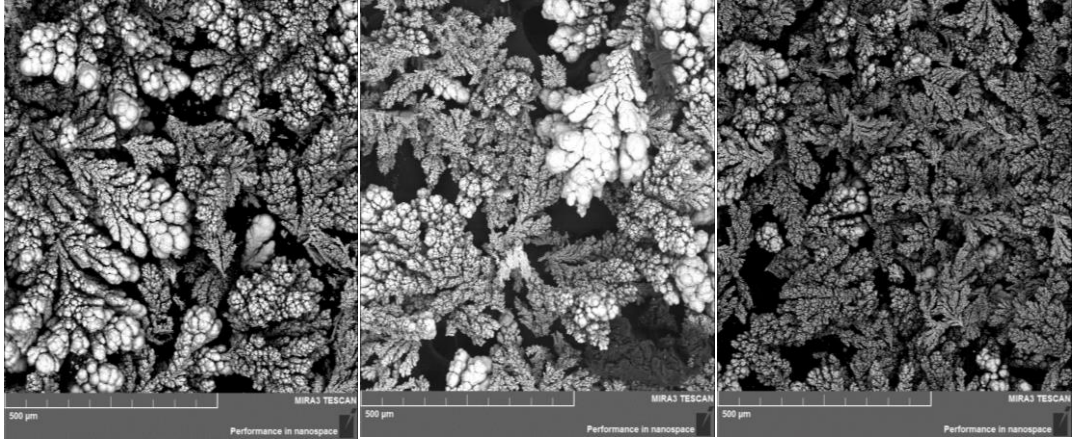


d)



Şekil 8.13 Karıştırma hızının (a)anodik ve katodik verime etkisi, (b)sokette azalmaya ve toplanan toza etkisi, (c)yüzey alanı ve toz boyutuna etkisi (d)elektrolitteki bakır derişiminin değişimine etkisi

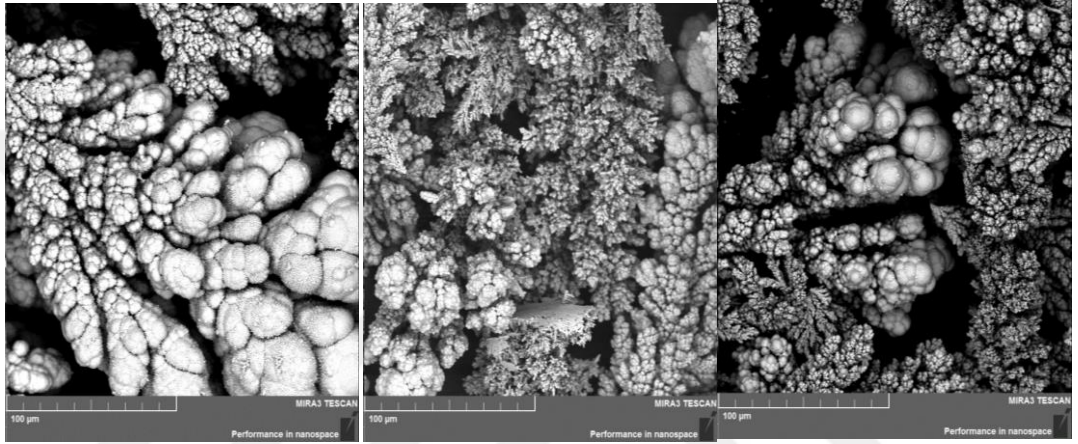
Tablo 8.6'daki verilerden Şekil 8.13'deki grafikler çizilmiştir. Artan karıştırma hızı ile anodik ve katodik verimin artması, toz tane boyutunun ise düşmesi beklenir. Çünkü karıştırma ile doğal iyon taşınımı artar. Ancak bu tablo ve şekildeki grafikler dalgalanma göstermektedir. Yani beklenen sonuçların oluşmadığı kısmen söylenebilir.



