

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VOLFRAM FİLAMANLARININ ELEKTROLİTİK
TEMİZLENMESİ VE ÇAP REDÜKSİYONU İÇİN
SÜREKLİ ELEKTROLİZ SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. A.İşık KUNT

(506031212)

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

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail DUMAN

MAYIS 2006

ÖNSÖZ

Bana hayat veren ve verdikleri bu hayatta iyi bir insan olmam için her şeyi yapan aileme ne kadar teşekkür etsem azdır. Umarım layık olabiliyordum.

Yüksek lisans mülakatımda, daha ilk tanışmamızda beni elimden tutan, her konudaki engin bilgisiyle, bir baba gibi sevgiyle ve samimiyetle destek olan, yol gösteren, öğreten sevgili hocam sayın Prof. Dr. İsmail DUMAN' a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım. Gücüm yettiğince yanında olacağım. Elimden tutması ve tanışmamız bir şeref, beraber çalışma şansımızın olması bir onurdur.

Her konuda bilgi ve destek veren, her seferinde kafamda alternatif bir ampul daha yanmasına sebep olan sayın hocam Prof. Dr. Servet TİMUR'a; karakterizasyon çalışmalarım da vakit ayırıp yardımcı olan Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU, Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇÖĞLU, Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN, Doç Dr. Gültekin GÖLLER ve Yar. Doç. Kürşat KAZMANLI'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca benden samimi ilgisini ve yardımını esirgemeyen sevgili hocam ve ağabeyim Doç. Dr. Sebahattin GÜRME'ne, verdikleri destek ve daha da ötesinde, edindiğim dostlukları için Araş. Gör. Aybars GÜVEN, Araş. Gör. Selim ERTÜRK, Araş. Gör. Özgenur KAHVECİOĞLU, Araş Gör. Güldem KARTAL ve Met. Yük. Müh. Semih ÖNCEL'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında güleryüzünü eksik etmeden analizlerimde yardımcı olan Kim. Müh İnci KOL'a, karakterizasyon çalışmalarım da yardımcı olan Teknisyen Hüseyin SEZER ve Araş. Gör. M.Ali AKOY'a çok teşekkür ederim.

Sevgili laboratuvar arkadaşlarım, kardeşlerim Met. Müh. Ali ULUS, Met. Müh. Kenan EKE ve Araş. Gör. Duygu BOZKURT'a öncelikle dostlukları ve samimiyetleri için, ardından da verdikleri destek ve yardımlar için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca verdiği destek, moral, elinden geldiğince yardım ve bunlarla beraber gösterdiği sabır ve anlayıştan dolayı, çok sevdiğim kız arkadaşım Melis YAVUZ'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca burada adı geçmeyen, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji, ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilir, başarılar dilerim.

Mayıs 2006

A.İşık KUNT

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1 Volfram Hakkında Genel Bilgi	3
2.1.1 Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özellikler	9
2.1.2 Volfram Üretimi ve Kullanımı	11
2.2 Volfram Filaman Üretimi	15
2.2.1 Volfram Tozu	15
2.2.2 Volfram Tozundan Hareketle Toz Metalurjisi Teknikleri ile Rod Üretimi	16
2.2.2.1 Karıştırma	17
2.2.2.2 Presleme	17
2.2.2.3 Ön-Sinterleme	18
2.2.2.4 Sinterleme	19
2.2.2.5 Döner Dövme Sistemi ile Dövme	22
2.2.2.6 Tel Çekme ve Yüzey Temizleme	24
2.3 Volfram Filamana Uygulanan Nihai İşlemler	27
3. KONU İLE İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
4.1 Volfram Tel Çekme Sistemi	31
4.1.1 Sürekli Elektroliz Sistemi	37
4.1.1.1 Sistemin İşleyişi	38
4.1.1.2 Alternatif ve Doğru Akımın Karşılaştırılması	39
4.1.2 Gerilim Giderme İşlemi	40
4.1.3 Filamandan Beklenen Özellikler	41
4.2 Volfram Filamanın Tanımlanması	44
4.3 Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	47
4.4 Deneylerin Yapılışı	50
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	51
5.1 Volfram Telin; Sabit Hız, Değişken Akım Altında Elektrolitik Olarak Temizlenmesi	51
5.1.1 Sabit Hız, Değişken Akım Altında Elektrolitik Olarak Temizlenmiş Tellerin Optik Mikroskop Altında İncelenmesi	54

5.2	Volfram Telin; Sabit Akım, Değişken Hız Altında Elektrolitik Olarak Temizlenmesi	59
5.2.1	Sabit Akım, Değişken Hız Altında Elektrolitik Olarak Temizlenmiş Tellerin Optik Mikroskop Altında İncelenmesi	60
5.2.2	Volfram Telin Temizlenmesinin Tel Mukavemeti Üzerinde Etkisi	62
6.	GENEL SONUÇLAR	66
	KAYNAKLAR	68
	ÖZGEÇMİŞ	70

KISALTMALAR

IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
AKS	:Al, K, ve Si
APT	:Amonyumparatungstat
CIP	:Cold Isostatic Press
CVD	:Chemical Vapor Deposition
DBTT	:Ductile-Brittle Transition Temperature
LPG	:Liquified Petroleum Gas
PCR	:Periodic Current Reversing
SEM	:Scanning Electron Microscope

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1: Dünya Volfram Rezervleri [1]	6
Tablo 2.2: Volfram Cevher Fiyatları [1].....	6
Tablo 2.3: Türkiye Volfram Rezervleri (Ton) [1].....	7
Tablo 2.4: Önemli volfram mineralleri [3,4,6]	9
Tablo 2.5: Volframın fiziksel özellikleri [3,4,6-8].....	10
Tablo 2.6: Volframın mekanik özellikleri [3,4,6-8].....	10
Tablo 2.7: Şekil 2.1'e göre volfram kullanım alanlarının yaklaşık değerleri [1]..	14
Tablo 2.8: Çeşitli çaplara göre tel ağırlıkları ve vakum altında, akkor ampul sıcaklığında, yaklaşık akım taşıma kapasiteleri (Volframın yoğunluğu = 19,35 g/cm ³) Volfram tellerin imalat toleransları = çapta %±1, homojenlikte %±0,25 [12]	26
Tablo 4.1: Birinci ve ikinci doğrultma ve tel çekme hattı temel spesifikasyon ve özellikleri	35
Tablo 4.2: Üçüncü Tel çekme cihazı temel spesifikasyon ve özellikleri	36
Tablo 4.3: Volfram roddan, ince tel üretim sisteminde kullanılan cihazlar, cihazlara giriş çıkış çapları ve cihazlarda kullanılan lokma çapları	42
Tablo 4.4: XB-1 Tel Temizleme Cihazı ana spesifikasyon ve parametreleri	48
Tablo 5.1: Sürekli elektroliz sisteminin sarma makarası hız ayar düğmesi değerleri ve bu değerlerin tekabül ettiği, devir ve çizgisel sarma hızları	51
Tablo 5.2: 13,7 µm çaplı volfram filaman çekme testleri sonuçları (Akım değeri = 0,5 A).....	63

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	: Bazı gelişmiş ülkelerde volframın kullanım alanları [1]..... 14
	Şekil 2.1'e istinaden volfram kullanım alanları yaklaşık sayısal değerleri tablo 2.7'de verilmiştir. 14
Şekil 2.2	: Volfram bar preslemek için kullanılan çelik kalıp [12]..... 18
Şekil 2.3	: Tipik bir sinterleme ünitesi diyagramı [12] 20
Şekil 2.4	: Sinterleme zamanına göre voltajın, akımın ve direncin değişimi [12]..... 21
Şekil 2.5	: Döner dövme cihazı çalışma prensibi [9] 22
Şekil 2.6	: Döner dövme cihazı resmi [12]..... 23
Şekil 4.1	: (a) Birinci döner tamburlu tek lokmalı çekme cihazı, (b) Üçüncü döner tamburlu tek lokmalı çekme cihazı 32
Şekil 4.2	: (a) Birinci döner dövme cihazında kullanılan, (b) İkinci döner dövme cihazında kullanılan, (c) Üçüncü döner dövme cihazında kullanılan dövme kalıpları (15 - 3 mm) 33
Şekil 4.3	: (a) Döner tamburlu çekme cihazlarında kullanılan lokmalar (2,9 - 0,44 mm) , (b) İnce tel çekme cihazlarında kullanılan lokmalar (0,36 - 0,012 mm) 33
Şekil 4.4	: Birinci ve ikinci doğrultma ve tel çekme hattı 34
Şekil 4.5	: Üçüncü Tel çekme cihazı..... 36
Şekil 4.6	: Dördüncü Tel çekme cihazı 37
Şekil 4.7	: Sürekli elektroliz sistemine ait elektroliz kısmı şematik resmi..... 38
Şekil 4.8	: Alternatif akım dalga grafiği..... 39
Şekil 4.9	: Gerilim giderme cihazı resmi..... 40
Şekil 4.10	: Filmaşından tel ve ince tel çekme sistemi akış şeması..... 43
Şekil 4.11	: 175 µm siyah volfram tel (solda) ve 9,9 µm beyaz volfram tel (sağda)..... 45
Şekil 4.12	: 440 µm volfram telin SEM görüntüleri ((a) 2000x, (b) 5000x büyütme) 45
Şekil 4.13	: 175 µm volfram telin SEM görüntüleri ((a) 2000x, (b) 5000x büyütme) 46
Şekil 4.14	: 17,5 µm volfram telin SEM görüntüleri ((a) 2000x, (b) 5000x büyütme) 46
Şekil 4.15	: 9,9 µm volfram telin SEM görüntüleri ((a) 2000x, (b) 5000x büyütme) 47
Şekil 4.16	: XB-1 Tel Temizleme Cihazı 47
Şekil 4.17	: Truva ince tel çekme düzeneği..... 48
Şekil 4.18	: Hassas teraziler..... 49
Şekil 5.1	: Sabit hızda, değişken akım altında alınan tel numunelerinin çap değişimi grafiği (Başlangıç tel çapı = 173,8 µm; v = 265,38 mm/s, h = 200 mm) 53

Şekil 5.2	: Sabit hız, değişken akıma göre tel çapı daralması (Başlangıç tel çapı = 173,8 μm ; $v = 265,38 \text{ mm/s}$, $h = 200 \text{ mm}$).....	54
Şekil 5.3	: (a) ve (a.1), dağlanarak temizleme işlemine tabi tutulmamış, 173,8 μm çapında volfram tel; (b) ve (b.1) 1 A akım altında dağlanmış, 172,9 μm çapında volfram tel ((a) ve (b) 500x büyütmede, (a.1) ve (b.1) 150x büyütmede, sarma makarası hızı $v = 265,38 \text{ mm/s}$).....	55
Şekil 5.4	: (a) ve (b) 1,5 A akım altında dağlanmış, 172,6 μm çapında volfram tel ((a) ve (b) 500x büyütme, sarma makarası hızı $v = 265,38 \text{ mm/s}$).....	56
Şekil 5.5	: (a) ve (a.1) 4 A akım altında dağlanmış, 170,3 μm çapında volfram tel, (b) 9 A akım altında dağlanmış, 167,9 μm çapında volfram ((a) 500x, (a.1) 150x, (b) 1000x büyütme, sarma makarası hızı $v = 265,38 \text{ mm/s}$).....	57
Şekil 5.6	: (a) 14 A akım altında dağlanmış, 165,5 μm çapında volfram tel, (b) ve (b.1) 17 A akım altında dağlanmış, 162,9 μm çapında volfram tel görülmektedir ((a) ve (b) 1000x, (b.1) 150x büyütme, sarma makarası hızı $v = 265,38 \text{ mm/s}$).....	58
Şekil 5.7	: Sabit akım, değişken hızda dağlanarak temizlenmiş volfram filamanların; farklı çekme hızlarına göre çap değişimleri (Başlangıç tel çapı = 173,8 μm ; $i = 4 \text{ A}$; $h = 200 \text{ mm}$).....	59
Şekil 5.8	: Sabit akım,değişken hıza göre tel çapı daralması (Başlangıç tel çapı = 173,8 μm ; $i = 4 \text{ A}$; $h = 200 \text{ mm}$).....	60
Şekil 5.9	: (a) ve (a.1) 101,33 mm/s çizgisel hızda çekilmiş, 171,95 μm çapında volfram tel, (b) ve (b.1), (a)'nın 101,3 mm/s çizgisel hızda ikinci sefer (2.paso) dağlanmış hali,164,79 μm çapta ((a) ve (b) 500x, (a.1) ve (b.1) 150x büyütme, dağlama akım değeri $i = 4 \text{ A}$)	61
Şekil 5.10	: (a) ve (a.1) 612,79 mm/s'lik sarma makarası çizgisel hızında çekilmiş, 173,3 μm çapında volfram tel, (b) ve (b.1) 768,50 mm/s çizgisel hızda çekilerek dağlanmış 173,39 μm çapındaki volfram tel ((a) ve (b) 500x, (a.1) ve (b.1) 150x büyütme, dağlama akım değeri $i = 4 \text{ A}$)	62
Şekil 5.11	: Sabit akım farklı sarma makarası hızı deney numuneleri çekme mukavemetleri	64
Şekil 5.12	: Düşük sarma makarası hızında 73 μm 'luk volfram tel görüntüsü ((a) 200X, (b) 500X büyütme, sarma makarası hızı $v = 69 \text{ mm/s}$, dağlama akımı $i = 7 \text{ A}$)	65

VOLFRAM FİLAMANLARININ ELEKTROLİTİK TEMİZLENMESİ VE ÇAP REDÜKSİYONU İÇİN SÜREKLİ ELEKTROLİZ SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Volfram periyodik tablonun üçüncü periyodunda ve 6B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. $19,3 \text{ g/cm}^3$ olan yoğunluğu ve yüksek ergime sıcaklığı ($3410 \text{ }^\circ\text{C}$) metalin en önemli özellikleridir. Birçok asit ve asit karışımına dayanıklı olan volframın korozyon direnci kayda değerdir. Diğer metallerle alaşımlandırıldığında veya karbon ile kombine edildiğinde sertliği, aşınma direnci ve korozyon direnci büyük ölçüde artar. Bu önemli özelliklerinden dolayı volfram madencilik, sert metal üretimi (talaşlı imalat kesici uçları), çelik sanayi, refrakter malzeme, uçak-uzay sanayii, inkandesens filamanlar ve elektrooptik malzemeler gibi kullanım alanlarına sahiptir. Önemli kullanım alanlarından biri olan filaman üretiminde; volframın çok ince bir tel haline gelmesi için öncelikle doplanmış volfram tozu preslenerek ve sinterlenerek rod haline getirilir. Daha sonra bu sinterlenmiş volfram rod, çeşitli dövücü, sündürücü ve lokmalardan geçirilerek çapı 15-16 mm'den 1000-12 μm mertebesine kadar düşürülür. Bu işlemler esnasında yağlayıcı olarak kullanılan grafit emülsiyonu volfram filamanın üzerinde kurumuş grafit, volframoksit ve volfram karbürden oluşan bir tabaka meydana getirir ve telin siyah bir görünüm almasına yol açar. Filamanın yüzeyinde oluşan bu tabaka "elektrolitik dağlama" yöntemi ile temizlenir. Bu dağlama sırasında bir miktar da volfram çözeltiye geçerken filaman çapı 10 μm altına kadar düşürülebilmektedir.

Elektrolitik dağlama yapılırken önemli olan parametreler; tel makarasının (telin ne kadar süre yağlayıcı elektrolit içinde kalacağını belirleyen) sarma hızı ve sistemdeki (anot olarak davranması sağlanan filamanın ne hızda çözüleceğini belirleyen) akım değeridir.

Bu çalışma; volfram filaman üzerinde oluşan tabakanın kaldırılması, böylece beyaz filaman (white tungsten) elde edilmesi ve çap redüksiyonuna ilişkin parametrelerin optimizasyonunu kapsamaktadır. Ayrıca, dağlanmış tellerin mekanik özelliklerindeki olası değişimler mikroyapı ve çekme mukavemeti analizleriyle karakterize edilmiştir.

IMPROVEMENT OF CONTINUOUS ELECTROLYSIS SYSTEM FOR ELECTROLYTIC CLEANING AND DIAMETER REDUCTION OF TUNGSTEN FILAMENTS

SUMMARY

Tungsten (wolfram) is a transition metal in the third period and group 6B of the periodic table. The metal has a very high density ($19,3 \text{ g/cm}^3$), and the highest melting point ($3410 \text{ }^\circ\text{C}$) of all metals. Tungsten's; of which is resistant to various acid and acidic mixtures, corrosion resistance is noteworthy. When alloyed with other metals or combined with carbon, it increases hardness, durability, and resistance to corrosion for the resultant alloy or compound. Because of these desirable properties, industrialized countries consider W essential in mining, hard metals (metal-cutting tools), steel industry, refractory materials, aerospace industry, incandescent filaments and electrooptical materials. In filament producing; which is one of the most important application fields, in order to get a very thin tungsten filament, firstly doped tungsten powder is pressed and sintered to become a rod. After that the diameter of this sintered tungsten rod is reduced from 15-16 mm to 1000-12 μm by the help of various rotary swagers, turn-tables and wire drawing machines. During these processes, the graphite emulsion, which is used as lubricant, causes a layer of dried graphite, tungstenoxide and tungsten carbide to form on the filament and leads the filament to have a black color. This layer is cleaned by "electrolytic etching". Some tungsten also dissolves while the diameter of the filament can be reduced to smaller diameters than 10 μm .

Important parameters of electrolytic etching are, the speed of filament out-take spool (determines the time the filament reacts with the etchant) and the current given to the system (determines the speed of dissolution of the filament which is made the anod).

The aim of this study comprises the removal of the layer which is formed on the tungsten filament in order to get white tungsten wire and optimisation of the parameters of diameter reducing. Besides, the probable changes in the mechanical properties of the etched wires are characterised by the help of microstructure and tensile strength analysis.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Gümüş grisi renginde bir metal olan volframın atom numarası 74 ve atom ağırlığı 183,85'dir. Volfram 3410°C ile en yüksek erime noktasına sahip en ağır elementtir. Yoğunluğu 20°C'de 19,3 g/cm³'dür. Aşınmaya karşı direnci, ısı ve elektrik iletkenliği yüksek, genleşme katsayısı düşüktür. 1650°C'den yüksek sıcaklıklarda volfram en yüksek gerilim mukavemetine sahiptir [1].

Volfram tüketimi dört ana grupta toplanabilir;

- Sert metal üretimi
- Alaşımlama elemanı
- Saf volfram
- Volfram bazlı kimyasallar [2].

Volfram karbür; madencilik ve petrol sanayilerinde, matkaplarda, delici ekipmanların kesici kısımlarında ve kırıcı makinelerde, taşımacılık ve elektrik malzemeleri kaplamasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Saf volfram metal tozundan yapılan öğütme ürünleri elektrik ve elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Volfram teli, elektrik lambalarında filaman ve elektronik tüplerde katot olarak kullanılır. Volfram ve volframkarbür diskler özellikle otomotiv sektörü başta olmak üzere pek çok üründe bağlantı noktası olarak ve yüksek basınç pompaları ile otoklavların mekanik salmastralarında sızdırmazlık diski yapımında kullanılır. Volfram metali ısı ve radyasyon kalkanı olarak, X-ışını bileşenleri ve katot ışın tüpleri ve yüksek ısılı fırınlarda ısıtıcı madde olarak da kullanılmaktadır. Volfram özellikle uçak sanayinde ağır metal olarak kullanılmaktadır. Volframın metalurjik olmayan uygulamaları ise; tekstil sanayinde kullanılan kimyevi maddeler, boyalar, matlaşmayan boyalar ve renklendirici gazlardır. Bazı volfram bileşikleri ışık yayarlar ve renk maddelerinde, X-ışını ekranlarda, televizyon tüplerinde ve floresans ışıklandırılmasında kullanılır. Sodyum tungstat da hem paslanmayı engelleyici olarak çelik sanayinde hem de yanmaz madde olarak tekstil sanayinde kullanım bulur.

Yüksek sıcaklıkta ergimesi, tercihli radyasyon aralığı vermesi, düşük buhar basıncı ve yüksek şok direnci göstermesi gibi özellikleri nedeniyle, volfram metalinin alaşımız durumdaki en önemli kullanım alanı lamba filamanlarıdır [3,4].

Volframın çok ince bir filaman haline gelmesi için öncelikle, boyut dağılımı 2 µm ile 50 nm arasında değişen volfram tozu Al, K, Si gibi metallerle doplanmış halde sinterlenerek rod haline getirilir. Daha sonra bu sinterlenmiş volfram rod çeşitli termomekanik işlemlerden geçirilerek çapı 15-16 mm'den 1000-12 µm mertebesine kadar düşürülür. Bu işlemler esnasında yağlayıcı olarak kullanılan grafit emülsiyonu volfram filamanın üzerinde volframoksitle karışık grafit ve tungsten karbür tabakası oluşturur ve telin siyah bir görünüm almasına yol açar (black tungsten). Filamanın yüzeyinde oluşan bu tabaka "elektrolitik dağlama" yöntemi ile temizlenir. Bu dağlama sırasında bir miktar da volfram çözeltiye geçerek filaman çapı 10 µm'a ve daha aşağıya düşürülür.

Ülkemizde volfram metalinin işlenip lamba filamanı çapında veya daha ince çaplarda filaman haline getirilmesi için gerekli ekipman bir tek İTÜ Kimya – Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunmaktadır. Bu ekipman D.P.T. destekli olarak yürütülen "Volfram Matrisli Bor Fiber Üretimi Projesi"nin bir parçasıdır.

Bu tez çalışmasının amacı; çok düşük çaplı volfram telin (very fine wire) elektrolitik olarak çözümlendirilmesi ve çap redüksiyonu işlemine etki eden akım yoğunluğu, çözelti konsantrasyonu, telin elektroliz hücresinden geçiş hızı ve buna bağlı olarak telin elektrolit ile temas süresi gibi proses parametrelerinin belirlenmesidir.

Bu çalışmada, değişik çaptaki tel numunelerinin çözümlendirme ve çap redüksiyonu parametreleri saptanıp hem işlem görmemiş hem de işlem görmüş tellerin metalografik incelemeleri ve mekanik özellikleri tespit edilecek olup elektroliz işlemi koşullarının optimizasyonu amaçlanmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Volfram Hakkında Genel Bilgi

Volframın bulunuşu; şelit, volframit ve çeşitli volfram bileşikleri ile metalin kendisini elde etmek üzere yapılan hazırlama metodlarının aydınlığa kavuşturulmasına kadar Avrupa ülkelerinde (ağırlıklı olarak İsveç ve Almanya’da) yapılan ve 300 yılı kapsayan çeşitli laboratuvar deneyleri olarak açıklanabilir.