(a) 100 rpm-250X

(b) 200 rpm-250X

(c) 750 rpm-250X



(d) 100 rpm-1000X

(e) 200 rpm-1000X

(f) 750 rpm-1000X

Şekil 8.14 Karıştırma hızının mikroyapı ve tane yapısına etkisini gösteren bakır tozlarına ait farklı büyütmelerde çekilmiş SEM görüntüleri.

Ancak Şekil 8.14'deki SEM fotoğrafları incelendiğinde beklenildiği artan karıştırma hızı ile toz tane boyutunun düştüğü görülmektedir.

9.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan elektro çözündürme-biriktirme çalışmalarında akım yoğunluğu arttıkça katot yüzeyinde biriken toz miktarı artmaktadır ve akım yoğunluğu 10 A/dm² ve altındaki akım yoğunluğunda katot yüzeyinde bakır kaplama olmaktadır. Uygulanan akım yoğunluğu arttıkça sokette çözünme miktarı artmaktadır. Sokette çözünme miktarı ve katotta toplanan toz miktarından yola çıkarak hesaplanan anodik ve katodik verim incelendiğinde tezin en önemli etkenlerden biri olan anodik verimin katodik verimden yüksek veya yakın bir değer olması istediğinden en uygun akım yoğunluğu 15 A/dm² olarak belirlenmiştir. 15 A/dm² akım yoğunluğunda yapılan deneyin elde edilen tozun tane boyutunun Dv50 değeri 34,7 µm olduğu ve ticari bakır tozunun Dv50 değeri 30,5 µm olduğu bilgisinden hareketle elde edilen bakır tozunun ticari toza yakın olduğu anlaşılmıştır.

Elektro çözündürme-biriktirme çalışmalarında elektrolitteki Cu⁺² derişimi arttıkça katotta toplanan bakır toz miktarı artmaktadır. Fakat elektrolitteki Cu⁺² derişimi arttıkça soketteki çözünme miktarı azalmaktadır. Yani biriktirilmesi istenilen tozu, sistem elektrolitten almaktadır dolayısı ile soketten çözünen bakır miktarı azalmaktadır. Bu istemediğimiz bir durumdur. Anodik verimin (%85,3), katodik verimden (%84,7) yüksek ve yakın bir değer istediğinden 40 g/L Cu⁺² derişimindeki değer en uygun değer olarak belirlenmiştir. Nihayetinde anodik verim ile katodik verimin yakın değerlerde olması, katotta çözünen kadar bakırın anotta birikmesi anlamına gelmektedir. Elektrolitteki Cu⁺² derişiminin değışmesinde dikkat edilen bir diğere parametre katot yüzeyinde biriken tozu elde ederken elektrolitte bulunan başlangıç Cu⁺² derişimi ile deney sonrası Cu⁺² derişimi değerinin minimum olması istenmektedir. Yani elektrolite ilk ilave ettiğimiz Cu⁺² oranı elektroliz boyunca sabit kalmaktadır. Bu durum hem sistem parametrelerinin daha iyi kontrol edilmesine, hem de toz kazanım oranının en ideal şartlarda gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Buna göre en uygun derişim parametresi olarak seçilen 40 g/L Cu⁺² derişimi ile yapılan deney sonrasında elektrolitte yapılan XRF analizi neticesinde bakır derişimi değışiminin -600 ppm olduğu tespit edilmiştir, bu sonuç ise hedeflenen parametreyi desteklemektedir. Özetle elektroliz sonucunda elektrolitten sadece 600 ppm Cu⁺² eksilmiştir.