Volfram, keşfinden çok önceleri Orta Çağ’da Saxony-Bohemian bölgesi ve Cornwall’daki kalay madenlerinde bilinmekteydi, çünkü kalay üretiminde negatif bir etkendi. Kalayı eritirken cevherdeki volframit minerali bir köpük oluşumuna yol açıp kalayın çoğunu bu köpüğe alıp verimi büyük ölçüde düşürmekteydi. Bu sebepten ötürü Gregorius Agricola “kurt salyası” anlamına gelen; Latince’de “Spuma Lupi” ve Almanca’da “Wolfsschaum” diye anılan bir isim verilmiştir. Daha sonraları volfram kelimesi Almanca iki kelime ile açıklanmıştır “Wolf” = Kurt ve “Rahm”= Geifer = Salya. 18. yüzyılın sonlarına kadar volfram mineralleri genellikle “Wolfram” olarak anılmıştır ve metalin ismi kesinleşmiştir. Bu isim Almanca ve İsveççe’de wolfram olarak anıldığı ve simgesi W olduğu halde resmi IUPAC tahsisine göre bütün diğer dillerde “tungsten” olarak anılır [5].

1757’de şelit minerali ilk defa, kobaltı bulan Georg Brandt’ın öğrencisi olan ve aynı zamanda nikeli bulan İsveçli kimyager Axel Frederick Cronstedt tarafından tanımlanmıştır. 6 g/cm^3 ’lük yüksek yoğunluğuna ithafen, dilimizde “ağır taş” anlamına gelen İsveççe “tungsten” ismi ile adlandırmıştır. O dönemde kalsiyum içeren demir cevheri olarak kabul ediliyordu [5-6].

1781 yılında; baryum, klor, mangan ve molibden gibi metalleri bulan bir başka İsveçli kimyager Carl Wilhelm Scheele şelit cevherini inceleyip, bunun bilinmeyen bir asidin kalsiyum tuzu olduğunu öne sürmüştür. Cevherin hidroklorik asitte çözüldürülmesi, volframik asit oluşumu, bunların amonyakla ayrıştırılması gibi 200 yıl sonra endüstriyel boyutta kullanılacak olan reaksiyonları o dönemde kullanmış ve WO_3 elde etmiştir [5-7].

1783'te İspanyol kimyager kardeşler; Don Juan Jose ve Fausto Elhuyar toz odun kömürü ile volframik asidi redükleyerek volfram metali elde etmişlerdir [5,7].

1820'de A. Breithaupt (Fe,Mn)WO₄ minerali için "volframit" ismini seçmiştir [5].

1821 yılında K.C. von Leonhard ünlü İsveçli kimyageri onore ederek CaWO₄ minerali için "şelit" ismini önermiştir [5].

1841'de volfram kimyasının gerçek kurucusu olarak gösterilen R.Oxland, sodyum volframat (NaWO₄), volframtrioksit (WO₃) ve volfram metali üretim yöntemlerini açıklamıştır. Ayrıca günümüz yüksek hız çelikleri üretimi temelini oluşturan ferrotungsten üretimi için de bir metod ileri sürmüştür. Bu prosedürler için patentler alınmasına rağmen (1847, 1857) yüksek maliyet sebebiyle ekonomik anlamda uygulamaya geçilememiştir [5-7].

R. Oxland sayesinde endüstriyel alanda volfram kullanımı başlamıştır ve büyük bir hızla gelişmiştir. 19. yy sonu itibarı ile ilk yüksek hız çeliklerinin geliştirilmesi Taylor ve White sayesinde gerçekleştirilmiştir [5].

20. yy'ın başlarında, 1903'te A.Just ve F.Hanamann tarafından alınmış bir patente göre akkor ampuller için ilk volfram filamanlar Macaristan'da üretilmiştir. Volfram filamanlar, ince volfram tozuna şeker ve zambak ilave edilerek elde edilen karışıma şekil verilerek elde ediliyordu. Bu macun daha sonra elmas lokmalar içerisinde fışkırtılıyordu ve elde edilen tel halkaları veya kangalları hidrojen atmosferinde elektrik akımı verilerek sinterleniyordu. Bağlayıcıdaki karbonun reaksiyona girmesi ile oluşan yükselmiş karbon içeriği, hidrojen-azot atmosferi altında yapılan sinterlenme esnasında gideriliyordu [5,7].

1907'de "fışkırtılmış" volfram filamanlı akkor ampuller ticari olarak üretilmeye başlandı ve çok daha iyi ışık verimi ve düşük enerji tüketimi sayesinde Edison'un karbon filamanlı ampullerinin yerini almaya başladı [5].

Sonunda, 1909'da Amerikalı bir fizikçi olan William David Coolidge, toz metalurjisi yöntemi ile elde edilen sünek volfram telin üretimini açıklayan bir patent aldı. Bu patentin ana içeriği günümüz teknolojisinde halen geçerlidir ve kullanılmaktadır. Bunun yanında yine bu patent sayesinde büyük çapta toz metalurjisi doğmuş oldu.

1911 yılı itibarı ile de yeni, sünek volfram filamanlı ampullerin ticari üretimi başlamıştır [5].

1922 yılında F.Skaupy ve Osram Studiengesellschaft'daki iş arkadaşlarının çalışması sayesinde semente volfram karbür üretiminin ilk patentinin alınması ile sert metal üretiminde volfram kullanımı gelişmeye başlamıştır. Elde edilen bu malzeme o dönemde tel çekmek için kullanılan ve fiyatı çok yüksek olan elmas lokmalar yerine kullanılmıştır [5,7].

Bu şekilde 1930'lara kadar da volfram teknolojisi çok hızlı bir şekilde ilerlemiştir. Bu ilerlemeler sayesinde dünya volfram ihtiyacı hızla artmış ve dolayısı ile dünya volfram üretimi de artmıştır [5].

Özellikle 2. Dünya Savaşı sırasında volfram arka plandaki siyasi işlemlerde muazzam bir rol oynamıştır. Metalin Avrupa ana kaynağı olan Portekiz elindeki volframit cevheri kaynakları sebebiyle, iki tarafın da baskısı altında kalmıştır. Alaşımlarının son derece kuvvetli olması kadar yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması, bu metali silah endüstrisinde çok önemli bir hammadde haline getirmiştir.

Dünya volfram rezervleri Tablo 2.1'de verilmiştir [1]. Bu tabloya göre dünya üzerinde en büyük volfram rezervine sahip ülke Çin'dir ve % 45,1 lik bir oranla dünya rezervinin neredeyse yarısına sahiptir. Çin'in ardından % 12,7'lik bir oran ile Kanada ve % 12,4'lik bir oran ile Rusya gelmektedir.

Tablo 2.1: Dünya Volfram Rezervleri [1]

Ülkeler	Rezerv (Bin Ton)	Toplamda Oranı (%)
Afrika		
Zimbabve	5	0,2
Diğer	10	0,5
Asya		
Çin	920	45,1
Malezya	17	0,7
Burma	15	0,8
Güney Kore	58	2,8
Tayland	30	1,5
Diğer	150	7,3
Avrupa		
Avusturya	10	0,5
Fransa	20	1,0
Portekiz	25	1,2
Rusya	250	12,4
Diğer	50	2,4
Kuzey Amerika		
Kanada	260	12,7
ABD	140	6,9
Orta ve Güney Amerika		
Bolivya	53	2,6
Brezilya	20	1,0
Meksika	8	0,4
Okyanusya		
Avustralya	1	0
Dünya Toplam	2.042	100,0
Gelişmiş Ülkeler	561	27,5
Gelişmekte Olan Ülkeler	311	15,2
Çin ve Eski Sovyetler Birliği	1.170	57,3

1990-1997 yıllarındaki volfram cevher fiyatları Tablo 2.2’de verilmiştir. 1997’ye göre reel fiyatlar dikkate alındığında, fiyatların 1990 öncesine göre çok düşük olduğu, 1990-1997 döneminde ise fiyatlardaki düşüşün kısmen devam ettiği ve genel olarak, fiyatlarda büyük dalgalanmaların olduğu görülmektedir.

Tablo 2.2: Volfram Cevher Fiyatları [1]

Yıl	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Cevher (min. %65 WO ₃) cif Avrupa (US \$/mtu WO ₃)	46,4	56,5	56,8	33,9	42,2	63,8	52,5	47,2
1997’ye göre reel fiyatlar (US \$/mtu WO ₃)	55,6	65,0	63,7	37,0	45,1	66,5	53,5	47,2

Türkiye’de volfram cevherleşmeleri Bursa’da Uludağ ve Kozbudaklar, Elazığ’da Kebandere ve Soğanlıköy, Çanakkale’de Yenice ve Hamdibey, Niğde’de Gümüşler;

ve daha başka yerlerde görülmektedir (toplam 28 yatak ve zuhur). Yataklarda görülen başlıca mineral şelittir. Niğde-Gümüşler ve Söğüt-Dudaş'taki cevherleşmeler damarlar şeklinde olup, Hg ve Sb ile beraberlik gösterirler. Türkiye volfram rezervleri tablo 2.3'te görülmektedir.

Tablo 2.3: Türkiye Volfram Rezervleri (Ton) [1]

Yeri	Tenör (% WO ₃)	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam	WO ₃
Bursa - Uludağ	0,437	55.629.136	4.967.170	3.788.030	114.384.336	62.859
Bursa - Kozbudaklar	0,3	-	-	210.000	210.000	650
Elazığ - Keban -Soğanlıköy	0,02-1,12 (Ort. 0,2)	-	230.000	-	255.000	510
Elazığ - Keban – Keban D.	0,2	-	5.000	-	5.000	10
Niğde -Gümüşler	0,1	-	-	100.000	100.000	100
Ç.kale -Yenice -Hamdibey	0,5	3.000	-	-	3.000	15
Bilecik - Söğüt - Dudaş	0,04	-	-	10.000	10.000	4

Tablo2.3'de bahsi geçen bu volfram yataklarının arasında; Türkiye'nin düzenli olarak volfram ürettiği tek ve en önemli yatak (toplam rezervlerimizin %98'i) Uludağ şelit yatağıdır. Etibank, Ocak 1977'de kurduğu tesiste Uludağ'da deneme çalışmalarına başlamış ve 28.03.1989 tarihine kadar üretim faaliyetlerine devam etmiştir.

Eti Holding Uludağ volfram tesisi, ortalama %0,467 WO₃ tenörlü 561.000 t/yıl tüvenan cevheri %73 metal kazanma verimi ile işleyerek % 65 WO₃ tenörlü 2983 t/yıl standart şelit konsantresi, 12000 t/yıl pirit konsantresi, 4500 t/yıl garnet ve 1.200 t/yıl manyetit üretimi gerçekleştirmek üzere kurulmuştur. Ara katlı kazı yöntemi uygulanarak çıkarılan cevher, konsantratör tesisinde kırma-öğütme-sınıflandırma işlemlerinden geçirildikten sonra; masa, flotasyon, manyetik ayırma ünitelerinde zenginleştirilerek şelit konsantresi üretilmiştir.

Kapasitenin istenilen düzeye getirilmesi ve konsantrenin dış pazarlarda satış güçlüğü, iki ana sorunu oluşturmuştur. Şelit konsantrelerinin yurt dışına satışında önemli rol oynayan ve satış fiyatını doğrudan etkileyen bir dezavantaj da konsantredeki yüksek kükürt oranıdır. Uludağ Volfram tesislerinde üretilen %40-45 WO₃ içeren konsantrelerde kükürt miktarı %5'in altına düşürülemediği. Ortalama kükürt oranı %2-10 arasında değişmektedir. Bununla birlikte üretilen konsantrenin tenörünün %60 WO₃'den düşük olması ayrıca konsantreye penaltı kesilmesine neden olmaktadır. Konsantrenin yurt içi satışı da hemen hemen yok denecek kadar azdır. Cevherleşmenin piritik yapıda olması ve ancak %30-40 WO₃ tenörlü konsantre

üretimini ekonomik olarak gerçekleştirilebilmesi yüzünden bu işletme 28 Mart 1989 yılından itibaren kapatılmıştır.

Halen ülkemizde volfram madeni üretimi yapılmadığından, volfram ihracatı da söz konusu değildir. Buna karşın, Türkiye'nin volfram ürünlerine talebi bulunmaktadır. Bu talep 50 ton/yıl civarında ferrovolfraam ve 25 ton/yıl civarında volfram karbürdür. Türkiye'nin volfram konsantresi talebi bulunmamaktadır. Öte yandan, ülkemizde volfram filaman üretimi olmaması dolayısı ile ve ampullere takmaya hazır kasetler halinde ithal edilen filamanların maliyetinin yükselmesi nedeniyle beş ampul fabrikası birbiri ardına kapanmıştır. Ülkemiz bugün, nihai ürün olarak ampul ithal etmektedir.

Bununla birlikte, kısıtlı kaynaklarımızın bu alanda geniş arama faaliyetleri ve desteklerle tüketilmesinden çok, sadece Eti Holding Uludağ Volfram İşletmesinin sorunlarının çözümü doğrultusunda kullanılmasının ülke yararına olacağına inanılmaktadır. Bu işletmenin tekrar hayata geçirilmesi durumunda Türkiye volfram konsantresi ihracatındaki yerini alabilecektir. Volfram ithalat-ihracat dengesi ülkemiz lehine gelişecektir [1,6].

Devlet Planlama Teşkilatı'nın 8. Beş Yıllık Kalkınma Planının Madencilik Özel İhtisas Komisyonu raporunda yer alan yukarıdaki ifadeler halen ne yazık ki, konsantre satmanın kârlı ve dış ticaret bilançosunu pozitif etkileme gücüne sahip olduğunu iddia etmektedir. Oysa bu konuda yapılması gereken, kitlesel madencilik yerine dar kapsamlı madencilik yaparak, çıkarılan hammaddeyi uç ürüne götürecek önlemleri almak ve yüksek katma değerli mal üretmek ve ihraç etmektir.

Yirmiden fazla volfram ihtiva eden mineral mevcutsa da, ancak şelit ve volframit ekonomik olarak işletilen volfram mineralleridir.

- Şelit (CaWO_4)

Bileşimi kalsiyum volframittir. Saf halde iken %80,6 WO_3 , %64 W içerir. Beyaz, kirli beyaz, sarımsı, pembemsi renklerde bulunmaktadır. Sertliği 4,5 Mohs, yoğunluğu 6 g/cm^3 tür. Yumuşak ve kırılımandır. Dünya volfram rezervlerinin yaklaşık %50'sini oluşturur.

- Volframit (Fe, Mn)WO₄

Değişik oranlarda Fe²⁺ ve Mn²⁺ karışımı gösteren volfram mineraline genelde volframit denir. %20'den fazla FeO içeren mineral Ferberit (FeWO₄), %20'den fazla MnO içeren mineral Hübrenit (MnWO₄), aradakiler ise volframit olarak adlandırılır. Volframit %60 W ihtiva eder. Rengi siyah olup, sertliği 5,5 Mohs, özgül ağırlığı 7,5 g/cm³ tür [1]. Diğer volfram içeren önemli mineraller ise Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4: Önemli volfram mineralleri [3,4,6]

Mineral İsmi	Formülü
Anthonite	Al ₂ (WO ₄) (OH) H ₂ O
Cuprotungstite	Cu ₂ (WO ₄) (OH) ₂
Ferriletungstite	Ca ₂ Fe ²⁺ Fe ³⁺ (WO ₄) ₇ .9H ₂ O
Raspite (Monoklinik) ve Stolzite (Tetragonal)	PbWO ₄
Russelite	Bi ₂ WO ₆
Sanmartinit	ZnWO ₄
Tunstite (Meymacite)	WO ₃ .H ₂ O
Tungstenite	WS ₂
Wulfenite	FeWO ₄
Limonite	(Fe ₂ O ₃) _n .WO ₃ (H ₂ O) _n

2.1.1 Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özellikler

Periyodik tabloda Tantalum ve Renyum metallerinin arasında, Molibden metalinin altında yer alan volfram VI-b grubuna ait bir metaldir. Bu grup “krom grubu” veya “geçiş grubu” olarak da adlandırılmaktadır [3,4,6,8].

Gümüş grisi bir metal olan volframın atom numarası 74 ve atom ağırlığı 183,85'dir. Volfram 3410°C ile en yüksek ergime noktasına sahip en ağır elementtir. Yoğunluğu 20°C'de 19,3 g/cm³'dür. Aşınmaya karşı direnci, ısı ve elektrik iletkenliği yüksek, genleşme katsayısı düşüktür. 1650 °C'den yüksek sıcaklıklarda volfram tüm metaller arasında en yüksek gerilme mukavemetine sahiptir [1].

Volframın fiziksel özellikleri tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5: Volframın fiziksel özellikleri [3,4,6-8]

Özellik	Test koşulları	Birim	Değer
Atom numarası			74
Atom Ağırlığı		M [g/g Atom]	184
Atom Çapı		r[m]	$2,02 \times 10^{-10}$
Atom Hacmi	20°C	V [cm ³ /g Atom]	9,53
İzotopları	180,182,183, 184,186	%	0,16; 26,35; 14,32; 30,68; 29,49
Kafes Yapısı			Hacim Merkezli Kübik
Yoğunluk	20°C	d [g/cm ³]	19,3
Ergime Sıcaklığı	1 bar	T[°C]	3410
Kaynama Noktası	1 bar	T[°C]	5900
Ergime Isısı		[J/g]	209
Buharlaşma Isısı		[J/g]	444
Isıl Genleşme Katsayısı	20°C	[10 ⁻⁶ /K]	4,36
Spesifik Isısı		U[J/g.K]	0,14
Isıl İletkenliği	20°C	[W/m.K]	129
Elektrik Direnci	20°C	[μ m]	0,055
Manyetiklik		g-atom	40×10^{-6}
Young Modülü	20°C	psi	59×10^6

Oda sıcaklığında kırılğan durumda olan volfram, sıcaklık artışına bağlı olarak (200-500°C sıcaklıkları arasında) yüksek genleşme değerine sahiptir. Sünek-Gevrek Geçiş Sıcaklığı'nın üzerindeki volfram bu sıcaklık artışıyla sünek hale geçmektedir. Bu geçiş sıcaklığı (400-420°C) volframın saflık derecesine, şekillendirilebilme kabiliyetine, ısıl işlem durumuna ve diğer faktörlere bağlıdır. Volfram'ın yüksek sıcaklıklardaki mukavemeti dikkat çekicidir [6]. Volframın mekanik özellikleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6: Volframın mekanik özellikleri [3,4,6-8]

Özellik	Test Koşulları	Birim	Değer
Çekme Mukavemeti	20°C Kalınlık d(mm)	Rm[N/mm ²]	>1300 >800
	0,5-1 >1-5		
Basma Mukavemeti	20°C	Rm[N/mm ²]	1150
Elastik Modül	20°C	E[kN/mm ²]	410
Schub Modülü	20°C	Rm[N/mm ²]	177
Torsion Modül	20°C	T[kN/mm ²]	90-22
Sıkıştırılabilirlik	20°C	[N/mm ²]	3×10^{-6}
Sertlik	20°C Kalınlık d(mm)	HV 30	>500 >460
	0,5-1 >1-5		
Geçiş Sıcaklığı		T[°C]	100-400
Tekrar Kristalleşme	%90 oranında şekillendirilmiş levha 1 saat süreli ısıl işlem	T[°C]	1150
Toplam Tekrar Kristalleşme	1 saat süreli ısıl işlem	T[°C]	1350

Volframın temel kimyasal özellikleri ise şöyledir. Nitrik asit ile reaksiyona girer; ancak yüzeyi pasifleştiğinden dolayı reaksiyon hızı çok yavaştır. Kral suyunda da çözünür; ancak reaksiyon yine çok yavaş gelişir. Hidroflorik ve hidroklorik asit ile reaksiyona girmez, ama sıcak sülfürik ve hidroklorik asit volfram ile hafif etkileşim verir. Buna karşılık nitrik asit ve hidroflorik asit karışımında, metal hızlı bir etkileşime uğrayarak parçalanır ve sarı oksit (WO_3) teşekkül eder.

Volfram ergimiş sodyum hidroksite karşı direnç gösterir, fakat hidroksitte alkali metal nitrat, nitrit, klorat ve diğer oksitleyici ajanların varlığında reaksiyon çok hızlı gerçekleşir. Amonyak içeren sulu alkali çözeltiler, eğer sistemde oksijen yok ise volframı korozyona uğratamazlar. Ergimiş nitratlar, nitritler ve peroksitler volfram ile şiddetle reaksiyona girerler. Oksitlenme direnci normal sıcaklıklarda yüksek olmasına karşın, kızıl sıcaklıkta oksijenle çok hızlı reaksiyona girerek volframoksit haline gelir. Yüksek sıcaklıkta oksijene olan afinitesinin bu kadar yüksek olması nedeniyle stokiometrik olmayan pek çok suboksiti mevcuttur. Volfram, +2, +3, +4, +5 ve +6 değerlikleri alabilmesine rağmen genellikle +6 değerlikli bileşiklerine rastlanılır [4,6].

Karbondioksit, karbondisülfür, kükürt, karbonmonoksit, azot oksit ve azot dioksit gazları volfram ile yüksek sıcaklıkta, reaksiyona girerler. Kükürt ve fosfor gazları metal ile etkin bir şekilde reaksiyona girerken, ergimiş kükürt ve fosfor metal ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerler. Karbon, Bor ve Silisyum; volfram metali ile yüksek sıcaklıklarda, bileşikler meydana getirirler. Azot gazı $1500^{\circ}C$ 'a kadar volfram metali ile reaksiyona girmez fakat amonyak gazı ile $700-800^{\circ}C$ sıcaklıklarda volfram metalinin reaksiyona girmesi sonucu W_2N bileşiği meydana gelir. Volfram metali hidrojenden etkilenmez [3,8].

2.1.2 Volfram Üretimi ve Kullanımı

Volfram üretim yöntemleri, konsantreye ve cevherin özelliklerine göre değişiklikler gösterir. Volfram $3410^{\circ}C$ gibi oldukça yüksek bir ergime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı pirometalurjik yöntemlerle doğrudan üretimi teknolojik ve ekonomik olarak uygun değildir.

Bu sebeple volfram üretimi az miktarda pirometalurjik işlem (kavurma gibi) içeren hidrometalurjik yöntemlerle yapılır. Buna karşın alüminotermi prensibi ile ferrovolfram pirometalurjik olarak elde edilir.

Günümüzde uygulanan hidrometalurjik yöntemler bazik çözeltiler yoluyla volfram üretimini kapsarlar. Volfram çözelti içerisinde metal iyonu olarak bulunamadığı için bu hidrometalurjik yöntemlerin amacı; volfram içeren konsantrleri, volframik asit (H_2WO_4) veya amonyumparavolfram (APT) gibi volfram ara bileşiklerine dönüştürmek ve sonrasında bileşik halinde elde edilen volframı bir takım işlemler sayesinde önce saf volframoksite, ardından da redüksiyon yolu ile volfram tozuna dönüştürmektir.

Volframit ve şelit mineralleri genellikle, tenör arttırıcı zenginleştirme işlemleri sırasında konsantreden tamamen uzaklaştırılmayan arsenitler ve sülfürlü bileşikler ile bulunurlar. Bu tür empüritelerin bulunuşu, volfram minerallerinin saflaştırılmasında birtakım ciddi sorunlara neden olur. Şelit konsantresinden bu tür empüritelerin ayrılması hidroklorik asit liçi ile mümkün olurken; genellikle kükürt, arsen ve diğer maddelerin volfram konsantrlerinden uzaklaştırılması konsanternin oksitleyici kavrulması yoluyla gerçekleştirilebilir.

İlk adım olarak; suda çözünmeyen şelit ve volframit gibi volfram bileşikleri suda çözünür hale getirilir ve sonra da konsantre türüne ve tenörüne bağlı olarak uygun üretim yöntemi seçilir. Volframit grubu mineralleri içeren volfram konsantrleri genellikle NaOH ile liç edilmelerine karşın, şelit konsantrleri asit veya soda ile çözeltilmeye alınır. Diğer taraftan, yüksek tenörlü şelit konsantrleri için en uygun yöntem asit liçi olmakla birlikte, düşük tenörlü şelit konsantrleri için soda ile basınç altında liç en ekonomik ve uygun seçim olmaktadır. Volfram üretiminde kullanılan belli başlı prosesler aşağıdadır [3,4,6,9,10].

Şelit Prosesleri:

- Asidik Çözümleme Yöntemi
- Soda - Otoklav Liçi
- Alkali Kavurma Prosesi

Volframit Prosesleri:

- Kostik - Otoklav Liçi
- Soda – Otoklav Liçi
- Alkali Kavurma Prosesi

Volframın kullanım alanlarından bahsedecek olursak; üç ana başlıkta incelememiz gerekir. Bu başlıklar; sert metal üretiminde yani volfram karbür olarak, alaşım elemanı olarak ve metalik volfram olarak sıralanabilir. Volframın kullanım alanlarının tümü aşağıdaki gibidir.

Volfram Karbürler:

- Kesici takımlar: Madencilik ve Delici Ekipman
- Aşınmaya dayanıklı yüzeyler: Vites yatağı
- Şekillendirme aletleri: Kalıplar

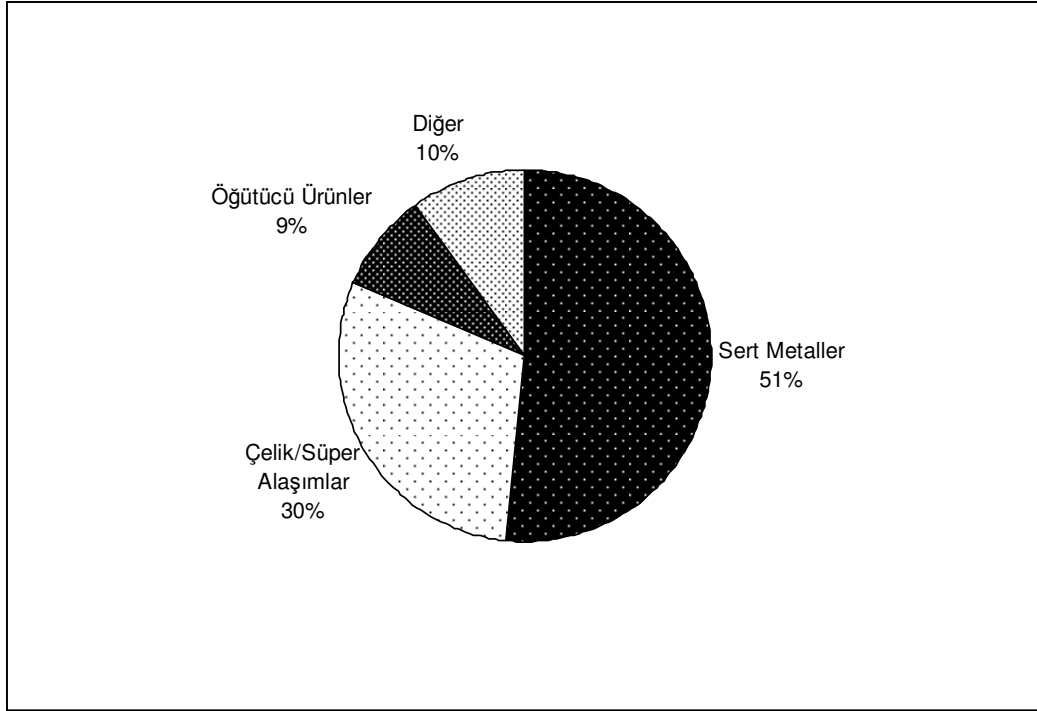
Diğer Metallerle Alaşimleri:

- Ni- Co Yapılı Süper Alaşımli Çelikler

Metalik Volfram :

- Th'lu kaynak elektrodlarında
- Filaman olarak ve metal matrisli fiberlerde matris olarak
- Elektron Verici (Emitter) olarak
- Fırın Elemanı olarak
- Elektronikte optik grit olarak
- Isı Kalkanı olarak
- Vakumlu metal kömürlerde ve kayıklarda
- Ark lambalarının elektrodlarında
- Kontaktörlerde
- Roket hortum ağızlarında
- Uzay uygulamalarında
- Yüksek hızlı rotorlarda
- Yüksek hızlı yazıcılarda
- Yarı iletkenlerde Si tabanı olarak
- Penetratör: Zırh Delici

Volfram kullanım alanlarının gelişmiş bazı ülkelere göre dağılımı Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Bazı gelişmiş ülkelerde volframın kullanım alanları [1]

Şekil 2.1’e istinaden volfram kullanım alanları yaklaşık sayısal değerleri tablo 2.7’de verilmiştir.

Tablo 2.7: Şekil 2.1’e göre volfram kullanım alanlarının yaklaşık değerleri [1]

Ülkeler	Batı Avrupa (%)	Japonya (%)	ABD (%)	Çin (%)
Sert Metaller	62	45	60	40
Çelik/Süper Alaşımlar	24	25	21	48
Öğütücü Ürünler	6	10	15	4
Diğer	8	20	4	8

Volfram, hernekadar bütün dünyada filaman imali için kullanılıyorsa da (bir ton volfram, 10 milyondan fazla ampulün imali için yeterlidir) takım çeliği ve kalıp çeliği istihsalinde çok daha geniş ölçüde kullanılır [11].

2.2 Volfram Filaman Üretimi

2.2.1 Volfram Tozu

Saf volfram ürünlerin üretimi; malzemenin hiçbir zaman ergitilmediği, fakat sadece preslenip ingot olarak sinterlendiği, toz metalurjisi yöntemleriyle yapıldığı için, orjinal tozun kimyasal özellikleri kadar fiziksel özellikleri de son derece önemlidir. Bu özelliklerin kontrolü ise, tozun asıl üretiminden evvelki volfram ara bileşiklerinin kontrolü ile olmaktadır. Pratik olarak; çelik gibi alaşımların tersine, bütün volfram bileşikleri volframoksitlerin hidrojen içerisinde redüklenmesi ile üretilmektedir. Bu yöntem, direk olarak trioksit (WO_3) veya amonyum para volframatin ısıyla parçalanması sonucu ortaya çıkan oksitler ile ve yalnız hidrojen altında gerçekleştirilmektedir. Metal tozunun sahip olması istenen karakteristiklerini elde edebilmek için bu temel malzemelerin kontrolü çok önemlidir [9].

Saf metal üretimi için, hidrojen metodu ile redüksiyon, evrensel olarak kabul edilmiştir. Eskiden, volframik asidin veya oksidin karbon ile redüksiyonu, çelik endüstrisinde kullanılan volfram alaşımları için standart bir işlemdi. O dönemlerde, ortalama %90 W içeren tozlar, çeşitli yöntemlerle üretilmekteydi; fakat çoğunlukla pota içerisinde, kömür, is veya petrokok ile redüklenerek üretilirdi. 1915'ten 1920'lere kadar olan zaman diliminde ferrovolfam, katkı maddesi olarak bu kaba tozun tamamen yerini almıştır ve birkaç yıl boyunca, karbon redüksiyonu yöntemi ile çok az volfram tozu üretilmiş veya hiç üretilmemiştir.

Hidrojen redüksiyonu dışında yöntemlerle üretilmiş volfram tozu hiçbir zaman tatminkar olarak tel, rod veya levha üretiminde kullanılsa da, düşük saflıkta ve farklı fiziksel özellikteki volfram tozunun birçok kullanım alanına sahip olması, karbon –veya hidrokarbonlu gaz- ile redüklenmiş toz için bir alan yaratmıştır. Bu sınıf tozun tüketimi; temel olarak sert yüzü metal, kaynak rodları vs. için; son birkaç yılda, yıllık birkaç yüz tondur. Hidrojen redüksiyonu metodu ile volfram tozun ticari olarak %0,10 karbon ve %99,70 volfram içerecek safiyette üretilmektedir. Volfram tozunun Al, Ca, Mg, Zn veya Na vs. ile redüklenerek üretilmesi henüz ticari olarak kabullenilebilecek aşamaya erişmemiştir.

Ergimiş banyo veya asit ve alkali çözeltiler kullanılan elektroliz yöntemi metalik volfram üretiminde henüz ekonomik olarak kullanılabilir bir yöntem olamamıştır. Buna rağmen, bu alanlarda yapılan sürekli araştırmalar, özellikle ergimiş banyo ile

volframoksitin direkt olarak muamele edilmesi, zahmete değer uygulamaların gelişmesine katkıda bulunabilir.

Genel olarak, ortalama tane boyutu 1-3 µm olan bir metal tozu; sünek volfram veya sementede volfram karbür üretiminde kullanılır. Tozun tane boyutunu şu etkenler belirler:

1. Sıcaklık: Sıcaklık ne kadar yüksekse, toz o kadar kaba olur.
2. Redüksiyon süresi: Belirli bir ölçüye kadar etkilidir; çoğu durumlarda zaman ne kadar uzunsa, toz o kadar kaba olur.
3. Ara ürünün durumu: Oksit ne kadar inceyse, toz o kadar ince olur.
4. Hidrojen içerisindeki su buharı miktarı: Hidrojen içerisindeki su buharı miktarı ne kadar yüksekse, toz o kadar kaba olur [9].

Kontinü bir tüp fırınındaki üretim koşulları aşağıda verilmiş olup, bunlar çoğu zaman yukarıdaki faktörleri etkiler:

- a) Hidrojen debisi: Fırın içerisinde geçirilen hidrojen, redüksiyon sayesinde oluşmuş nemi süpürür; bu nedenle debi ne kadar yüksekse, su buharı konsantrasyonu o kadar düşük olur.
- b) Sıcaklık gradyanı: Yükselmesinden düşmesine kadar, sıcaklıktaki ani artışlar tozun kaba olmasına yol açar.
- c) Isıtma hızı: Isıtma hızı ne kadar düşükse, redüksiyonun gerçekleşeceği sıcaklık o kadar düşük olur.
- d) Kayıkçıklardaki oksit yatağı kalınlığı: Yatak ne kadar kalınsa, su buharı konsantrasyonundaki artış o kadar fazla olur [9].
- e) Ayrıca redüksiyon fırınındaki oksit yatağı kalınlığı, hidrojen molekülerinin erişeceği oksit tanelerinin sayısını doğrudan etkiler.

2.2.2 Volfram Tozundan Hareketle Toz Metalurjisi Teknikleri ile Rod Üretimi

Oda sıcaklığında volframı sünek hale getirme metodunu geliştiren ve patentini alan kişi Coolidge'dir. Coolidge'in bu başarısı; kullandığı malzemelerin saflığı ve çalışmadan evvel metalde uygun kristal yapısını oluşturması sayesinde olmuştur. Günümüzdeki işlemler detayda farklılık gösterse de ana hatlarıyla aynıdır.

2.2.2.1 Karıştırma

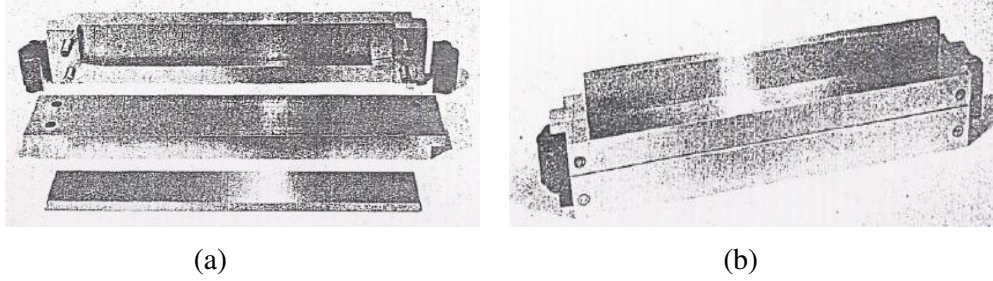
Rod, tel, plaka, vs. şekline getirilecek, sünek metal üretiminde kullanılacak volfram tozunun yüksek safiyette olması ve özelliklerinin dikkatli kontrol edilmesi gerekir. Bu özellikler metalin kullanım alanına göre farklılıklar gösterir ve büyük partiler üretilmeden önce teste tabi tutabilmek için küçük partiler üzerinde çalışılır. Uygun tane boyu dağılımı tek bir proses yerine birkaç farklı prosesten geçirilmiş partilerin karışımı ile elde edilir. 5000-10000 kg'lık partiler halinde mekanik olarak bilyalı değirmende veya bakır ya da paslanmazdan yapılmış, ekzantrik tamburda düşük devirde yuvarlatılarak karıştırılır. Karıştırıcılar genelde 1000 kg kapasitededirler. Oluşan ısıdan dolayı oluşabilecek oksidasyonu engellemek için değirmen içerisinde azot geçirilir.

Karıştırma işleminden sonra toz, hava sızdırmaz kaplara konur ve titreşimlere karşı önlem alınır. Çünkü eğer tane boyları geniş bir dağılım gösteriyorsa titreşim homojen dağılımın bozulmasına yol açabilir. Kapakları yaylı kısıkaçlarla tutturulmuş ağır cam kavanozlar uygun saklama kaplarıdır. Kullanmadan hemen önce kavanozun içi tahta silindirlerle tekrar karıştırılır.

Karıştırmak ve tekrar karıştırmak çok dikkatli yapılmalıdır, aksi takdirde metal tozlarının özellikleri değişir. Hız ve zamanı iyi kontrol etmek gerekir. Zira çok hızlı ve uzun süre karıştırmak agreganın kırılmasına ve tanelerde keskin uçların oluşmasına yol açar [12].

2.2.2.2 Presleme

Presleme rod, tel veya levha üretiminin ilk adımı olup, tozu çelik kalıp içerisinde hidrolik veya pnömatik basınç altında dikdörtgenler prizması şeklinde veya soğuk isostatik preste (CIP) silindirik formda sıkıştırma işlemidir. Düz karbon takım çeliğinden yapılmış kalıplar oldukça tatmin edici olsa da, sürekli çalışmak için sert, aşınmaya dayanıklı alaşım çeliği kullanılmalıdır. Krom-nikel, volfram veya mangan çelikleri uygundur. Volfram preslemek için kullanılan çelik kalıp resmi şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2: Volfram bar preslemek için kullanılan çelik kalıp [12]

Şekil 2.2’de görülen kalıp; bir çift yan levha, bir çift uzunluk parçası ve bir pistonun oluşur. Bu parçalar birbirine çelik pimler ve yaylı klipslerle tutturulur. Piston aralığı çok iyi ayarlanmalıdır. Zira yan levhalarla pistonun arasındaki boşluk çok az olursa sıkıştırılacak tozun arasına hava hapsolür ve sinterlemede problem yaşanır, çok fazla olursa da ince taneler yan levhalarla piston arasına sıkışır ve oluşturdukları sürtünmeden dolayı güç kayıplarına sebebiyet verir. İnce metal tozları preslenirken aralıklar 0,015 mm’yi geçmez. Pistonun malzemesi yan levhalara nazaran daha yumuşak bir çelikten seçilirse kalıp aşınması azaltılabilir. Çalışma yüzeyleri düzenli olarak temizlenir ve aralıkları tekrar ayarlanır.

Sünek volfram elde etmek için kullanılacak taslak üretiminde uygulanan basınçlar metal tozunun tipine ve metalin kullanılacağı alana göre değişir. Tane boyları geniş bir dağılım gösteren tozlar dar dağılım gösteren tozlara göre daha iyi bağlayıcı özellik gösterir ve “nem sever” empüritelerin varlığı (alkali tuzları ve silikatlar) presleme özelliğini artırır. Sonrasındaki sinterleme işleminde taslaklar 2800-3000°C’ye ısıtılır, bu sayede uçucu empüritelerden kurtulur.

Bünyede kalması istenen ve sinterleme sıcaklığında uçucu olan eklenmiş empüriteler varsa daha yüksek sıkıştırma basıncı kullanılmalıdır. Taslak ağırlıkları 200 g’dan (ince tel üretimi için), 3 kg’a (plaka ve rod) kadar değişiklikler gösterir.

Kalın taneli veya toryum gibi belli katkı maddeleri içeren tozlardan çok kırılğan taslaklar meydana gelebilir. Böyle durumlarda tozu organik bağlayıcı çözeltileriyle karıştırmak gerekir [12].

2.2.2.3 Ön-Sinterleme

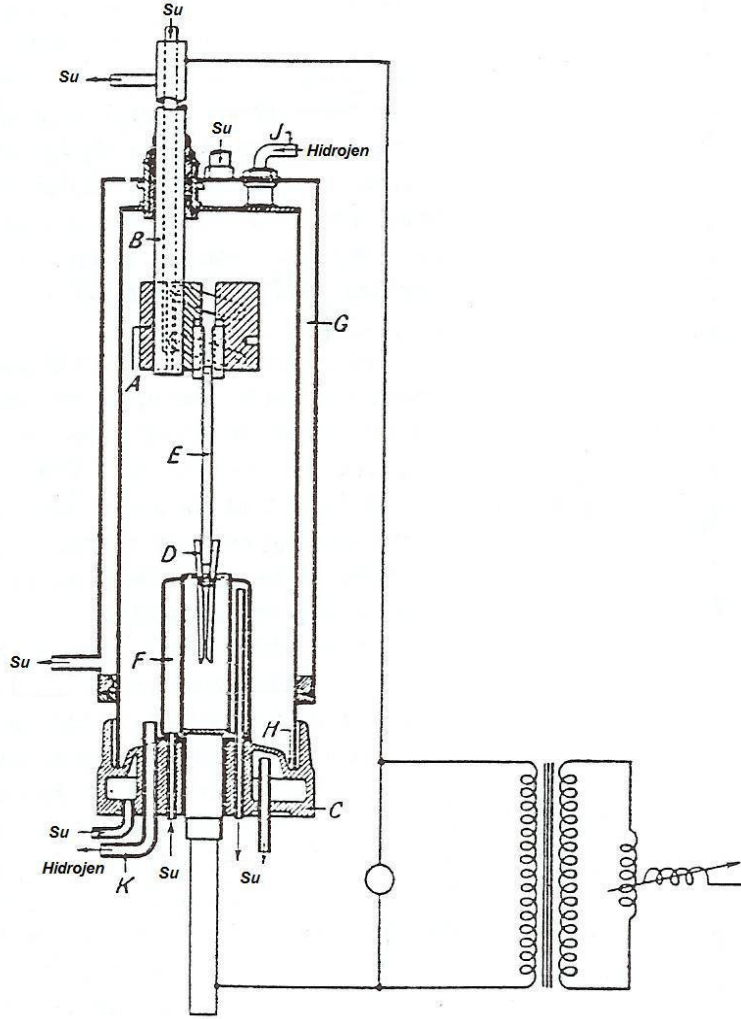
Preslenmiş barın dayancı hidrojen içerisinde ısıtılarak büyük ölçüde artırılabilir. Kalıptan çıkarıldıktan sonra bar fırına sokulacağı destek olan yassı bir volfram veya molibden levha üzerine dikkatlice alınır. Alternatif olarak ince bir zirkon veya

vofram tozu katmanı üzerinde sıg nikel kayıkçıklar da kullanılabilir. Ağır taslaklar için kullanılan fırın uygun çapta bir refrakter tıp ve buna sarılı ısıtıcı eleman olan ve kuru hidrojen ile oksidasyonu engellenmiş molibdenden oluşur. Hidrojen aynı zamanda barı koruma amaçlı olarak fırın içerisinde de geçirilir. Levha veya kayıkçık üzerindeki barlar fırın tıpünün içine sokulur ve 1100-1300°C sıcaklıkta yarım saat tutulur. Sonra çıkarılmadan evvel barlar fırının arka tarafındaki su soğutmalı uzantıda hidrojen içerisinde soğumaya bırakılır. Nispeten daha küçük kesit alanına sahip taslaklar; sürekli olarak, mekanik bir besleyiciye sahip ve maksimum sıcaklıkta yarım saat çalışmaya ayarlı fırınlarda ısıtılır. Bu uygulamadan sonra barın dayanıcı oldukça artar ve taşınabilir hale gelir. Çok az tane büyümesi görülür. Dayançtaki artış ise yüzeydeki oksit filminin redüklenmesi ile açıklanabilir. Redüklenmiş metal, parça üzerinde çimento görevi görür. H.W.Highriter'a göre ise dayançtaki bu artış kimyasal ekstraksiyon esnasında az miktardaki alkali politungstatların kaynaşması ile açıklanıyor. Tozun preslenme özelliklerini arttırmak için kullanılmış olabilecek bağlayıcı malzemeler; amonyum tuzları ve bazı alkali metal tuzları gibi uçucu empüriteler ile beraber bu işlem esnasında giderilir. Bar poröz bir yapıya sahiptir ve metalik volframın %60'ı olan 12 g/cm³'lük bir yoğunluğu vardır. Metal bu haliyle çalışmak için fazlasıyla kırılımandır ve sinterleme olarak tabir edilen daha ileri bir işleme tabi tutulmalıdır [12].