Elektrolit içerisine eklene sülfürik asit derişiminin artması ile katotta toplanan toz miktarı artmaktadır. Fakat sokette znme miktarı değerlendirilecek olursa, 150 g/L H₂SO₄ derişiminden daha yüksek derişimlerde soketteki znme miktarı azalmaktadır. Bunun nedeninin artan asit derişimi ile yoğunluğun artması ve iyonik mobilitenin azalmasına bağlı znme hızının yavaşlaması veya yüzeyde pasifleşmenin meydana gelmesi olarak dşnlmektedir. Elektrolit içerisine eklene sülfürik asit derişiminin anodik verim katodik verim değerleri birbirine yakın ve anodik verimin katodik verimden yüksek olduğu en uygun değer olarak 100 g/L H₂SO₄ derişimi seçilmiştir. 100 g/L H₂SO₄ derişimin uygun değer seçilmesini bir diğer etkisi elektrolitteki Cu⁺² derişiminin değişimi minimum olmasıdır.

Elektrolit sıcaklığı artması ile soketin znme miktarı 50 C ye kadar artmış ve 60 C de azalmaktadır. Katot yüzeyinde ki bakır toz miktarına bakıldığında ise 40 C ye kadar artmakta ve 50 C, 60 C de azalmaktadır. Elektrolit sıcaklığının artmasının en önemli etkisinden biri de elde edilen tozun elektrolit sıcaklığı ile aşırı derecede artmasıdır ve bunun yanında sıcaklık arttıķa elde edilen tozun mikroyapısı değiştiği gözlenmektedir. Elektrolit sıcaklığı arttıķa tozun mikro yapısı dendrit yapıdan karnibahar diye adlandırılan tam küresel olmayan bir yapıya dönmüştür. Elektrolit sıcaklığı 50 C ve 60 C sıcaklıklarında elektrolitteki Cu⁺² derişimi artmaktadır ve bu tezin amacına uygun değildir. 40 C ve üstündeki sıcaklıklarda soket yüzeyinde anot slime olarak adlandırılan yüzeyde znen bileşenlerin oksit formları görülmektedir. Bu tabaka nedeniyle özellikle 60 C’de yapılan deneyde pasivasyona benzer bir davranış sergilemiş olması muhtemeldir. Elektrolit sıcaklığının en uygun değer olarak 25 C yani yaklaşık oda sıcaklığı belirlenmiştir.

Elektrolitin karıştırma hızı katot yüzeyinde toplanan tozun miktarına etkisinin yok denecek kadar az olduğu anlaşılmaktadır. Soketteki azalama miktarına bakıldığında ise elektrolitteki karıştırma hızının artması ile 200 rpm e kadar düşüp, 400 rpm de arttığı ve 600 rpm de tekrar arttığı gözlenmiştir. Tezin amacında anodik verimin katodik verime en yakın olduğu değer istenildiğinde 200 rpm en uygun değer olarak belirlenmiştir. Elde edilen tozun mikro yapısında elektrolitin karıştırma hızı arttıķa tane boyutu azalmaktadır ancak 750 rpm de bu tam tersi olarak tane boyutu artmıştır. Bunun nedeni ince tanelerin aglomera olmasından dolayı tane boyutu büyümektedir.

Yapılan alışmalar sonucunda soketteki azalma miktarı ve katotta toplanan toz miktarına bakıldığında yani anodik verim ve katodik verimin en iyi olduğu deney şartları 15 A/dm², 40 g/L Cu⁺² derişimi, 100 g/L H₂SO₄, elektrolit sıcaklığı 25 °C, elektrolit karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir.

9.1. neriler

Yapılan deneylerde en uygun şartlar seçilirken anodik verim ve katodik verime göre belirlemek yerine elde edilen tozun tane boyutuna göre en uygun değerler belirlenebilir.



10. KAYNAKLAR

- [1] Doğal Taş Sektör Raporu, (2012). T.C. Ekonomi Bakanlığı İhracat Genel Müdürlüğü.
- [2] **Ergün, M.**, (2016) Mermer Kesme Endüstrisinde Kullanılan Hurda Elmas Esaslı Kesici Takım Uçlarından Elmas ve Bakırın Geri Kazanımı. İ.T.Ü. *Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı. (Yüksek lisans tezi)*, İstanbul.
- [3] **Primavori, P.**, (2002), Technological Developments and the State-of-the Art in Machinery and Installations For Extracting and Processing Stone Materials, Marmomacchine Directory , Italy, pp.40-197.
- [4] **Demirdağ, S.**, (2001). Mermer işletmeciliğinde elmas telle kesim performansının araştırılması, , S.D.Ü. *Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi)*, Isparta.
- [5] **Urhan, S. ve Şişman, N.**, (1993). *Blok mermer üretiminde elmaslı tel kesme kullanımı uygulaması ve kesme veriminin optimizasyonu, Madencilik Dergisi, Cilt: XXXII, No: 3-4, 23-30s.*
- [6] **Özçelik, Y.**, (1999), Mermercilikte Elmas Tel Kesme Makinalarının Çalışma Koşullarının İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi)* Ankara.
- [7] **Hail, j., Ojini, A.**, (2003), Method for cutting blocks of stone and frame cutting machine for carrying out said method. US, Patent No. 6, 598, 597
- [8] **Wright, D.N. ve Jennings, M.**, (1989). Guidelines for Sawing Stone, Industrial Diamond Review, 2, 70-75.
- [9] **Karagöz, Ş. ve Zeren, M.**, (1997). *Doğaltaş Sektöründe Elmaslı Kesici Takımların Yeri, Mermer Dergisi, 12, 130-131.*
- [10] **Özbek, O.**, (2008). Çankırı Kahverengi Mermerinin Kesilebilirlik Özelliklerinin İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi)*, Afyonkarahisar
- [11] **Ilio, A.D. ve Togna, A.**, (2003). Theoretical Wear Model for Diamond Tools in Stone Cutting, International Journal of Machine Tools and Manufacture, 43, 1171-1177.
- [12] **Kaplan M., ve Budak, S.**, (2011). Bir Mermer Kesici Takımında Co Katkısının Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi, 6th International Advanced Technologies Symposium, Mayıs, *Bildiriler Kitabı: 183-188.* Elazığ.
- [13] **Ertingshausen, W.**, (1985). Wear Process in Sawing Hard Stone, Industrial Diamond Review, 5, 254-258.
- [14] **Özçelik, Y., Ünver, B., Bayram, F. ve Yaşitli, E.N.**, (2008). Bazı Doğal Taşların Dairesel Testere Kesim Yöntemiyle Kesilebilirlik Sınıflaması ve Kesme Mekanizmasının Sayısal Modellemesi, *TÜBİTAK Projesi, Proje No: 104M384.*
- [15] **Oktay Celep, Gokhan Aydin and Izzet Karakurt**, (2013). Diamond recovery from waste sawblades, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture published online.
- [16] **Weber G.**, (1999), A new process for diamond tool producers. Proc. international Workshop on Diamond Tool Production, Turin, Italy, 73-82