2.2.2.4 Sinterleme

Bar kuru hidrojen atmosferinde su soğutmalı kontaklar arasına yerleştirilir ve ergime noktası yakınlarına kadar ısıtmak için gerekli akım geçirilir. 300 g ağırlığındaki ve 10 x 10 mm kare kesitli bir taslak 2500 A'e ve 14-15 V'a ihtiyaç duyarken, 2 kg ağırlığındaki ve 25 x 25 mm kesit alanına sahip bir taslak ise 9000 A ve 6-7 V'a ihtiyaç duyar.

Aşağıda şekil 2.3'de tipik bir sinterleme ünitesi resmedilmiştir ve bu ünitenin bütün kısımları açıklanmaktadır.

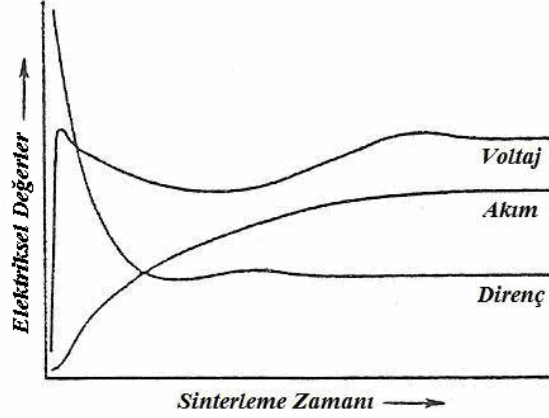


Şekil 2.3: Tipik bir sinterleme ünitesi diyagramı [12]

- A: Üst kontak (bakır çeneler)
- B: Su soğutmalı bakır tüp (akımı üst kontağa iletiyor)
- C: Dökme demir taban
- D: Volfram klips
- E: Briket (W bar)
- F: Cıva kontak (soğutma kolu)
- G: Çift cidarlı, çan tipi kavanoz
- H: Cıva haznesi (hava sızdırmaz kapak, ek yeri)
- J: Hidrojen girişi
- K: Hidrojen çıkışı

Eğer sinterleme kavanozunun çift cidarı üzerine bir pencere yapılırsa barın sıcaklığı, optik pirometre ile ölçülebilir.

Sinterleme zamanına göre voltajın, akımın ve direncin değişimi şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4: Sinterleme zamanına göre voltajın, akımın ve direncin değişimi [12]

Şekil 2.4'te görüldüğü üzere sinterleme esnasında voltaj ve akım değerleri yükselirken, direnç bu değerlere mukabil düşmektedir.

Sinterleme esnasında barın sıcaklığının artış oranı çok önemli olduğu içim yakından kontrol edilmelidir. Uygulama; metal tozu tipine, barın kesitine, metal tozunu sıkıştırmada kullanılan basınca ve bitmiş ingotun sahip olması istenen yapı özelliklerine bağlı olarak ciddi değişiklikler gösterir. Sinterleme işlemi saflaştırmanın son aşaması olarak kullanılabilir; bu durumda bar, bir süre boyunca empürite içeriğinin yüksek buhar basıncına sahip olacağı ve barın kendisinin de empürite içeriğinin kaçmasına yetecek poroziteye sahip olacağı bir sıcaklıkta tutulur. Eğer sıcaklık aniden arttırılırsa düşük yoğunluklu poröz ingotlar elde edilir ki bu durum çalışmanın daha ilk evrelerinde kırılmaya, çatlamaya veya bozulmalara yol açar. Kalsiyum oksit ve molibden gibi düşük buhar basıncına sahip empüriteler bu yöntemle giderilemez. Sinterleme işlemi kasıtlı olarak saflaştırma amaçlı kullanılacaksa iki ayrı sinterleme teçhizatı kullanılmalıdır. Eğer yapı içerisinde sinterleme sıcaklığında uçucu olan düşük miktarda empürite kalsın isteniyorsa hızlı bir sinterleme uygulanmalıdır, bu sayede barın porozitesi aniden düşer.

Normal şartlar altında %10-20'lik çizgisel küçülme meydana gelir ve sinterlenmiş barın yoğunluğu 16-18,5 arası olur. Genel bir kural olarak, metal tozunu düşük basınç altında sıkıştırarak yapılan taslaklarda sinterleme esnasında aşırı küçülme meydana gelir ve yüksek yoğunlukta ingotlar üretilmiş olur. Sinterleme 15 ila 70 dakika arası yapılır. Akım son sinterleme akımına ulaşana kadar yavaş yavaş arttırılır veya sürekli olmayan yöntem kullanılır. Son sıcaklık uzunluğa göre değişiklik

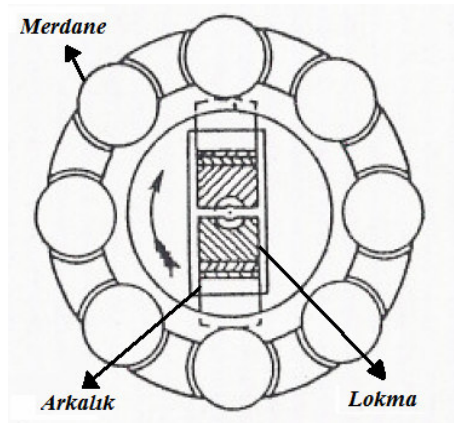
gösterir ama genelde, kullanılan sinterleme uygulamasıyla üretilmiş bir ingotu eritebilecek akımın %85-95'ine eşittir.

Sinterleme işlemi esnasında tane büyümesi meydana gelir ve bar gevrek bir kırılma gösterir. Tane boyutu durum farklılıklarına göre çeşitlilik arzeder, fakat metalin işlenebilirliği üzerinde etkisi azdır. İri taneli veya hem iri hem küçük karışık taneli bir ingotla, küçük taneli bir ingota nazaran hem çalışılırken başlarda zorluk çekilir hem de daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerekir. İlk dövme sıcaklıklarında küçük ayarlamalar yaparak metal iri taneli de olsa küçük taneli de olsa eşit kolaylıkta çalışma sağlanabilir, fakat bu ayarlama aralıkları 100°C'yi aşmaz. Çoğu amaç için uygun tane boyutu 1500-2000 tane/mm²'dir [12].

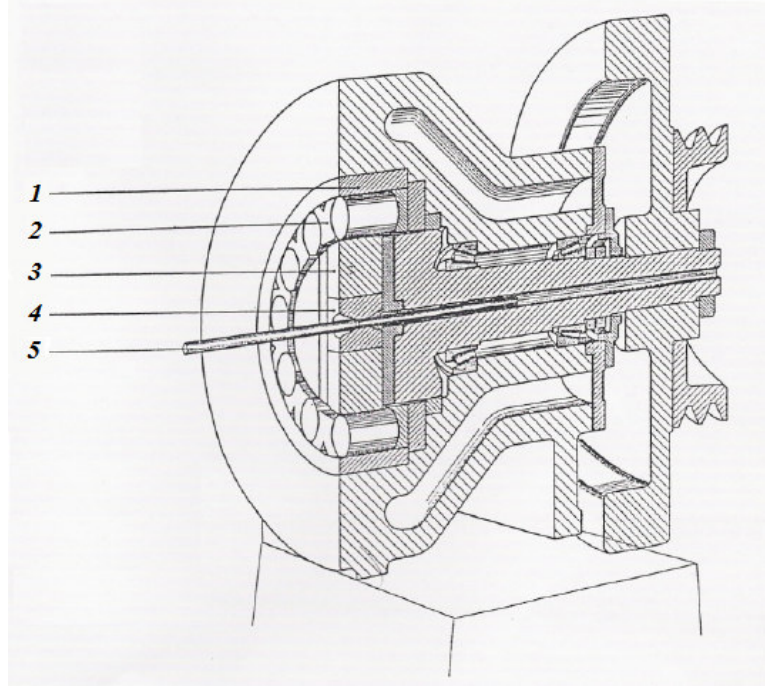
2.2.2.5 Döner Dövme Sistemi ile Dövme

Sinterlenmiş bar güçlüdür fakat çok gevrek ve oda sıcaklığında kırılmadan deforme olamaz. Yüksek sıcaklıklarda daha sünek olur ve yaklaşık 1300 °C'de haddelenebilir veya dövülebilir.

Volfram bar, çekiçli döner dövme sistemi (swager) adı verilen ve Şekil 2.5 ile Şekil 2.6'da gösterilen rotary dövme makinesinde mekanik dövme işlemi ile rod haline getirilir. Makine, sertleştirilmiş çelikten yatağının içinde dönen içi boş bir mil ve bu milin bir ucuna bağlı tahrik makarası ve diğer ucuna bağlı bir çift çekiç ya da lokmadan oluşur. Lokmaları, içinde on ya da oniki tane sert çelik merdane bulunan merdane kafesi çevreler. Mil döndükçe merdane çifti, lokmaları kapatmaya çalışan uygun yerleştirilmiş arkalıklara çarpar ve dövme işlemini gerçekleştirir. Daha sonra da santrifüj etkisi ile lokma aralıkları merdane aralarında açılıp merdane üzerinde kapanarak sürekli dövme işlemini meydana getirir.



Şekil 2.5: Döner dövme cihazı çalışma prensibi [9]



Şekil 2.6: Döner dövme cihazı resmi [12]

1. Sertleştirilmiş çelik astar
2. Merdane kafesi
3. Arkalıklar
4. Lokmalar (çekiçler)
5. Volfram Rod

Makine hızları; makinenin boyutuna, besleme oranına ve lokma şekline göre değişir. En büyük makine 300 rpm civarı iken en küçük makine 1500 rpm'de çalışır. Bu hızlar ise lokmalar arasında beslenen malzemeye dakikada 3000 ila 15000 darbe vurulması anlamına gelmektedir.

İlk birkaç lokmada rodun yarısı döner dövme cihazında dövülüp diğer yarısı da ters çevirilip tekrar ısıtıldıktan sonra dövülür. Çap azaldıkça rodun boyu artar ve yaklaşık bir metre gibi bir uzunluğa erişince mekanik beslemeli döner dövme cihazına transfer edilir. Gazla çalışan fırınlar genelde sürekli (sürekli) döner dövme makineleriyle kullanılır. Gerilimleri almak ve yapıyı homojenize etmek için rod, dövme işleminin ilk aşamalarında iki ya da üç kere 2500°C'de tavlabilir. Bu işlem, sinterlemeyle aynı şekilde fakat daha uzun haznelerde yapılır; teldeki çatlama ve ayrışmaları önler ve daha yumuşak bir malzeme olmasını sağlar. Telin kesit alanındaki düşme yüksek olunca elde edilen süneklik, soğuk işlenmiş volframın karakteristiğidir. Metal yeniden kristalleşme sıcaklığının üzerine ısıtılınca bu süneklik aniden kaybolur ve

metal tekrar dövme işleminin ilk kademelerindeki yüksek sıcaklıkta çalışılabilir hale gelir. Çap düştükçe sıcaklığın da düşmesi yeniden kristalleşme sıcaklığında da benzer bir düşmeyi takip eder. Daha sonraki aşamalarda metalle çok sıcakta çalışılması, yeniden kristalleşme sıcaklığının aşılmasına ve telin gevrek olmasına yol açabilir [12].

2.2.2.6 Tel Çekme ve Yüzey Temizleme

Telin çapının daha ileri daralma kademeleri lokmalardan geçirilmesi suretiyle olur. Dövme işleminden, tel çekmeye geçiş belirli bir çap değeri yoktur, bu geçiş genelde orjinal ingotun boyutuna bağlıdır. 25 x 25 mm kare kesitli ingotlar için dövmeden çekmeye geçiş genellikle 3-5 mm arasında olur, 10 x 10 mm ve daha küçük kesitli ingotlar için ise 0,7-1,5 mm arasındadır. Geçiş, aynı zamanda bitmiş telin ne boyutta istendiğine bağlı olarak da değişir, ince teller amaçlanıyorsa, dövme daha ileri kademelere kadar sürdürülür. Elektrik lambası veya büyük radyo lambası için geniş çaplı filamanların tatminkar bir yüzeye ve homojen çapa sahip olması için en az on normal çekme aşaması uygulanmalıdır, bu aynı zamanda dar boyutsal toleransla band veya şerit halinde sarılacak olan tellere de uygulanır.

Büyük tel çapları için semente volfram karbür lokmalar kullanılırken, daha ince tel çaplarında daha iyi yüzey ve homojen çap oluşturduğu için elmas lokmalar tercih edilir.

Dövmeden sonra tel yüzeyi temizlenmişse çekme işlemine başlamadan evvel grafitle kaplanmalıdır. Temiz metal yüzeyine kaydırıcı madde olan grafiti yapıştırmak zor olduğu için tel, kaplamadan evvel 700°C’de havada ısıtılmak suretiyle oksitlenir.

Dövmeden çekmeye geçiş; bütün çalışmanın en kritik aşamasıdır ve aynı zamanda yarıkların ve çatlakların oluşmaya başladığı noktadır. Düşük sıcaklıklarda dövülmüş rod daha sünek olabilir fakat genellikle, yüksek sıcaklıkta dövülerek üretilmiş gevrek roda göre tel çekmesi işlemi için daha az tatminkardır. Yarılmaya olan yatkınlık, teli lokmadan geçmeden hemen önce 1000-1100°C’ye ısıtarak azaltılabilir. 0,1 mm’nin altındaki çaplarda çekme işlemi ilerledikçe sıcaklık 600-700°C’ye ulaşana kadar yavaş yavaş düşürülür.

Oksit filmiyle kaplanmış tel; grafit ile kayganlaştırılır, grafitin pişerek yapışması ve daha sünek olması için ısıtılır ve sonra sıcak bir lokmadan geçirilir. Çekme hızı ilk lokma için yaklaşık 2-6 m/dak civarında iken yavaş yavaş arttırmak suretiyle, 0,02

mm için 100 m/dak veya daha yüksek değerlere getirilir; fakat daha sonra çok ince teller için hız tekrar düşürülür. İnce tellerde sünekliği arttırmak için çekme işleminin çeşitli aşamalarında yüzey temizleme ve tavlama uygulanabilir.

İlk birkaç lokmada daha büyük adımlar kullanılabilirse de, her bir çekişte kesit alanı daralması %10'luk bir düzendedir. Teli 1 mm'den 0,01 mm çapa kadar çekmek için normalde 80-90 lokma kullanılır.

Grafit kullanıldığı zaman teli lokmanın içinden çekmek için gereken güç fazla olmasına rağmen lokma üzerindeki aşınma büyük ölçüde azalır, sürtünme elmas yüzeyinde olacağı yerde grafit katmanları arasında olur. Teli lokma içerisinden geçebilmesi için ucunun dağlama yöntemi ile inceltilmesi gerekir. Volfram, kral suyundan veya sıradan mineral asitlerinden etkilenmediği için ergimiş sodyum nitrit ile dağlanır. Bu, volframı kuvvetli bir şekilde çözer ve eriyiğe teli bir ucu batırıldığında reaksiyon ısısı sayesinde tel aniden akkor hale gelir. Kostik soda çözeltisinde elektrolitik olarak dağlama daha yavaş olur fakat kolayca kontrol edilebilmesi sayesinde daha ince teller için kullanılır.

Volfram tel genelde 0,01 mm çapın altına çekilmez. Lokmaları delmedeki ve tellere gözle/elle hakim olmadaki zorluklar çekme yöntemi ile bundan daha ince tel üretimini mümkün kılmaz. Buna rağmen daha ince teller dağlama yöntemi ile elde edilebilir. Telde homojen kesit alanı sağlayabilmek için tel mümkün olduğunca çabuk dağlanmalıdır. Nispeten yavaş dağlayan, bazik potasyum ferrisiyanür veya amonyum persülfat gibi olağan dağlayıcılar kristalin bir yüzey oluşturma eğilimindedirler ve çap %30'dan fazla daralırsa düzensizleşir. Elektrolitik dağlama günümüzde genelde ince teller için kullanılmaktadır. Dağlanacak tel anot, volfram bar ise katot olarak bağlanır, seyreltilmiş sodyum hidroksit elektrolit görevi yapar, hücre ise porselen veya cam bir küvdür. Tel, çözelti içerisinden sert kauçuk makaralar yardımı ile 20-40 m/dak hızla geçirilir. Ağırlık kaybı %10'u geçmezse sabit bir çap sağlanabilir; eğer daha büyük bir daralma gerekiyorsa tel, cihaz içerisinden bir kereden fazla geçirilir. Ulaşılan çap, çekme işlemindeki kadar homojen olmasa da bu yöntem sayesinde çok iyi temizlenmiş yüzeye sahip tel elde edilir.

Çekilmiş telin çapını düşürmek için alternatif olarak, teli argon deşarjı altında katodik dezentegrasyon kullanılabilir. 0,01 mm çapındaki bir tel 0,002 mm'ye kadar homojen bir şekilde düşürülebilir, başlangıçta 1 mA olan deşarj akımı tel incelidikçe azaltılır. Bu yöntem tabi ki sadece kısa uzunluktaki tellere uygulanabilir.

0,5 mm çapın üzerindeki volfram tellerin çapları mikrometre yardımı ile ölçülebilir, fakat daha ince teller standart bir uzunluğun ağırlığı esasına dayanır. Her 20 cm için alınan miligram mertebesindeki bu değerler, telin boyutunu anlamak için kullanılır [12].

Aşağıda Tablo 2.8'de volfram tellerin çaplarına göre numune ağırlıkları ve akkor ampul sıcaklığında, vakum altında yaklaşık akım taşıma kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 2.8: Çeşitli çaplara göre tel ağırlıkları ve vakum altında, akkor ampul sıcaklığında, yaklaşık akım taşıma kapasiteleri (Volframın yoğunluğu = 19,35 g/cm³) Volfram tellerin imalat toleransları = çapta %±1, homojenlikte %±0,25 [12]

Nominal Çap (mm)	20 cm uzunluktaki telin ağırlığı (mg)	Nominal Akım (A)
0,180	98,4	3,47
0,170	87,8	3,19
0,160	77,8	2,91
0,150	68,4	2,64
0,140	59,6	2,39
0,130	51,4	2,14
0,120	43,8	1,89
0,110	36,8	1,66
0,100	30,4	1,44
0,090	24,6	1,22
0,080	19,4	1,03
0,070	14,9	0,844
0,065	12,8	0,750
0,060	10,9	0,664
0,055	9,19	0,584
0,050	7,60	0,502
0,045	6,15	0,429
0,040	4,86	0,362
0,035	3,72	0,298
0,030	2,73	0,236
0,025	1,90	0,178
0,020	1,22	0,126
0,015	0,684	0,082
0,010	0,304	0,040

2.3 Volfram Filamana Uygulanan Nihai İşlemler

Çekilmiş volfram tel, yüzeyindeki ince fakat çok iyi yapışmış grafit katmanı sayesinde siyah görünür. Grafitin yanısıra, çekme sırasında telden yüzülmüş ince volfram metali ile karışık volfram oksitleri bulunur. Grafit pratik olarak hiçbir sıvıda çözülemediğinden kimyasal temizleme volfram oksitleri çözdükten sonra yapışkanlığı gevşemiş olan grafitin temizlenmesi esasına dayanır [12].

0,2 mm'den büyük çaptaki teller en iyi çelik tamburlara veya çubuklu kasnaklara sarılarak 15-30 dakika süreyle sodyum veya potasyum hidroksit çözeltisine daldırmak suretiyle temizlenebilir. Daha sonra tümüyle suyla yıkanan tel, keçe tamponların arasından geçirilerek grafitten arındırılır ve makaralara sarılır.

Daha ince teller, kaynar haldeki %40'luk kostik soda veya potasyum hidroksit banyosu içerisinde geçirilip bir makaradan diğerine aktararak temizlenir. Eğer tel, makaralar yardımı ile banyodan birkaç kez geçirilecekse 40 m/dak'ya kadar olan hızlar kullanılabilir. Kostik banyoyu terk eden tel; yüzeyden kaldırılan malzemeyi gidermek için sürekli olarak su jetleriyle yıkanan, volfram tel artığından yapılmış birkaç seri tampondan geçer.

Elektrolitik metodlar da kullanılabilir. Eğer volfram tel, kostik soda içerisinde anot yapılırsa, sadece kimyasal metodlar kullanılarak yapılan temizlemeye nazaran çok daha parlak tel elde edilir. Fakat dağlama oyukları oluşturmamaya çok dikkat edilmelidir. Alternatif olarak doymuş sodyum sülfat banyosu kullanılabilir; tel anot yapılırsa ince bir kahverengi oksit filmiyle kaplanır. Daha sonra kaynar haldeki %30'luk bir potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde geçirilir ve her zamanki yıkama işlemine tabi tutulur [12].

3. KONU İLE İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Volfram filamanlarının temizlenmesi için kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler hakkında literatürde çalışmalar yapılmış olmasına rağmen birbirinden çok farklı yöntemler bulunmamaktadır. Bu bölümde, 1900'lerin başından günümüze kadar olan süre zarfında alınmış patentler ve yapılmış çalışmalardan bahsedilmiştir.

1903'te A. JUST ve F. HANAMANN tarafından alınmış bir patente göre, akkor ampuller için ilk volfram filamanlar Macaristan'da üretilmiştir. Volfram filamanlar, ince volfram tozuna şeker ve zambak ilave edilerek elde edilen karışıma şekil verilerek elde edilmiştir. Bu macun daha sonra elmas lokmalar içerisinden fişkırtılmıştır ve elde edilen tel halkaları veya kangalları hidrojen atmosferinde elektrik akımı verilerek sinterlenmiştir. Yükselmiş karbon içeriği (bağlayıcıdaki karbonun reaksiyona girmesi ile oluşan) hidrojen-nitrojen atmosferi ile ıslatılmış ortamda sinterlenme esnasında giderilmiştir [5].

1911'de WILLIS R. WHITNEY; aldığı patentte, volfram tel çekme işlemlerinde, tel ucunu küçük çaplı lokmaya girebilir hale getirmek için hazırlama yöntemi olan "uç açma" yönteminden bahsetmiştir. Bu yöntemde göre volfram telin ucu; biraz ısıtıldıktan sonra direk dağılayıcıya batırılmaktadır. Dağılayıcı olarak ise, sodyum veya potasyum nitrit kullanmıştır [14].

W. D. COOLIDGE'in 1913'te aldığı patent ile; halen günümüzde kullanılan ampul filamanlarının ana üretim yöntemi açıklığa kavuşmuştur. Bu patentte Coolidge, toz metalurjisi teknikleri ile rod, tel çekme yöntemleri ile tel ve sonrasında filaman üretim prosesi açıklamıştır. Tel çekme prosesleri esnasında uç açma yöntemi olarak ise yukarıda bahsi geçen; Whitney'in yönteminden yararlanmıştır [15].

Sonra 1922'de ALADAR PACZ; Coolidge'in yönteminin "toz metalurjisi teknikleri ile rod üretimi" kısmında modifikasyonlar yaparak (toz karışımlarını farklı kullanarak), ampul filamanlarının, akkor sıcaklığa birkaç kere çıktıktan sonra filaman destekleri arasında bel verme, eğilme veya merkezinden kaçma gibi problemleri ortadan kaldırarak yeni bir patent almıştır (non-sag) [16].

GENERAL ELECTRIC şirketinin 1926'da almış olduğu patentte; volfram telin tel çekme işlemleri ile belli bir çapa düşürüldükten sonra, düzgünlüğü bozulmadan daha da küçük çaplara düşürülebilmesi ile alakalıdır. Patentin alındığı yıla kadar uygulanmış; elektrokimyasal ve kimyasal prosesler zayıf dağlayıcılar ile yavaş olarak uygulanmaktaydı ve yavaş olarak uygulanan bu dağlama işlemleri sayesinde düzensiz ve bozuk yüzeyli teller elde edilmekteydi. Bu patentte uygulanan yöntem ise güçlü dağlayıcılar ile çok hızlı şekilde ve yüksek oranda tel çapı küçülmesi elde etmekte.

Dağlayıcı olarak; patentin alındığı yıla kadar tel ucu açmak için kullanılan, potasyum veya sodyum nitrit, nitrat veya bunların karışımı; ya da, isteğe göre sodyum peroksit ve kurşun kromat kullanılmıştır [17].

Volfram tel yüzeyinin elektrokimyasal olarak temizlenmesi ile ilgili, günümüze yakın tarihlerde alınmış patentlerden biri olan "Volfram Teli Elektroliz Yolu İle Parlatma Yöntemi" adlı patent, 1966'da ALFONS A. LATAWIEC ve GEORGE H. LOCKWOOD tarafından ABD'de alınmıştır. Bu çalışmada; tel çekildikten sonra tel yüzeyinde bulunan karbür ve grafit gibi empüritelerin temizlenmesi ve çekme sırasında meydana gelmiş; çizik, çentik gibi yüzey bozukluklarının giderilmesi genel olarak amaçlanmıştır. Bu işlem gerçekleştirilirken de tel çapının bütün tel boyunca homojen kalması ve tel yüzeyinin yüksek derecede parlaklığa sahip olması da bir diğer amaçtır.

Doğru akım elektrik kaynağı kullandıkları sistemde; elektroliz hücresi iki kısımdan oluşmaktadır. Elektrolit içinden geçen tel, elektroliz hücresinin ilk kısmında katot olarak davranır ve yüzeyde meydana getirdiği atomik hidrojen ile yüzey empüritelerini uzaklaştırır. Daha sonra elektroliz hücresinin ikinci kısmına geçen tel anot olarak davranmaya başlar ve tel yüzeyinde atomik oksijen çıkışı olur. Karşıt elektrot olarak her iki hücrede de ağ yapılı paslanmaz çelik kullanılmıştır ve telden 12,7 mm uzağa yerleştirilmiştir. Oksitlenmeden ve oluşan oksitlerin şelatlanmasından dolayı tel yüzeyinde bir reaksiyon ürünü filmi oluşur. Elektroliz hücresinden çıkan tel; makaraya sarılmadan evvel, suyla yıkanır ve kızılötesi kurutucuda kurutulur.

Elektrolit olarak; ağırlıkça %5-25 sodyum hidroksit, potasyum hidroksit veya karışımları ile ağırlıkça %10-40 sodyum tartrat, potasyum tartrat, sodyum potasyum tartrat veya herhangi bir karışımlarını içeren çözelti kullanılır [18].

1977 yılında G. J. EDWARDS ve P. R. PEARCE yaptıkları çalışmada; volfram tel ucu açma yönteminde; alternatif ve doğru akım güç kaynağı karşılaştırması yapmışlardır. Kullandıkları numuneler; 5mm boyunda, 25µm çapında volfram tellerdir. Dağlayıcı olarak potasyum hidroksit kullanılmıştır (sodyum hidroksit kullanıldığında gözle görünür bir fark meydana gelmemiştir). Doğru akım kullanıldığında tel anot olarak davranırken; katot olarak, telden 20 mm uzağa yerleştirilmiş saf altın folyo kullanılmıştır. Dağlama işleminde sonra teller ultrasonik temizleyicide asetonla temizlenmiştir.

Sonuç olarak; alternatif akım kullanılarak hazırlanan tel uçları, doğru akım kullanılarak hazırlanan tel uçlarına nazaran daha güçlü, düzgün konik yapılı ve temizlenmiş metal yüzeyine sahip olmuştur [13].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

“Volfram Filamanlarının Elektrolitik Olarak Temizlenmesi ve Çap Redüksiyonu İçin Sürekli Elektroliz Sisteminin Geliştirilmesi” isimli bu tez çalışması, “Volfram Çekirdekli Bor Fiber Üretimi” isimli projenin kapsamındadır. Bu tez çalışmasının deneyleri; İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, “Üretim Holü” ile “CVD ve Metalik Toz Üretimi” laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

4.1 Volfram Tel Çekme Sistemi

Volfram Matrisli Bor Fiber Üretimi projesi için İstanbul Teknik Üniversitesi dahilinde kurulmuş volfram tel çekme sistemi; 1 amonyak parçalayıcı, 3 değişik boyda döner dövme cihazı, 1 indüktif tavlama fırını, 3 değişik boyda döner tamburlu tek lokmalı (sündürme) çekme cihazı, 440 µm'dan 15 µm'a kadar çeşitli tel çekme cihazları (kombine hadde), sürekli elektroliz sistemi, tel hata cihazı (çatlak dedektörü) ve gerilim giderme (doğrultma) cihazından oluşmaktadır. Sistem iki laboratuvara yayılmıştır; kaba tel çekme kademelerinin yapıldığı “Üretim” laboratuvarında, 16 mm çapındaki volfram rodlar 3 mm çapa kadar dövülüp 440 µm çapa kadar çekilir; daha sonra “Metalik Toz Üretimi ve CVD” laboratuvarında 440 µm çapındaki teller 9,9 µm çapa kadar düşürülmüştür. Bütün işlemler boyunca toplam 88 adet lokma kullanılmıştır.

Üretim laboratuvarında, 16 mm çapındaki volfram rodlar ilk olarak döner dövme cihazında işleme tabi tutulmuştur. Süneklik - gevreklik geçiş sıcaklığı (DBTT) 400°C üzerinde olan volframla rahat çalışabilmek için sıcaklığı 1500°C'nin üzerine çıkabilen hidrojen atmosferli tünel fırınlarıyla kombine olmuş 3 adet döner dövme cihazı kullanılmıştır. Fırınlara beslenen H₂ gazı NH₃ parçalanarak elde edilmektedir. Elle beslenen ilk döner dövme cihazının çalışma sıcaklığı yaklaşık 1520°C'dir. 16 mm olan ilk rod çapı farklı kalibrasyonlardaki 8 dövme kalıbı sonrasında 7,5 mm'ye indirilmiş ve bu rodlar tekrar çalışılabilir hale gelmeleri için indüksiyon fırınında 2200°C'de yeniden kristalleşme tavına tabi tutulmuşlardır. Üretim laboratuvarında,

volfram rodlardan filmaşın ve sonrasında kalın tel çekme işlemlerinde W-C-Co dövme kalıpları (15 - 3 mm çaplı) (Bkz. Şekil 4.2 (a, b, c)) ve lokmalar (2,9 - 0,44 mm çaplı) (Bkz. Şekil 4.3 (a)) kullanılmıştır. Tavlama işleminden sonra 1280°C'de son iki (otomatik beslemeli) döner dövme cihazından geçen filmaşınlar 3 mm çapa düşürülmüştür..

Bu filmaşınlar daha küçük çaplara döner tamburlu tek lokmalı (sündürme) çekme cihazlarında çekilerek indirilmiştirler (Bkz. Şekil 4.1). Bu cihazlar da döner dövme cihazları gibi üç boydur. Filmaşın önce, lokmaya girebilsin diye, sodyum nitrite (NaNO_2) batırılarak uç açma işlemine tabi tutulmuştur. Filmaşın hem lokmaların ömrünü uzatmak hem de yüzey hatalarını azaltmak amacı ile bir grafit süspansiyonu içerisinden geçirilmiştir. Bu grafit süspansiyonu, filmaşını tamamen ıslatabilecek viskozitede olmalıdır. Grafit süspansiyonundan geçen filmaşın, LPG kullanılarak ısıtılan bir ısıtma bölgesine girmiştir, burada kızılışarak lokmadan geçirilmiş ve büyük çaplı bir tambura sarılarak toplanmıştır. Filmaşın, büyük (birinci) döner tamburlu çekme cihazında sırasıyla dört lokma ile 3 mm'den 1,75 mm'ye; ortanca (ikinci) döner tamburlu tek lokmalı (sündürme) çekme cihazında yine dört lokma yardımı ile 1,75 mm'den 1 mm'ye ve son olarak küçük (üçüncü) döner tamburlu tek lokmalı (sündürme) çekme cihazında ise sırasıyla yedi lokmadan geçerek 0,44 mm çapa düşürülmüştür.



(a)

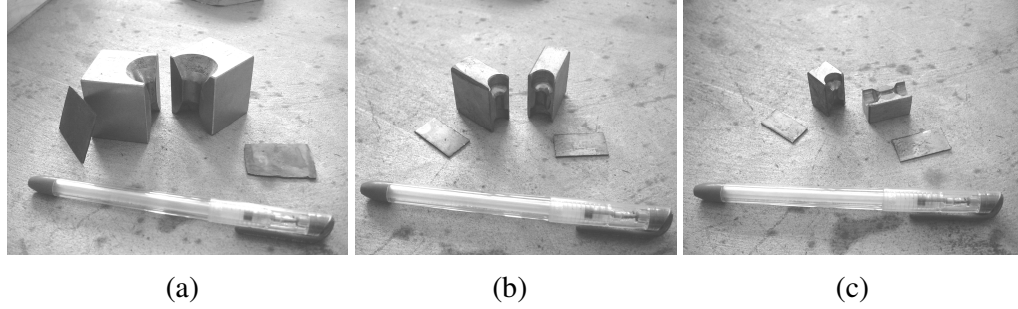


(b)

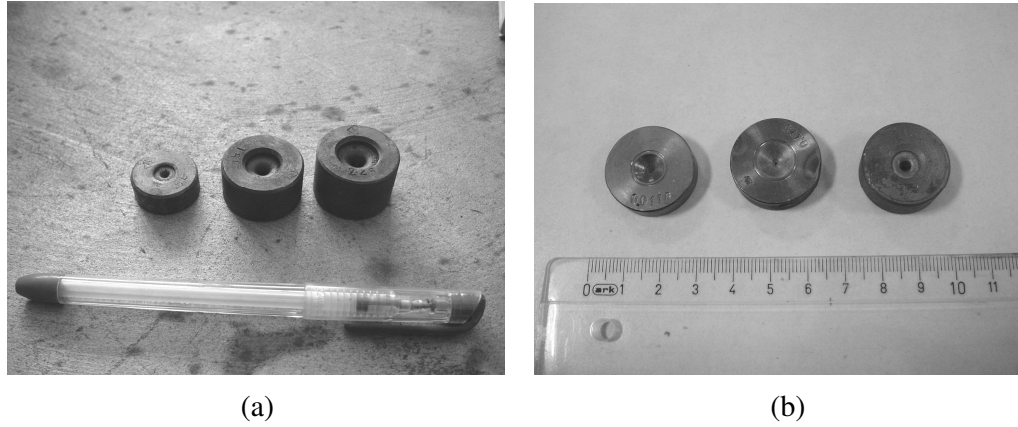
Şekil 4.1: (a) Birinci döner tamburlu tek lokmalı çekme cihazı, (b) Üçüncü döner tamburlu tek lokmalı çekme cihazı

0,44 mm çaplı tellere dönüştürülen filmaşın, kangallar halinde metalik toz üretimi ve CVD laboratuvarına, daha ince çaplara çekilmek üzere götürülmüş ve burada elmas hadde lokmaları kullanılarak 0,36 mm'ye ve nihayet 0,012 mm'ye düşürülmüştür.

İnce tel çekme işlemlerinde kullanılan elmas lokmalar (0,36 - 0,012 mm) Şekil 4.3 (b)'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2: (a) Birinci döner dövme cihazında kullanılan, (b) İkinci döner dövme cihazında kullanılan, (c) Üçüncü döner dövme cihazında kullanılan dövme kalıpları (15 - 3 mm)



Şekil 4.3: (a) Döner tamburlu çekme cihazlarında kullanılan lokmalar (2,9 - 0,44 mm), (b) İnce tel çekme cihazlarında kullanılan lokmalar (0,36 - 0,012 mm)

İnce tel çekme işlemlerinde kullanılan tel çekme cihazları (kombine hadde), bir sette on lokma kullanabilirler, bu sayede işlem adımları azaltılmıştır. Cihazlarda, kaydırıcı olarak yine grafit emülsiyonu kullanılmıştır, fakat tel çapı düştüğü için kalın tel çekme aşamalarında kullanılan emülsiyona göre daha az viskozdur. Tel ucu hazırlamak için ise teller NaOH çözeltisi içerisinde doğru akım altında dağlanmışlardır. Teller, birinci tel çekme cihazında önce uç açma işlemine tabi tutulmuş, daha sonra grafit emülsiyonunda ıslatılıp ısıtma zonuna girip kızıl sıcaklığa getirilmiş ve elektrikli ısıtma yuvalarında ısıtılan lokmalardan geçirilmişlerdir. Bu cihazda, volfram teller, on lokmadan tek sette geçerek 0,44 mm'den 0,175 mm'ye düşürülmüştür ve sonrasında birinci doğrultma ve tel çekme hattına beslenmişlerdir. Bu hatta tek lokma vardır ve teller lokmadan çekilmeden evvel bir doğrultma tavına tabi tutulmuşlardır. Tavlanan teller yine tel çekme işlemlerinde olduğu gibi grafit

emülsiyonuna batırılmış, kurutma zonundan geçmiş ve ısıtılmış lokmaya girmişlerdir. Bu hatta tel, 0,175 mm'den 0,160 mm'ye çekilmiştir ve ikinci tel çekme cihazına yüklenmiştir.

Aşağıda birinci ve ikinci doğrultma ve tel çekme hattı (tek lokma) aynı masa üzerinde Şekil 4.4'te görülmektedir. Cihazların temel spesifikasyon ve özellikleri ise Tablo 4.1'dedir.

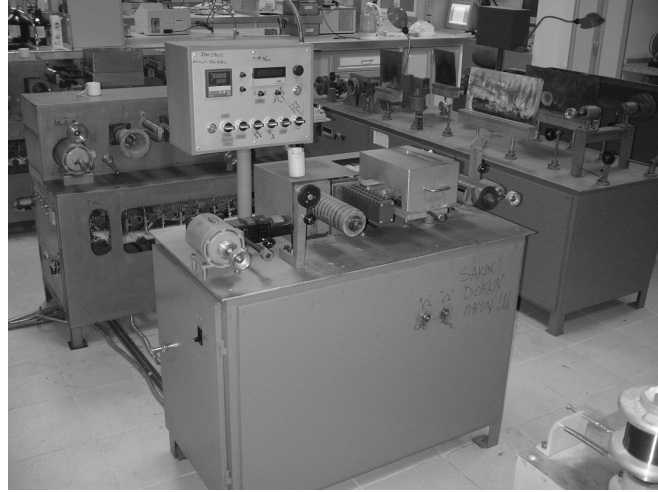


Şekil 4.4: Birinci ve ikinci doğrultma ve tel çekme hattı

Tablo 4.1: Birinci ve ikinci doğrultma ve tel çekme hattı temel spesifikasyon ve özellikleri

1. tavlama, maksimum giriş ve çıkış çapı 2. tavlama , maksimum giriş ve çıkış çapı	0,175 ve 0,160 mm 0,08 ve 0,072 mm
Tel çekme lokmalarının sayısı	Paso başına 1
Tel çekme lokmalarının boyutu	25 x 7 mm (Dış çap x Kalınlık)
Tel çekme hızı	1. tavlama 45 m/dk 2. tavlama 48 m/dk
Tel ısıtma bölgesi uzunluğu	Tavlama fırını 500 mm Isıtma fırını 200 mm ve ayarlanabilir
Gaz ve havanın basıncı	Gaz: 0,04 Mpa Hava: 0,045 MPa
Lokmalar üzerindeki maksimum ısıtma sıcaklığı Isıtma fırını maksimum sıcaklığı Tavlama fırını maksimum sıcaklığı	500°C 800°C 1200°C
Sarma ve boşaltma makarası boyutları	Dış çap: 135 mm Dış kalınlık: 94 mm İç çap: 25 mm İç kalınlık: 90 mm
Tel çekme cihazı ana motor özellikleri Tel çekme cihazı boşaltma motoru özellikleri Tel çekme cihazı sarma motoru özellikleri Tel çekme cihazı grafit pompası motoru özellikleri	380V / 0,55 W / 50 Hz / 1350 Rpm 100 V / 6 W 220 V / 25 W / 90-135 Rpm 100 V / 6 W
Cihazın boyutu	2500 x 700 x 1350 mm (Uzunluk x Kalınlık x Yükseklik)

İkinci tel çekme cihazı (kombine hadde), birinci tel çekme cihazı (kombine hadde) ile prensip olarak aynı şekilde çalışmaktadır ve yine tek sette on lokma kullanılarak tel 0,160 mm'den 0,0786 mm'ye çekilmiştir. 0,0786 mm çapa düşürülmüş volfram tel ikinci doğrultma ve tel çekme hattına yüklenmiştir. Bu hat, birinci doğrultma ve tel çekme hattı ile prensip olarak aynı şekilde çalışmaktadır, tavlanan teller tek lokmada 0,073 mm'ye düşürülmüştür. Üçüncü tel çekme cihazı (kombine hadde) da diğer tel çekme cihazları gibi çalışmaktadır ve tek sette dokuz lokma kullanarak teli 0,073 mm'den 0,041 mm'ye düşürmüştür. Şekil 4.5'te 3. tel çekme cihazı ve Tablo 4.2'de ise cihazın temel spesifikasyon ve özellikleri görülmektedir



Şekil 4.5: Üçüncü Tel çekme cihazı

Tablo 4.2: Üçüncü Tel çekme cihazı temel spesifikasyon ve özellikleri

Telin maksimum giriş ve çıkış çapı	0,072 ve 0,042 mm
Tel çekme lokmalarının sayısı	10 adet
Tel çekme lokmalarının boyutu	25 x 7 mm (Dış çap x Kalınlık)
Tel çekme hızı	40 - 80 m/dk
Tel ısıtma bölgesi uzunluğu	150 mm ve ayarlanabilir
Gaz ve havanın basıncı	Gaz: 0,04 Mpa Hava: 0,045 MPa
Lokmalar üzerindeki maksimum ısıtma sıcaklığı	500°C ve otomatik olarak kontrol edilir ve görülür
Sarma makarası boyutları	135 x 94 x 25 x 90 mm (Dış çap x Kanal çapı x İç çap x Genişlik)
Boşaltma makarası boyutları	95 x 60 x 45 x 60 mm
Tel çekme cihazı ana motor özellikleri	DC 100 V / 177 W / 750 Rpm
Tel çekme cihazı sarma motoru özellikleri	100 V / 6 W / 1400 Rpm tek fazlı
Tel çekme cihazı grafit pompası motoru özellikleri	100 V / 6 W
Cihazın boyutu	2100 x 600 x 1400 mm (Uzunluk x Kalınlık x Yükseklik)

0,041 mm çapa düşürülmüş teller ise elektrolitik dağlama cihazına girmeden evvel dördüncü tel çekme cihazında (kombine hadde) 0,012 mm çapa kadar çekilmişlerdir (Bkz. Şekil 4.6). Dördüncü tel çekme cihazı diğer tel çekme cihazlarından daha farklı

çalışmaktadır. Teli ısıtmak için LPG kullanmaz; yerine elektrik kullanarak telin kendi direnci ile ısınmasını ve kızılmasını sağlamaktadır. Bunun dışında, yine doğru akımda NaOH çözeltisi içinde dağlayarak uç açma ve grafit emülsiyonundan geçirme kullanılmaktadır. Cihazda 0,041 mm çapındaki volfram teller; yedi, altı, dört, üç ve sonra yine dört lokma olmak üzere beş set lokmadan geçerek 0,012 mm çapa düşürülmüştürler.



Şekil 4.6: Dördüncü Tel çekme cihazı

0,012 mm çapa çekilerek indirilmiş volfram teller, sürekli elektroliz sistemi adı verilen cihazda elektrolitik olarak dağlanarak hem temizlenmiş hem de çapları düşürülmüştür. Bu cihaz, alternatif akım kullanır ve volfram telin, bipolar elektrod prensibine göre elektrod olarak davranmasını sağlayarak NaOH içerisinde dağlar. Volfram teller hem bir ya da birkaç paso geçirilerek 0,099 mm çapa kadar düşürülmüş, hem de üzerlerine kaplanmış grafit tabakasından kurtulmuş ve parlak bir görünüme sahip olmuşlardır.

0,099 mm çapa düşürülmüş ve temizlenmiş volfram teller son olarak 1200°C civarında bir gerilim giderme tavına tabi tutulmuşlardır ve bünyelerindeki gerilimler alınarak düzleştirilmişlerdir.

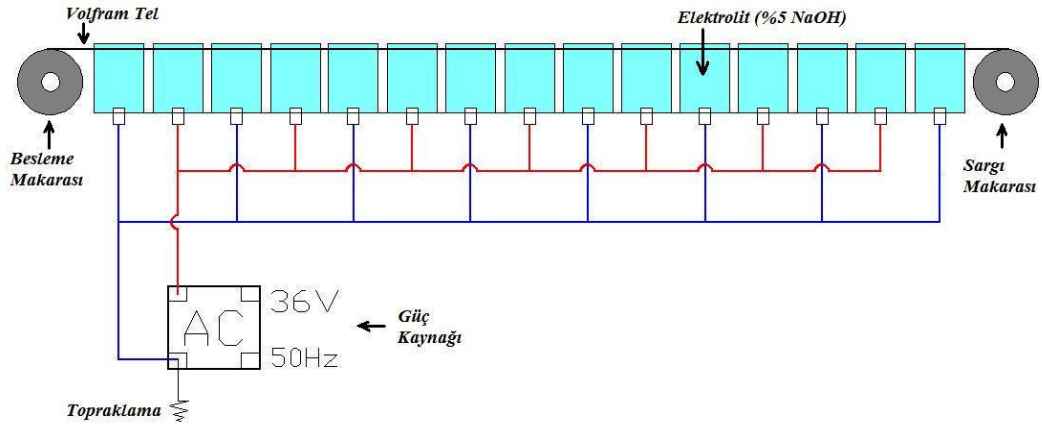
4.1.1 Sürekli Elektroliz Sistemi

Sürekli elektroliz sistemi; volfram tel çekme işlemleri esnasında lokmalar ve telin zarar görmemesi için tel yüzeyine, kaydırıcı olarak kaplanan grafit tabakasının elektrokimyasal yöntemle dağlanarak giderilmesi ve parlak yüzeyli, temizlenmiş volfram tel elde edilmesinde kullanılır. Telin elektrokimyasal olarak temizlenmesi

sayesinde hem yüzeydeki grafit ve karbür tabakası, hem de teli çekerken meydana gelen yüzey bozuklukları (sıyrık, çizik ve çentikler) giderilir. Bu sayede; parlak, baştan sona homojen çaplı tel elde edilir. Temizlenmemiş volfram tel, yüzeydeki grafit sebebiyle siyah, temiz tel ise volframın parlak gümüşü rengi sayesinde beyaz görüldüğü için temizlenmemiş volfram tele “siyah volfram tel” (black tungsten), temizlenmiş volfram tele ise “beyaz volfram tel” (white tungsten) denir.