- [17] **Konstanty, J.**, (1991), The materials science of stone sawing. *Industrial Diamond Review*, No:1, 27- 31.
- [18] **Konstanty, J.**, (2005), *Powder Metallurgy Diamond Tools*, Elsevier Ltd, The Metal Powders Technology Series.
- [19] **Bolatashvili, N.**, (2008), Stone-cut diamond tool on a new binder, *Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences*, Vol.2, No: 4, 54-57.
- [20] **Bolatashvili, N., Mgaloblishvili, K.D., Dadunashvili, G.G.**, (2009), Theoretical and Experimental Study of The Wear Factor for a Diamond Stone-Cutting Tool, *Measurement Techniques*, Vol.52 No:3
- [21] **Uçar, G.**, (2005). Kalkopirit Konsantresinin Sülfürik Asitli Ortamda Potasyum Dikromat Etkisinde Liç şartlarının Belirlenmesi”, Selçuk Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi)*, Konya.
- [22] **Smith, W. F.** (2002), *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği* (Çev. N. Kınikoğlu), Literatür, İstanbul.
- [23] **Koçak, H.** (2006), *Bakır Alaşımları El Kitabı, Sağlam Metal*, İstanbul.
- [24] **DPT**, (2001) .Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No: DPT 2627-ÖİK; 638,
- [25] **Karagöz, ğ., Zeren, M.**, (2001), The microstructural design of diamond cutting tools, *Materials Characterization*, 47, 89-91.
- [26] **Karagöz, ğ., Zeren, M.**, (2002), Doğaltaş kesiminde kullanılan elmas kesici takımların aşınma karakteristiği, *Mühendis ve Makine Dergisi*, Cilt 44, Sayı :517.
- [27] **Luo, S.Y.**, (1997), Investigation of the worn surfaces of diamond sawblades in sawing granite, *Journal of Materials Processing Technology* 70, 1-8.
- [28] **Gasik, M.M., Kervinen, Po., Kaskiala, M. and Graf, P.**, (1999). In situ sintering studies of cobalt powders for diamond tools, *Prac, International Workshop on Diamond Tool Production*, Turin, Italy.
- [29] **Cram, A.S.D.**, (1995). Hot isostatic pressing, *Proc. Seminar on PM Diamond Tools*, Lausanne, Switzerland, November 2–3.
- [30] **Davis, P.R., Fish, M.L., Peacock, S. and Wright, D.N.**, (1996). An indicator system for saw grit, *Industrial Diamond Review*, No. 3, 78-87.
- [31] **Ojeda, R.G., del Villar, M., Muro, P., Iturriza, L. and Castro, F.**, (1998). Densification of diamond tools with Co, Ni and Fe based metallic binders, *Proc. PM World Congress & Exhibition*, Granada, Spain.
- [32] **Samvelion, R.V. and Manoukion, N.V.**, (1995). Extrusion for diamond tool production, *Proc. Seminar on PM Diamond Tools*, Lausanne, Switzerland.
- [33] **Konstanty, J.**, (2005), *Powder Metallurgy Diamond Tools*, Elsevier Ltd, The Metal Powders Technology Series.
- [34] **Ucun İ.**, (2004). Mermer Kesici Disklerinin Sonlu Elemanlar Metodu ile Gerilme ve Titreşim Analizi, A. Kocatepe Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi)*, Afyonkarahisar
- [35] **Tuzzeo, J.J., Bovenkerk, H.P. and Ratterman, E.**, (1999). Effective utilization of synthetic diamond in high temperature metal bonds, *General Electric Company*.
- [36] **Zsolnay, L.M.**, (1977). Selection of diamonds for segmental saws, *Industrial Diamond Review*, November, 382-384.