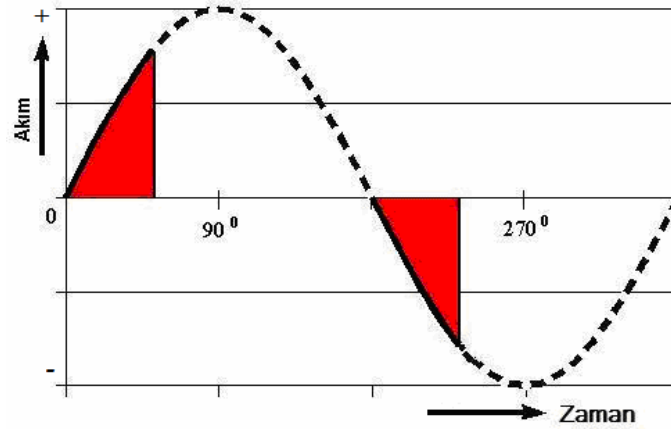
4.1.1.1 Sistemin İşleyişi

Sistem; 36 V, 50 Hz alternatif akım ile beslenir. Elektroliz işlemi 15 tane bitişik hücrede gerçekleşir ve hücrelerdeki elektrolitler birbirlerine karışmaz. Elektrolit olarak %5’lik NaOH çözeltisi kullanılır ve cihazın altındaki bir tanktan pompa yardımı ile sisteme sürekli olarak geri beslenir. Herbir hücrenin altında elektrot görevi gören vidalar vardır, bunlardan yedisi birbirine paralel olarak güç kaynağının fazına, sekizi ise aynı şekilde nötr ucuna bağlanmıştır. Elektrolit içerisinden geçen volfram tel, bipolar elektrod görevi yüklenerek devreyi tamamlar. Elektroliz hücrelerinden geçtikten sonra tel suyla yıkanır, doğru akımla beslenen 300°C sıcaklıktaki Ni-Cr ısıtma oluğundan geçer, daha sonra da kuruyan tel, hızı ayarlanabilir makaraya sarılır. Aşağıda, Şekil 4.7’de sürekli elektroliz sistemine ait elektroliz kısmının şematik resmi görülmektedir.



Şekil 4.7: Sürekli elektroliz sistemine ait elektroliz kısmı şematik resmi

Sistem çalıştırıldığında; 50 Hz alternatif akım sayesinde elektrotlar saniyede 50 defa kutup değiştirirler. Sisteme verilen akım ve tel sarma hızı isteğe göre ayarlanabilir. En fazla 20 A akım verilebilen sistem, ancak maksimum akımda, frekansını tam sinüsoidal olarak tamamlar. Daha düşük akım değerlerinde dalganın görüntüsü osiloskop ekranında Şekil 4.8’deki gibi olur.



Şekil 4.8: Alternatif akım dalga grafiği

4.1.1.2 Alternatif ve Doğru Akımın Karşılaştırılması

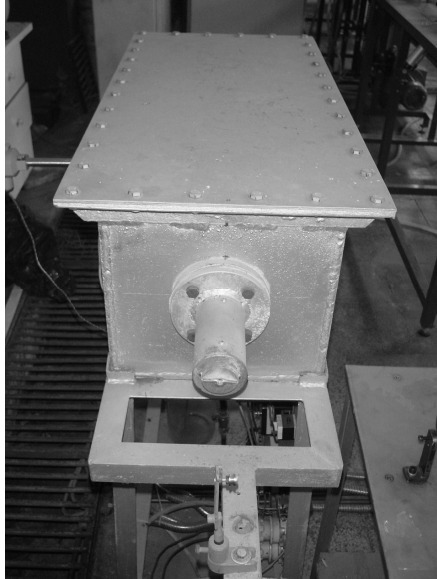
Volfram tellerin elektrolitik olarak temizlenmesi ve çaplarının düşürülmesi işleminde sistemi alternatif akım güç kaynağı veya doğru akım güç kaynağı ile beslemenin belli başlı farklılıkları sözkonusudur. Bu farklılıklardan bahsedecek olursak; yapılmış çalışmalara göre ilk göze batanı, alternatif akımla çalışılmaya başlandığı anda telde aşırı derecede güçlü kabarcık çıkması meydana gelmesidir. Doğru akımda çalışılırken çıkan az sayıda ve zayıf kabarcıklar, tel yüzeyine yapışarak bir arayüzey filmi meydana getirme eğilimine girerler [13]. Bu film metal-elektrolit temasını önleyen bir yapı olması nedeniyle istenmeyen bir oluşumdur. Engellemek için tele hafifçe vurulması veya telin elektrolitten tamamen çıkarılıp sonra tekrar sokulması gereklidir. Elektrolitik dağlama sonrası yapılmış tel incelemelerinde, alternatif akım ile dağlanmış tellerin yüzey düzgünlüklerinin, homojenliklerinin ve güçlerinin; doğru akım ile dağlanmış tellere nazaran çok daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır .

Nihai ürünün kalitesinde görülen tek fark kesit homojenliği ile ilgili değildir. Bunun yanısıra, doğru akımlı elektro-dağlama işleminde anodik oksidasyonu kontrol altında tutmak mümkün değildir. Sürekli anodik reaksiyona maruz kalan tel, yüklenen akım ile oksijen kabarcığı oluşturamadığında kendisi oksitlenir. Bu oksitlenme hem yüzey kalitesini bozar hem de elektrokimyasal pasivasyona neden olur. Endüstriyel elektroliz işleminin en yaygın uygulamalarından biri olan bakır rafinasyon elektrolizinde PCR (Periodic Current Reversing = Periyodik Kutup Değiştirme) yönteminin kullanılmasıyla katodik akım yoğunluğunun 250 A/m^2 'den $450\text{-}500 \text{ A/m}^2$ 'ye yükseltildiği bilinmektedir. Zıt yönlü akım uygulaması elektrod

yüzeylerindeki difüzyon filmini (Nernst Tabakasını) en kolay parçalayabilen uygulamalardan biridir. Buradan bir analogi yaparak volfram telin elektrolitik dağlanmasında -tel kesit yüzeyi başına doğru akım ile verilebileceğinden- çok daha yüksek akım yoğunluğu uygulanabildiğini söylemek mümkündür. Alternatif akımın anodik bölgesinden geçiş sırasında dış yüzeyde oluşan ve hızla büyüyen oksijen kabarcıklarının patlaması sonucu ortaya çıkan vakum kavitasyonu, dış mantoda gedikler açmakta; bu gediklerden içeriye elektrolit sızması sonucu katodik yüklenme sırasında grafit-metal arayüzeyinde hızla büyüyen hidrojen kabarcıkları grafit ve/veya volfram karbür katmanını içeriden patlatarak (undermining) büyük bir hızla dağıtmaktadır.

4.1.2 Gerilim Giderme İşlemi

Gerilim giderme işlemi; volfram tele, bütün çekme ve temizleme aşamalarından sonra, tel içerisindeki gerilimleri giderme amaçlı uygulanır. Bu gerilimler, tel çekme ve temizleme işlemleri sırasında meydana gelmiştir ve makaralara sarılarak alınan tel, sarmal bir yapıya sahip olmuştur. Amaçlanan çapa düşürülmüş ve temizlenmiş tel, gerilim giderme cihazı içerisinde 1200°C sıcaklıkta tavlama işlemine tabi tutulur ve bu sayede telin iç gerilimleri giderilmiş olur. Şekil 4.9'da gerilim giderme cihazı resmi görülmektedir.



Şekil 4.9: Gerilim giderme cihazı resmi

4.1.3 Filamandan Beklenen Özellikler

Tel çekme işlemlerinden geçmiş volfram telin; nihai işlemler olan sürekli elektroliz sistemi ve gerilim giderme işlemine tabi tutulduktan sonra belli başlı özelliklere sahip olması istenir. Telde bulunması istenen bu özellikler şöyledir.

- Tel yüzeyinin temizlenmiş ve parlak olması.
- Tel çapının, tel boyunca homojen olması.
- Telin mukavemetini kaybetmemiş olması.
- Telin, iç gerilmelerden yoksun olması.

Tablo 2.4'te volfram roddan ince tel çekme işlemlerinde kullanılan cihazlar, cihazlara giriş-çıkış çapları ve cihazlarda kullanılan lokma çapları verilmiştir, şekil 4.10'da ise volfram filmaşından filaman üretimi akış şeması görülmektedir.

Tablo 4.3: Volfram roddan, ince tel üretim sisteminde kullanılan cihazlar, cihazlara giriş çıkış çapları ve cihazlarda kullanılan lokma çapları

Cihaz	Tel Giriş ve Çıkış Çapı (mm)	Kullanılan Lokmaların Çapları (mm)
1. Döner Dövme Cihazı	16 - 7,5	15→13,8→12,6→11,5→10,4→9,3→8,3→7,5
2. Döner Dövme Cihazı	7,5 - 4	7→6,2→5,8→5,4→5→4,4→4
3. Döner Dövme Cihazı	4 - 3	3,8→3,4→3
1. Döner Tamburlu Çekme Cihazı	3 - 1,75	2,9→2,25→2→1,75
2. Döner Tamburlu Çekme Cihazı	1,75 - 1	1,51→1,3→1,15→1
3. Döner Tamburlu Çekme Cihazı	1 - 0,44	0,9→0,8→0,7→0,63→0,56→0,5→0,44
1. Tel Çekme Cihazı	0,44 - 0,175	0,36→0,33→0,3→0,28→0,26→0,24→0,22→0,2→0,19→0,175
1. Doğrultma ve Tel Çekme Hattı	0,175 - 0,160	0,16
2. Tel Çekme Cihazı	0,160 - 0,078	0,15→0,139→0,127→0,119→0,112→0,104→0,096→0,089→0,08→0,0786
2. Doğrultma ve Tel Çekme Hattı	0,078 - 0,073	0,073
3. Tel Çekme Cihazı	0,073 - 0,041	0,069→0,065→0,061→0,058→0,055→0,051→0,049→0,045→0,041
4. Tel Çekme Cihazı	0,041 - 0,0137	1. Set: 0,0398→0,038→0,0357→0,0334→0,0314→0,0294→0,0283 2. Set: 0,0272→0,0258→0,0248→0,0233→0,022→0,0209 3. Set: 0,0202→0,0191→0,0183→0,0175 4. Set: 0,0166→0,0157→0,015 5. Set: 0,0145→0,0138→0,0132→0,012
Elektrokimyasal Dağlama Cihazı	0,012 - 0,0099	Lokma Yok. Elektrokimyasal dağlama yöntemi ile 2 ya da 3 pasoda çap düşürülür

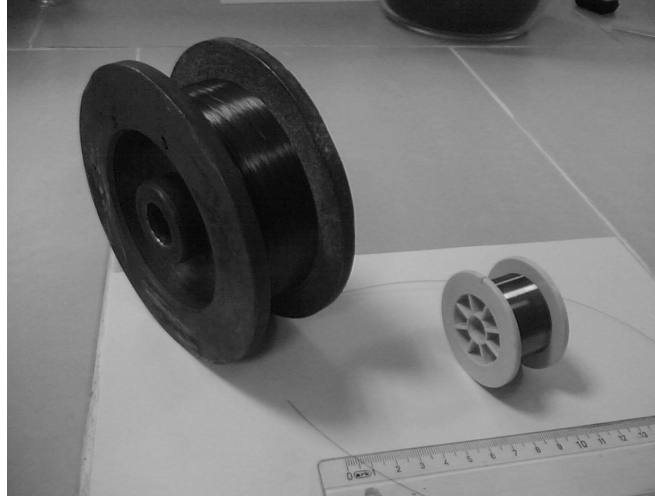


Şekil 4.10: Filmaşından tel ve ince tel çekme sistemi akış şeması

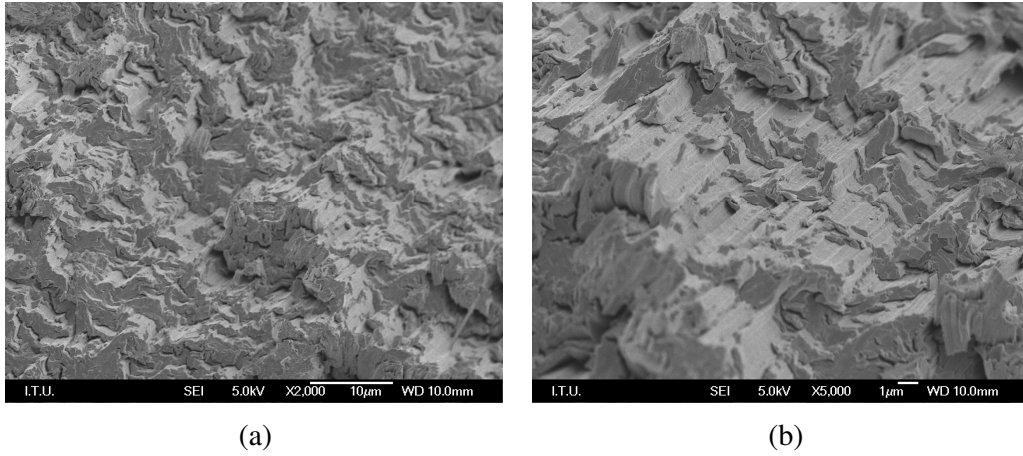
4.2 Volfram Filamanın Tanımlanması

Volfram Çekirdekli Bor Fiber Üretimi projesi için İstanbul Teknik Üniversitesinde kurulmuş volfram tel çekme sisteminde; volfram rodlar, çekilerek filmaşın (tel taslağı), tel ve daha sonrasında filaman haline getirilirler. 16,5 mm çaptaki, Al-K-Si dopantları ile doplanmış (AKS doplanmış) rodlar; önce döner dövme cihazlarında, daha sonra da; 0,44 mm çapa kadar volfram karbür lokmalarla çekilerek tel haline getirilir. Daha sonra bu teller bir seri elmas lokma sayesinde 0,015-0,013 mm (15-13 μm) çapa düşürülür. 15-13 μm çaptaki teller sürekli elektroliz sisteminde elektrolitik olarak 10-9,9 μm çapa kadar düşürülür. 15-13 μm 'dan 10-9,9 μm mertebesine düşürülürken filamanlar, elektroliz sisteminden 1'den fazla pasoda geçirilir. İstenilen çapa getirilmiş bu filamanlar, gerilim giderme işlemine tabi tutulurlar.

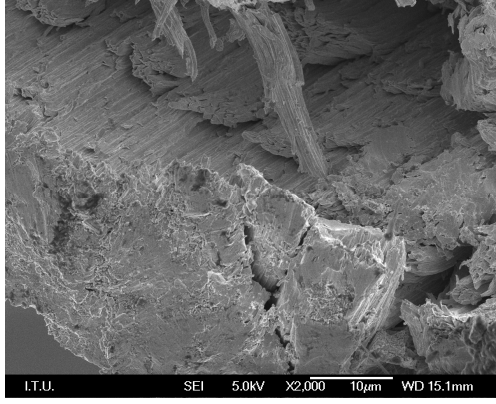
Sürekli elektroliz sisteminde kullanılacak volfram teller; 15-13 μm çapa kadar yukarıda anlatılan şekilde çekilir. Çekme esnasında malzeme yapısındaki taneciklerde laminar yönlenme ve birbirleri üzerine sıvanma görülür. Bu sayede tel kesitinin en dış halkasında (çeperinde) sertleşme meydana gelir ve bu bölgenin de üzerinde, lokmalara ve tele zarar gelmemesi için tel yüzeyine kaplanmış grafit tabakası vardır. Grafit kaplanmadan evvel volfram, havadan bir miktar oksijen alarak oksitlenir. Oksitlenen volfram tel, lokmaya girmeden evvel grafit emülsiyonuna bulanır ve ısıtılır. Isıtılarak telin yumuşaması ve grafitin pişmesi sağlanır, bu arada bir miktar volfram karbür de meydana gelir. Sonuç itibarı ile volfram tel üzerinde; temizlenmesi amaçlanan ve tele siyah renk veren, içerisinde volframın oksit ve karbürlerini de içeren bir grafit tabakası meydana gelmiş olur. Bu empürite tabakası ile beraber lokmadan geçerken tel yüzeyinde sıyrık, çizik ve çentikler de oluşur. Bu haldeki telin amacına hizmet edebilmesi için, mukavemet kaybı olmaksızın temizlenmesi, tel boyunca homojen olması kaydı ile çapının düşürülmesi ve ardından tel bünyesindeki iç gerilimlerinin giderilmesi gereklidir. Şekil 4.11'de siyah ve beyaz volfram teller görülmektedir. Şekil 4.13 - 4.15'te ise dağlanmamış volfram tellerin SEM görüntüleri görülmektedir.



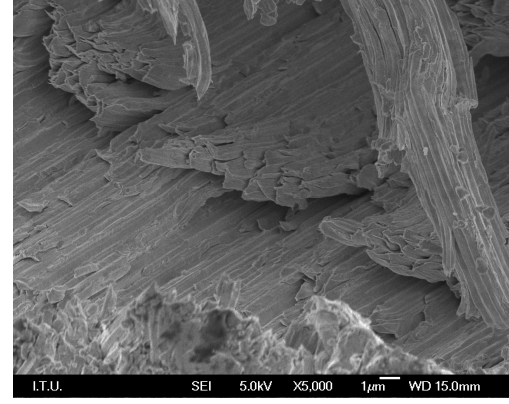
Şekil 4.11: 175 μm siyah volfram tel (solda) ve 9,9 μm beyaz volfram tel (sağda) 440 μm ; 175 μm ; 17,5 μm ; 9,9 μm volfram tellerin SEM görüntüleri aşağıda görülmektedir.



Şekil 4.12: 440 μm volfram telin SEM görüntüleri ((a) 2000x, (b) 5000x büyütme) 440 μm çapındaki tel; tel makasıyla kesilirken, boyuna doğru kırılarak, saçaklı şekilde ayrışır. Dolayısı ile mikroskopta görüntü alırken, ayrılmış bu uçlar arasından, tel kesitinin görülebileceği bir tanesi seçilmiştir. Şekil 4.12’de, tel çekme işlemleri sırasında, tel eksenine paralelinde yönelmiş tanecikler rahatça görülmektedir ve tel eğildiği zaman, bu laminar yapı sayesinde taneciklerin birbirleri üzerinde kaymış oldukları gözlenmiştir.



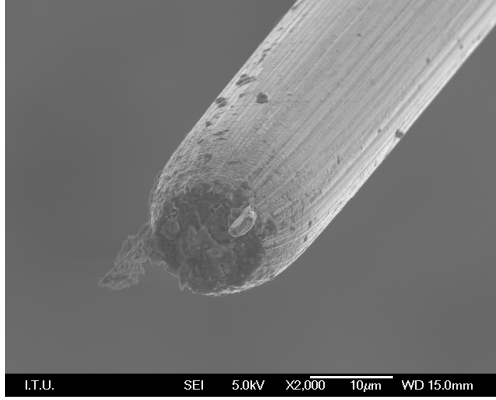
(a)



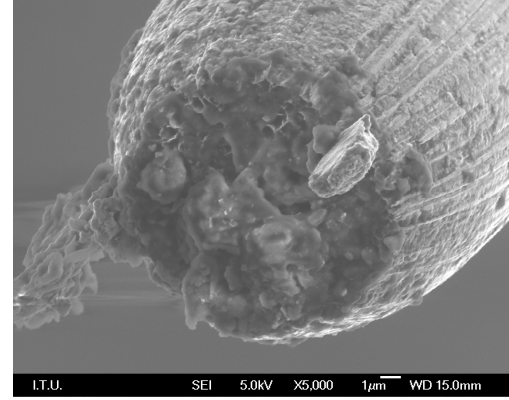
(b)

Şekil 4.13: 175 µm volfram telin SEM görüntüleri ((a) 2000x, (b) 5000x büyütme)

Şekil 4.13’de, yönlendirilmiş tanecikli yapının, telin kesme aşamasında eğilmesi ile kuru ağaç kabuğu gibi kat kat ayrışması tespit edilmiştir.



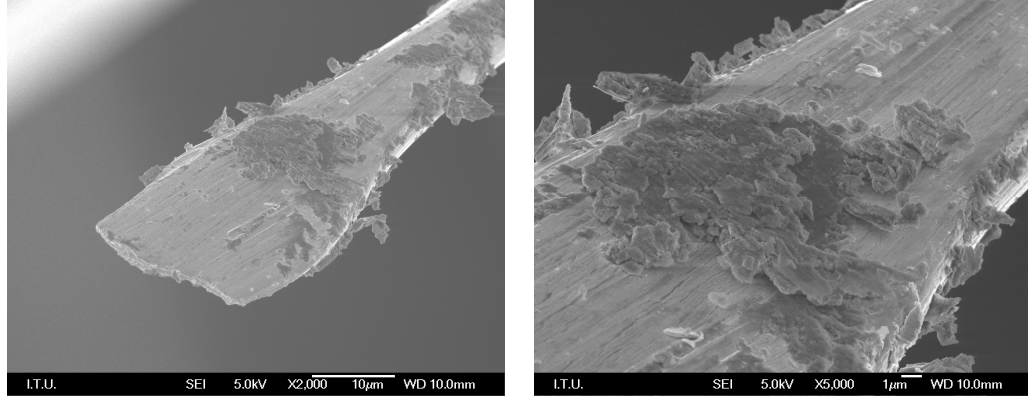
(a)



(b)

Şekil 4.14: 17,5 µm volfram telin SEM görüntüleri ((a) 2000x, (b) 5000x büyütme)

Şekil 4.14’te 17,5 µm çapındaki volfram tel numune, koparılarak alındığı için, düzgün şekilde çap büzülmesine uğrayarak, boyun verip kopmuştur. Bu sebeple tel kesidinden çok net bir görüntü elde edilememiştir. Fakat bu resimlerde tel sırt yüzeyinin, tel çekme işlemleri esnasında lokmalardan edindiği, çizgisel yüzey bozuklukları görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil 4.15: 9,9 μm volfram telin SEM görüntüleri ((a) 2000x, (b) 5000x büyütme)

9,9 μm çaplı volfram telin SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 4.15), çizgisel yönlenme yine görülmektedir fakat tel kesidine dair net bir görüntü alınamamıştır çünkü tel makası darbesi, bu çaptaki teli ezerek sıvanmasına sebep olmuştur. Tel üzerindeki siyah renkte görünen artık kısımlar ise SEM numuneleri karbon altlığa batırılırken tel üzerine yapışmış karbon parçacıklarıdır.

4.3 Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Tez çalışması esnasında yapılan deneylerde kullanılan malzeme ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

- Sürekli Elektroliz Sistemi (XB-1 Tel Temizleme Cihazı)

Şekil 4.16’da sürekli elektroliz sistemi görülmektedir.



Şekil 4.16: XB-1 Tel Temizleme Cihazı

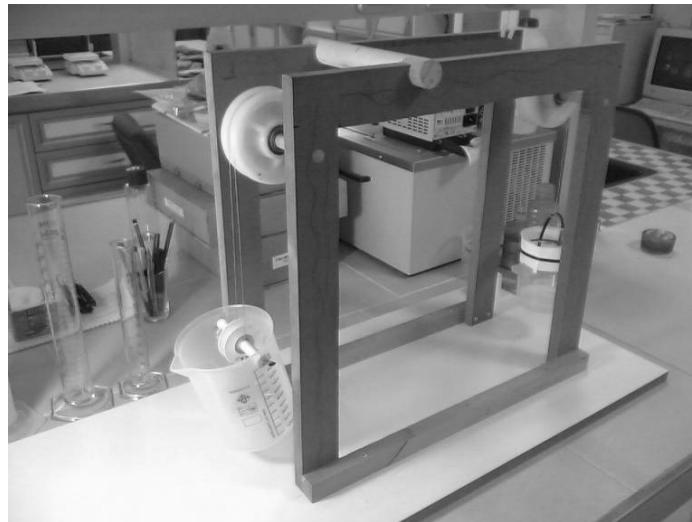
Tablo 4.4'te XB-1 Tel temizleme cihazı ana spesifikasyon ve parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.4: XB-1 Tel temizleme cihazı ana spesifikasyon ve parametreleri

Çalışma Başlığı	1
Temizlenecek Telin Çapı	0,08 mm - 0,008 mm (Volfram Tel: 18 mg – 0,2 mg)
Hız	30 – 100 m/dak. (ayarlanamaz)
Sargının Eni (besleme)	10 – 50 mm (ayarlanabilir)
Dağlama Voltajı	0 – 36 V
Dağlama Akımı	0 – 27 A
Kurutma Sıcaklığı	300°C (ayarlanabilir)
Elektrik Kaynağı	380 V, 50Hz (değiştirilebilir)
Güç	1,4 kW
Boyutlar	2600 x 450 x 1400 mm (uzunluk x genişlik x yükseklik)

- Nikon Eclipse L150 optik mikroskop
- Leica MZ 12,5 stereo mikroskop
- Jeol-JSU-7000 F-Field Emission marka Taramalı Elektron Mikroskop'u (SEM)
- Shimadzu AGS-J (10 kN) marka ve model çekme cihazı
- Sartorius Analytic marka hassas tartı
- Truva ince tel çekme düzeneği

Şekil 4.17'de ince tel çekme düzeneği Truva görülmektedir.

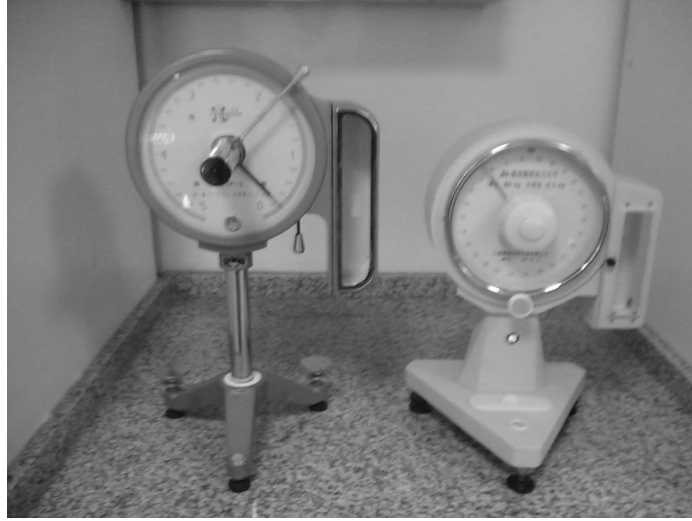


Şekil 4.17: Truva ince tel çekme düzeneği

İnce filamanlara çekme testi uygulamak otomatik cihazlarda çok zordur ve sonuçların doğru olma ihtimali düşüktür. Bu sebeple, ince filamanlara çekme testi uygulayabilecek bir düzenek geliştirilmek zorunda kalınmıştır ve sayın hocamız Prof.Dr. İsmail DUMAN'ın tasarladığı Truva cihazı hayata geçirilmiştir. Bu manuel çekme düzeneği ana hatları ile, 2 hareketli makara, 2 beher ve tahta kasasından oluşmaktadır. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi soldaki beherin darası arkadaki beher ile alınarak sistem dengeye getirilmiştir. Sistem dengede iken soldaki beherin üzerindeki makaraya bir ucu sabitlenen tel numunesinin diğer ucu ise iki makara arasındaki tepedeki mile sabitlenmiştir. Telin bağlandığı bu behere sabit debide su akıtılarak tel koptuğu anda da kesilerek bu test gerçekleştirilmiştir. Hesap yapılırken makaraların atalet momentlerinden kaynaklanan su fazlası düşülmüş ve kesin sonuç elde edilmiştir.

- Biri 50 mg üst limite, diğeri ise 5 mg üst limite sahip hassas teraziler

Şekil 4.18'de biri 50 mg, diğeri ise 5 mg üst limite sahip hassas teraziler görülmektedir.



Şekil 4.18: Hassas teraziler

0,5 mm'nin altındaki teller mikronmetre yardımı ile ölçülemediği için tel çapları, tellerden 20 cm'lik numuneler alınıp bu numuneleri tartarak elde edilen ağırlıklarından Bölüm 5.1'de anlatılacağı üzere hesaplanır. Şekil 4.18'de görülen soldaki terazinin üst limiti 5 mg, sağdaki terazinin üst limiti ise 50 mg'dır.

4.4 DeneYlerin Yapılışı

Teorik olarak daha önce bahsedildiği üzere; tel çekme işlemleri esnasında tel yüzeyine kaplanan grafit tabakası ve üzerindeki yüzey bozuklukları, sürekli elektroliz sistemi ile temizlenerek, tel boyunca homojen çapta, mukavemetini kaybetmemiş, temiz volfram teli elde edilebilir. Yapılan deneyler ile; volfram teli, istenen çapta ve istenen özelliklerde üretebilmek için sürekli elektroliz sisteminin optimum çalışma koşulları araştırılmıştır.

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

175 μm 'lik (gerçek çap 173,8 μm) siyah volfram telin, sürekli elektroliz sisteminde elektrolitik olarak temizlenmesi ve çap redüksiyonunda optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için 2 parametre değişken kılınmıştır; elektroliz akımı ve sarma makarası hızı. Elektrolit olarak evvelden belirtildiği üzere %5'lik NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler uygulanırken; önce sarma hızı sabit tutulup akım değişken, sonrasında da akım sabit tutulup sarma hızı değişken belirlenmiştir. Yapılan bu deneylerden alınan numunelerin çapları belirlenmiştir, % çap redüksiyonu hesaplanmıştır ve optik mikroskopta yüzeyleri incelenip görüntüleri alınmıştır. Ardından 13,7 μm çapındaki filamanlar 0,5 A sabit akım altında 3 farklı sarma makarası hızında farklı paso sayılarında çekilerek birbirine yakın çaplara düşürülmüştür ve çekme testleri ile dağlamanın tel mukavemeti üzerine etkisi incelenmiştir.

5.1 Volfram Telin; Sabit Hız, Değişken Akım Altında Elektrolitik Olarak Temizlenmesi

Sürekli elektroliz sisteminin sarma makarası ayar düğmesi 10 kademeye bölünmüştür. İbre üzerindeki değerler 0'dan 100'e kadardır. Yapılan incelemeye göre bu değerlerin tekabül ettiği sarma makarası yaklaşık devirleri ve çizgisel hızları Tablo 5.1'deki gibidir.

Tablo 5.1: Sürekli elektroliz sisteminin sarma makarası hız ayar düğmesi değerleri ve bu değerlerin tekabül ettiği, devir ve çizgisel sarma hızları

Cihaz İbresi Değerleri	Devir (f/dak)	Çizgisel Hız mm/s (92,2 mm iç çaplı makara için)	Çizgisel Hız mm/s (24 mm iç çaplı makara için)
10	21	101,33	26,3
20	36	173,70	45,2
30	55	265,38	69
40	70	337,76	87,9
50	87	419,79	109,3
60	107	516,29	134,4
70	127	612,79	159,5
80	147	709,29	184,6
90	163	786,50	204,7

Tablo 5.1’de iki farklı iç çapa sahip makaraya göre ayrı ayrı çizgisel hız hesaplanmış olmasının sebebi kalın tellerde kullanılan makaraların ince tellerde kullanılmamasından kaynaklanmaktadır. 92 mm iç çapa sahip makaralar 175 µm çapındaki volfram teller, 24 mm iç çapa sahip makaralar ise 13,7 µm çapındaki volfram teller için kullanılmaktadır.

Sabit hız, değişken akım elektrolitik temizleme deneylerindeki sabit parametre olan hız; ibre değerleri arasından ortanın altı bir değer olan 30 (265,38 mm/s) olarak seçilmiştir. Sarma hızı sabit tutularak akım 0’dan başlayarak, cihaz panelindeki ampermetrenin maksimum değeri olan 20 A’e kadar çıkılması suretiyle her farklı akım değerinde tel elektrolitik olarak dağlanmıştır ve numune alınmıştır. Alınan numunelerin çapları teorik kısımda da belirtildiği üzere 0,5 mm çapın altında değerler olukları için mikrometre kullanılarak ölçülememiştir ve 200 mm’lik tel numuneleri ağırlıklarından tel çapları aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$d = (m / v) \quad (5.1)$$

$$v = \pi r^2 h \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2’yi 5.1’in içerisine yerleştirildiğinde denkleminiz şu şekilde olmuştur,

$$d = (m / (\pi r^2 h)) \quad (5.3)$$

Eşitlik 5.3’te ise “r” çekildiğinde,

$$r = \text{karekök}(m / (d \pi h)) \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.4’ten aldığımız sonuç yarıçap olduğu için 2 ile çarpıldığında tel çapı hesaplanmış olur.

Eşitliklerdeki parametreler aşağıdaki gibidir.

d: yoğunluk

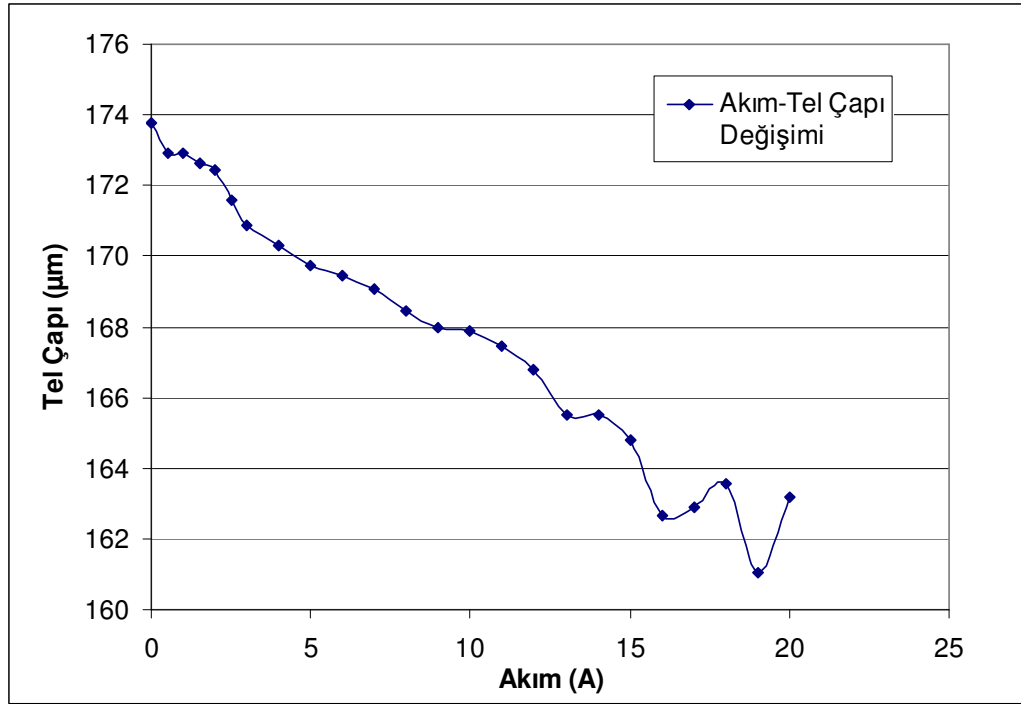
m: ağırlık

v: hacim

r: yarıçap

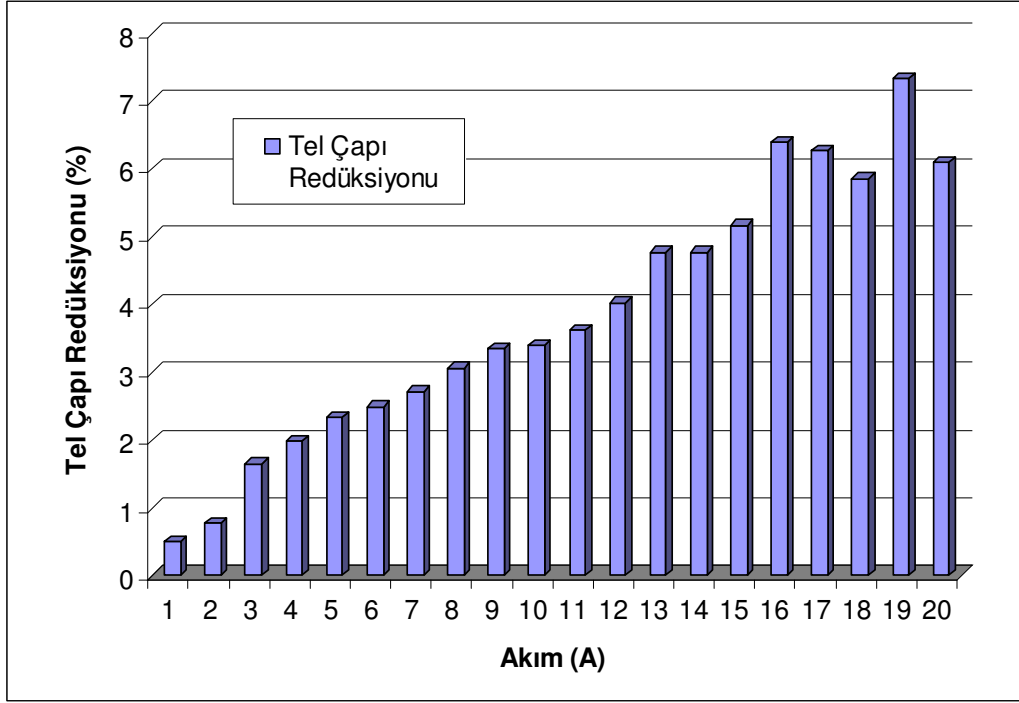
h: uzunluk

Farklı akım değerlerinden alınan numunelerin çap değişimi Şekil 5.1’de, akım değerlerine karşılık tel çapı redüksiyonları Şekil 5.2’de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.1: Sabit hızda, değişken akım altında alınan tel numunelerinin çap değişimi grafiği (Başlangıç tel çapı = 173,8 µm; $v = 265,38$ mm/s, $h = 200$ mm)

Yukarıdaki grafikte (Şekil 5.1), artan akıma karşılık tel çaplarında düzenli bir düşüş gözlenmektedir. Grafiğin sonundaki değerlerdeki (16 A'den sonraki) dalgalanma, cihaz akım ayar düğmesini maksimuma yakın değerlere getirdiğimizde sisteme verilen akımın kontrol edilemez şekilde düzensizleşmeye başlaması sonucu olmuştur ve cihazın bu değerlerde çalışmasının sakıncalı olduğu anlaşılmıştır. Başlangıç tel çapının 175 µm değil de 173,8 µm olduğu görülmektedir. Bu fark telin en son 175 µm çaplı elmas lokmadan geçtiği için önce 175 µm denmesi sonra telden alınan numunenin tartılmasının ardından yapılan tel çapı hesaplaması ile telin gerçek çapının anlaşılabilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 5.2’de sabit hız, değişken akıma göre tel çapı daralması grafiği görülmektedir.

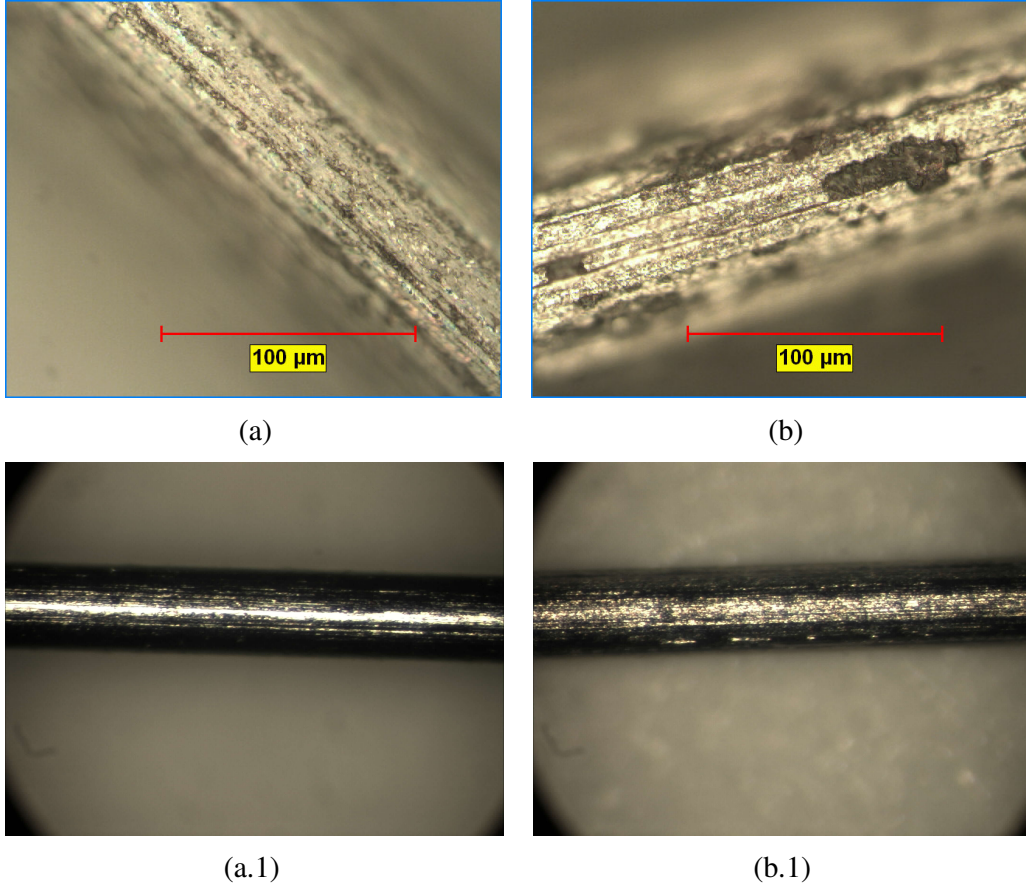


Şekil 5.2: Sabit hız, değişken akıma göre tel çapı daralması (Başlangıç tel çapı = 173,8 μm ; $v = 265,38 \text{ mm/s}$, $h = 200 \text{ mm}$)

Şekil 5.2’de; akım değerlerinin yükselmesi ile tel çapındaki düşüşün artması gözlemlenmektedir.

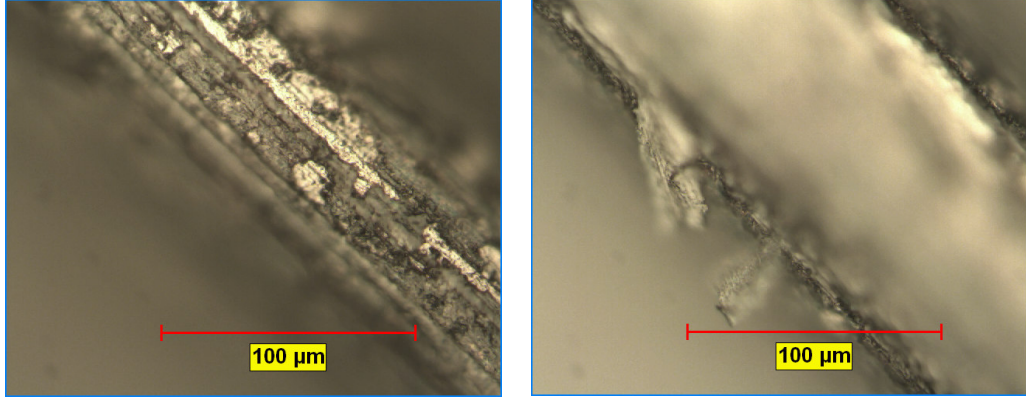
5.1.1 Sabit Hız, Değişken Akım Altında Elektrolitik Olarak Temizlenmiş Tellerin Optik Mikroskop Altında İncelenmesi

265,38 mm/s sabit sarma makarası hızında, çeşitli akım değerlerinden alınan numunelerin optik ve stereo mikroskoplarda incelenmesi sırasında alınan görüntüler Şekil 5.3’teki gibidir.