- [37] **Dyer, H.B. and Conradi V.R.**, (1972). Properties of natural Debdust and its use in Diamond sawblades, *Industrial Diamond Review*, August, 335-343.
- [38] **Bullen, G.J.**, (1975), The effect of temperature and matrix on the strength of synthetic diamond, *Industrial Diamond Review*, 363-365
- [39] **Brauninger, G.**, (1999). Production and properties of synthetic diamond grit, *Proc. International Workshop on Diamond Tool Production*, Turin, Italy.
- [40] **Bailey, M.W. and Collin, W.D.**, (1977). Investigations into diamond sawing using Titanized grits, *Stone Industries*, 18-21.
- [41] **Burckhardt, S.**, (1997), New technique for granulating diamond and metal powders. *Industrial Diamond Review*, 57(4), 121–122.
- [42] **Tokura, H. and Yoshikawa, M.**, (1989). Heat treatment of diamond grains for bonding strength improvement, *Journal of Materials Science*, No. 24, 2231-2238.
- [43] **Konstanty, J.**, (2003), Production of Diamond Sawblades for Stone Sawing Applications, *Key Engineering Materials*, Vol. 250,
- [44] **Weber G.**, (1991), Laser welding of diamond tools. *Industrial Diamond Review*, No. 3, 126-128
- [45] **Weber, G.**, (2004), New software for automatic tensioning of sawblades, *Industrial Diamond Review*, 64 (2), 55-56.
- [46] **German, R.M.**, (2007), Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, Çev: Sarıtağ S., Türker M., Durlu M., Vol:1, *Türk Toz Metalurjisi Derneği*, Ankara.
- [47] **Çiftçi, İ.**, (2003), Alüminyum Esaslı Kompozitlerde Takviye Oranı ve Boyutunun Mekanik Özellikler ve İşlenebilirlik Üzerine Etkisinin Araştırılması, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi)*, Ankara.
- [48] **Kurt, A.O.**, (2005), Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme, Ders Notları, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Sakarya.
- [49] **Pavlovic, J.L., Doroslovahki, I.D., Nikolig, N.D.**, (2004), The Effect of Benzoic Acid on The Corrosion and Stabilisation of Electrodeposited Copper Powder, *Hydrometallurgy*, 73, 155-162.
- [50] **Orhan, G.**, (2001), Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu, *İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi)*, İstanbul.
- [51] **Orhan, G. ve Duman, Ğ.**, (2002), Demetalizasyon Elektrolizinin Temel Ğlkeleri ve Hücre Dizayn Parametreleri, *TMMOB Metalurji Dergisi*, 131, 38-42.
- [52] **Griselda V. González Mercado, Carlos J. González, Marcos I. Oliva, Verónica B.**, (2015). “Morphology of Copper Deposits Obtained by Metallic Electrodeposition” *Procedia Materials Science* 8, 635 – 640.
- [53] **Maksimović, V., Pavlović, Lj., Pavlović, M., Tomić M.** (2009). “Characterization Of Copper Powder Particles Obtained By Electrodeposition” *Journal of Applied Electrochemistry*.15 (1),19-27.
- [54] **Orhan, G., Hapçı, G.**, (2010) “Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell” *Powder Technology* 201,
- [55] **Orhan, G., Gezgin, G. G.**, (2012) “Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powders obtained at high current densities”, *J. Serb. Chem. Soc.* 77 (5) 651–665
- [56] **Owais, A.**, (2009) “Effect of electrolyte characteristics on electrowinning of copper powder” *J Appl Electrochem* 39,1587–1595.

- [57] **Popov, K. I., Krstić, S. B., Pavlović, M. G.,** (2003). "The critical apparent density for the free flow of copper powder," J. Serb. Chem. Soc. 68, 511
- [58] **Fornari, P., Abbruzzese, C.,** (1999) "Copper and Nickel Selective Recovery by Electrowinning from Electronic and Galvanic Industrial Solutions", Hydrometallurgy, 52, 209-222.
- [59] **Santos Yang, J-G., Wu Y-T, J. Li,** (2012). "Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards" Hydrometallurgy 121–124 1–6.
- [60] **Guimarães, Y.F., Santos, I.D., Dutra A.J.B.,** (2014). "Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching -electrodeposition process", Hydrometallurgy, 149, 63-70.
- [61] **Pozzo, R.L., Malicsi, A.S., Iwasaki, I.,** (1991). "Removal of lead from printed circuit board scrap by an electrodisolution-delamination method' Resources, Conservation and Recycling, 5, 1, 21–34.
- [62] **Wang L. , Zhang G., Ma F.,** (2012). "A study on comprehensive recycling of waste diamond tools" Rare Metals,31, 1, 88-91
- [63] **Skury, A.L.D. Bobrovnitchii ,G.S., Monteiro S.N., Gomes C.C.,** (2004) "Recovery of synthetic diamonds from scrapped sawblades" Separation and Purification Technology 35 185–190.
- [64] **Celep, O., Aydin G., Karakurt I.,** (2013). "Diamond recovery from waste sawblades: A preliminary investigation" Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 227, 6, 917-921.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Onur KARASUNGUR
Doğum Yeri ve Tarihi	Mersin, 06.04.1993.
Medeni Hali	Bekâr
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	İskele Mahallesi Burgaz Yolu Caddesi No: 58/B Datça/MUĞLA
E-posta Adresi	onurkarasungurr@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Şehit Ersoy Yorulmaz, 2011
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2015
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2019