Şekil 5.3: (a) ve (a.1), dağlanarak temizleme işlemine tabi tutulmamış, 173,8 μm çapında volfram tel; (b) ve (b.1) 1 A akım altında dağlanmış, 172,9 μm çapında volfram tel ((a) ve (b) 500x büyütmede, (a.1) ve (b.1) 150x büyütmede, sarma makarası hızı $v = 265,38 \text{ mm/s}$)

Şekil 5.3'te (a) ve (b) optik mikroskopta, (a.1) ve (b.1) stereo mikroskopta çekilmiştir. (a)'da işlem görmemiş volfram tel yüzeyinde, tel çekme işleminden dolayı oluşmuş çizgisel izler görülmektedir. Düzgün, sıvanmış grafit tabakası mikroskop ışığını oldukça dik kırarak, tel yüzeyinin beyaz olarak görünmesini sağlamıştır. (b)'de ise 1 A akım altında dağlama işlemine tabi tutulmuş tel görülmektedir ve grafit tabakasında yer yer açılmalar görülmektedir. Açılmaların olduğu yerler düzgün yüzeye sahip olmadıklarından mikroskop ışığını dağınık kırarlar ve dolayısı ile grafitin siyah rengine sahiptirler.



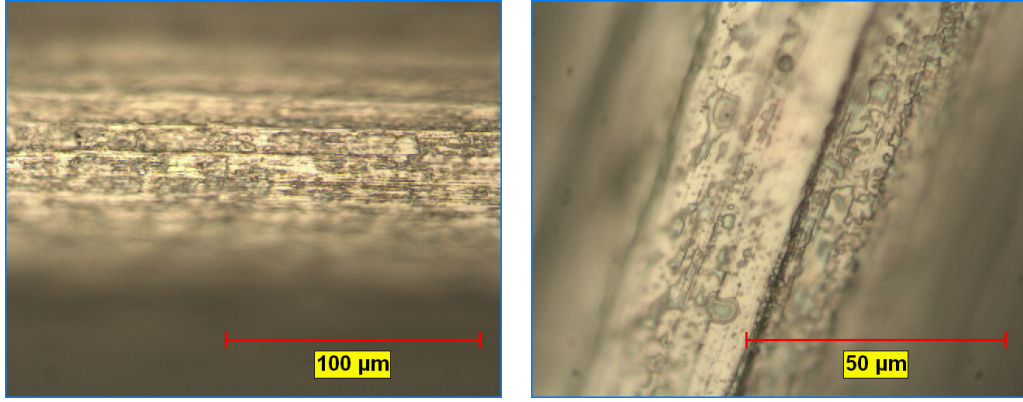
(a)

(b)

Şekil 5.4: (a) ve (b) 1,5 A akım altında dağlanmış, 172,6 μm \varnothing da volfram tel ((a) ve (b) 500x büyütme, sarma makarası hızı $v = 265,38 \text{ mm/s}$)

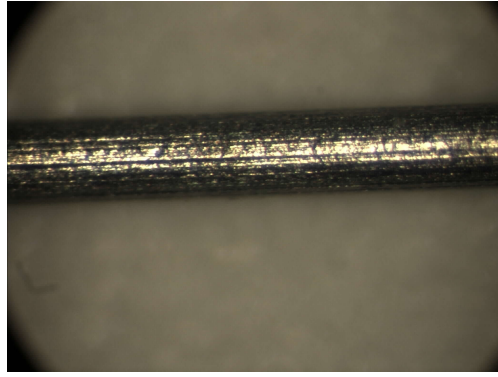
1,5 A altında, 265,38 mm/s sarma makarası hızı ile çekilerek dağlanmış volfram tel resimleri şekil 5.4'te görülmektedir. (a)'da grafit tabakasının iyice yenmeye başladığını ve siyah görünen kısımların arttığı; (b)'de ise grafit tabakasının, tel yüzeyinden ağaç kabuğu gibi parça parça kalkarak ayrılması görülmektedir.

Akım değeri arttıkça grafit tabakasındaki bu küçük açılımlar birleşerek, yavaş yavaş tel yüzeyinin temizlenmesine yol açarlar.



(a)

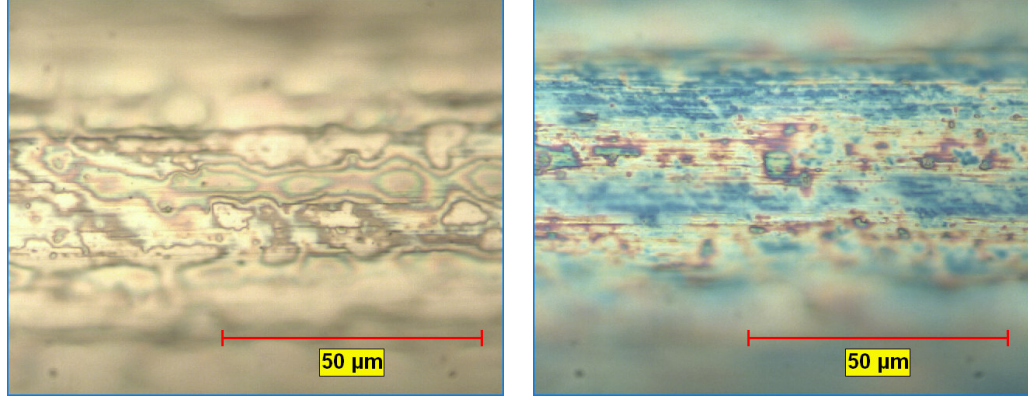
(b)



(a.1)

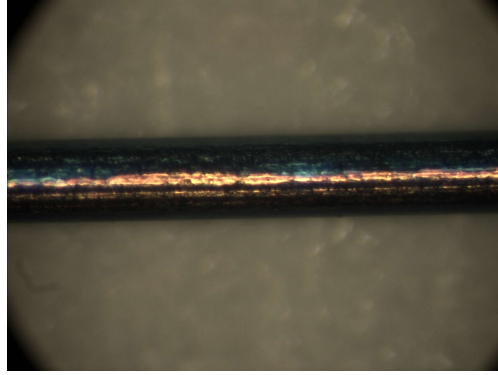
Şekil 5.5: (a) ve (a.1) 4 A akım altında dağlanmış, 170,3 µm çapında volfram tel, (b) 9 A akım altında dağlanmış, 167,9 µm çapında volfram ((a) 500x, (a.1) 150x, (b) 1000x büyütme, sarma makarası hızı $v = 265,38$ mm/s)

Şekil 5.5'te (a) ve (b) optik mikroskopta, (a.1) stereo mikroskopta çekilmiştir. Volfram metali atmosferle buluştuğu anda oksijen kaparak volframoksit meydana getirdiği için, tel üzerinde saf volframa ulaşabilen derinlikteki ilk açılımlarda volfram oksit teşekkül eder ve anında renk değiştirerek aldığı oksijen miktarına bağlı olarak mavi ve sarı arasında renklere bürünür. Bu “renkli” açılımlar ilk olarak Şekil 5.5 (a)'da gözlemlenmektedir ve kullanılan akım değeri 4 A'dir. (b)'de ise 9 A akım altında işlem görmüş tel görülmektedir ve bu renkli açılımların genişleyerek birbirleriyle birleşmeleri suretiyle tel yüzeyini yavaş yavaş kapladığı belirgindir.



(a)

(b)



(b.1)

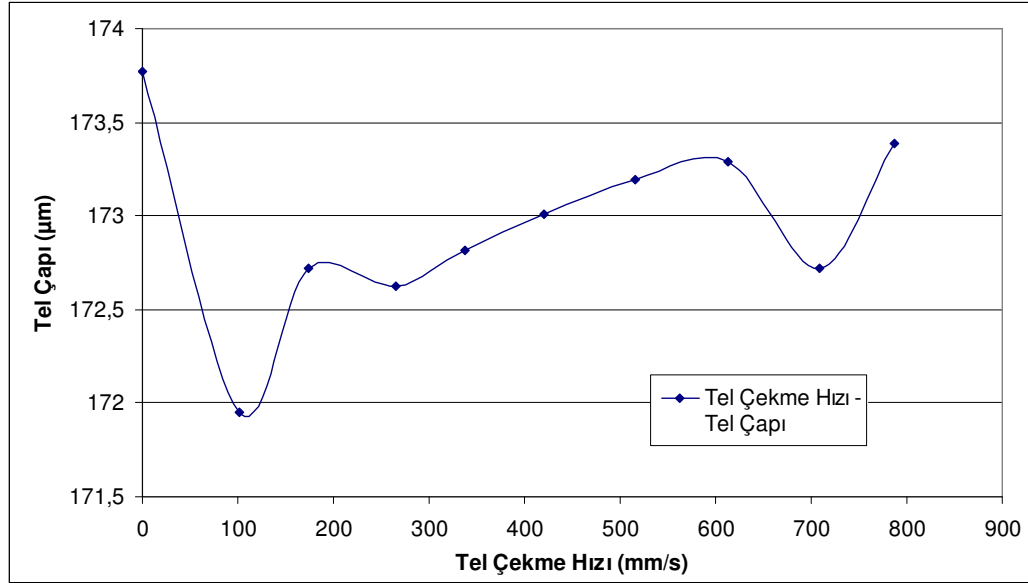
Şekil 5.6: (a) 14 A akım altında dağlanmış, 165,5 μm çapında volfram tel, (b) ve (b.1) 17 A akım altında dağlanmış, 162,9 μm çapında volfram tel görülmektedir ((a) ve (b) 1000x, (b.1) 150x büyütme, sarma makarası hızı $v = 265,38 \text{ mm/s}$)

Şekil 5.6'da (a) ve (b) optik mikroskopta, (b.1) stereo mikroskopta çekilmiştir. (a)'da açılımların ilerlemesi ve volfram metaline ulaşılan kısımların renkli görünüşleri iyice belirginleşmiştir. (b)'de ise 17 A akım değerinde dağlayarak, tel yüzeyindeki tabakadan tek pasoda kurtulunmuştur ve görüntü, volframın oksitleri sayesinde tamamen mavi ağırlıklı olmak üzere mavi, sarı ve mor renklerden oluşmaktadır. 17-18 A akım değerlerinde tamamen yüzey tabakası arındırılmış ve saf volframa inilmiştir, görüntüler mavimsidir fakat 19-20 A akım değerlerinde görüntü şekil 5.6 (a)'da olduğu gibidir. Tabakanın, cihazın maksimum akım değerleri olan 19 A ve 20 A'de tamamen temizlenememesi ise, daha önce belirtildiği gibi, maksimum akım değeri verildiği zaman sistem akımını sabit tutmak zorlaşmaktadır ve istenmeyen akım değerleri ile çalışılmak zorunda kalınmaktadır.

Bu deneyler sayesinde elde edilen bilgiye göre ilk yüzey tabakası açılımının görüldüğü akım değeri olan 4 A sabit kabul edilerek; sabit akım, değişken hız

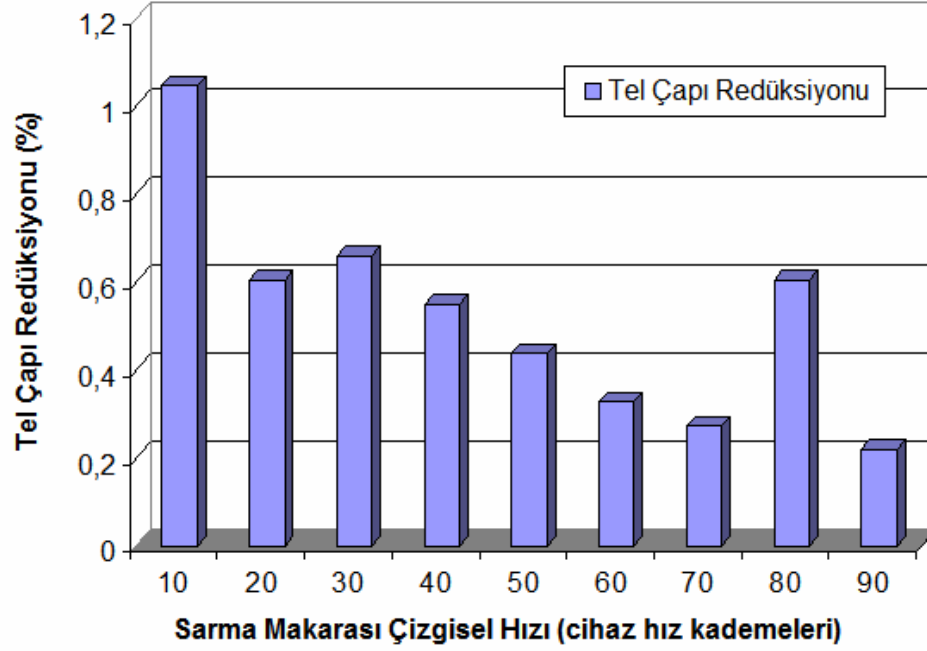
deneylerinde optimum sarma makarası hızı belirlenmeye çalışılmıştır. Sonrasında 13,7 μm çapındaki filamanlar 0,5 A sabit akım altında 3 farklı sarma makarası hızında farklı paso sayılarında çekilerek birbirine yakın çaplara düşürülmüştür ve çekme testleri ile dağlamanın tel mukavemeti üzerine etkisi incelenmiştir.

5.2 Volfram Telin; Sabit Akım, Değişken Hız Altında Elektrolitik Olarak Temizlenmesi



Şekil 5.7: Sabit akım, değişken hızda dağlanarak temizlenmiş volfram filamanların; farklı çekme hızlarına göre çap değişimleri (Başlangıç tel çapı = 173,8 μm ; $i = 4 \text{ A}$; $h = 200 \text{ mm}$)

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi değerler soldan sağa doğru sarma makarası çizgisel hızı (tel çekme hızı) arttırıldıkça; telin elektrolitte kalma süresi azaldığından ve dolayısı ile telin dağlama oranı azaldığından, tel çapı artmaktadır.

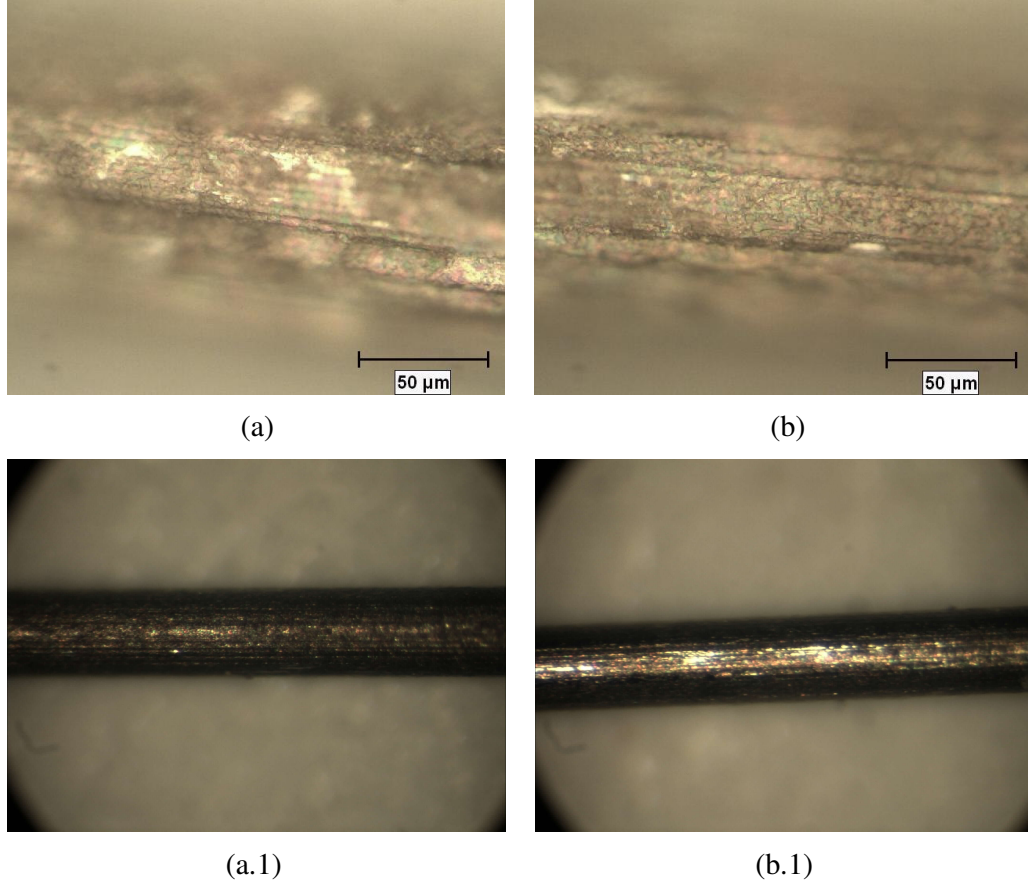


Şekil 5.8: Sabit akım,değişken hıza göre tel çapı daralması (Başlangıç tel çapı = 173,8 μm ; $i = 4 \text{ A}$; $h = 200 \text{ mm}$)

Şekil 5.8’de çizgisel hız değerlerinin tekabül ettiği çizgisel hız değerleri tablo 5.1’de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi sarma makarası çizgisel hızı arttırıldıkça tel çapı redüksiyonu azalmaktadır. 8 no’lu numune (cihaz ibresi “80” konumunda iken, yani 709,29 mm/s sarma hızı), cihaz akım ayar düğmesinin yeterli hassasiyete sahip olmadığı için verilen akım fazlalığından dolayı fazla dağlanmış, o sebeple redüksiyon fazla görünmektedir.

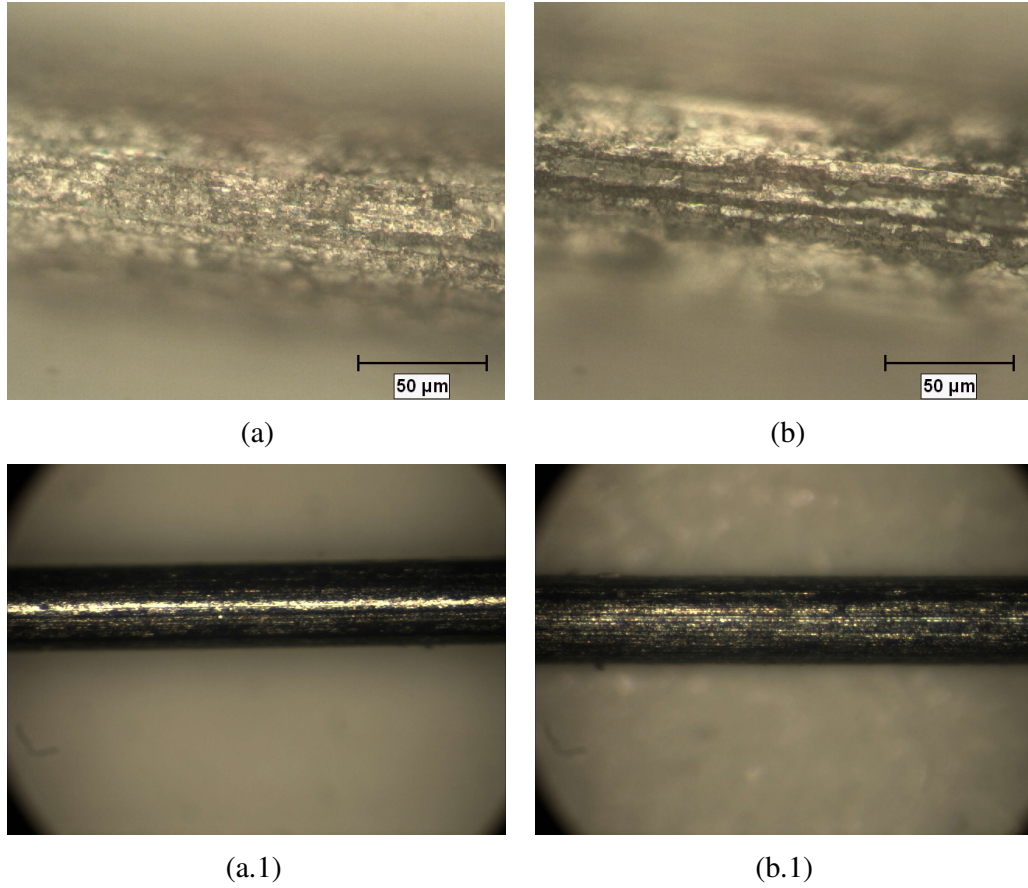
5.2.1 Sabit Akım, Değişken Hız Altında Elektrolitik Olarak Temizlenmiş Tellerin Optik Mikroskop Altında İncelenmesi

4 A optimum akım değeri sabit tutularak cihazın bütün sarma makarası hız değerlerinde (9 farklı değer) yapılan deneylerden alınan numunelerin optik ve stereo mikroskop incelemeleri Şekil 5.10’da görülmektedir.



Şekil 5.9: (a) ve (a.1) 101,33 mm/s çizgisel hızda çekilmiş, 171,95 μm çapında volfram tel, (b) ve (b.1), (a)'nın 101,3 mm/s çizgisel hızda ikinci sefer (2.paso) dağlanmış hali, 164,79 μm çapta ((a) ve (b) 500x, (a.1) ve (b.1) 150x büyütme, dağlama akım değeri $i = 4 \text{ A}$)

Şekil 5.9'da cihazın en düşük hız kademesinde (cihaz ibresi "10", sarma makarası çizgisel hızı 101,33 mm/s) 1 ve 2 paso olarak geçirilmiş volfram teller görülmektedir. (a) ve (b) optik mikroskopta, (a.1) ve (b.1) stereo mikroskopta çekilmiştir. (b) numunesi, optimum koşullarda üretilmiştir, yani akım değeri 4 A, sarma makarası hızı 101,3 mm/s'dir ve 2 pasodan geçirilmiştir.



Şekil 5.10: (a) ve (a.1) 612,79 mm/s'lik sarma makarası çizgisel hızında çekilmiş, 173,3 μm çapında volfram tel, (b) ve (b.1) 768,50 mm/s çizgisel hızda çekilerek dağlanmış 173,39 μm çapındaki volfram tel ((a) ve (b) 500x, (a.1) ve (b.1) 150x büyütme, dağlama akım değeri $i = 4 \text{ A}$)

Şekil 5.10 (a) ve (a.1)'de cihazın 7. hız kademesinde (cihaz ibresi "70", sarma makarası çizgisel hızı 612,79 mm/s) 4 A akımda, (b) ve (b.1)'de ise 9. hız kademesinde (cihaz ibresi "90", sarma makarası çizgisel hızı 768,50 mm/s) ve yine 4 A akımda dağlanmış volfram teller görülmektedir. Sarma makarası hızı arttıkça, telin elektrolitte kalma süresi azaldığından dolayı dağlanma miktarı hız arttıkça azalmaktadır.

5.2.2 Volfram Telin Temizlenmesinin Tel Mukavemeti Üzerinde Etkisi

Volfram tellerin elektrokimyasal yolla dağlanarak temizlenmesi işleminde tel mukavemetlerinin nasıl değiştiğini görmek ve alının sonuçlara göre cihazın çalışma koşullarını optimize etmek için dağlanmış volfram tellere çekme testleri uygulanmıştır.

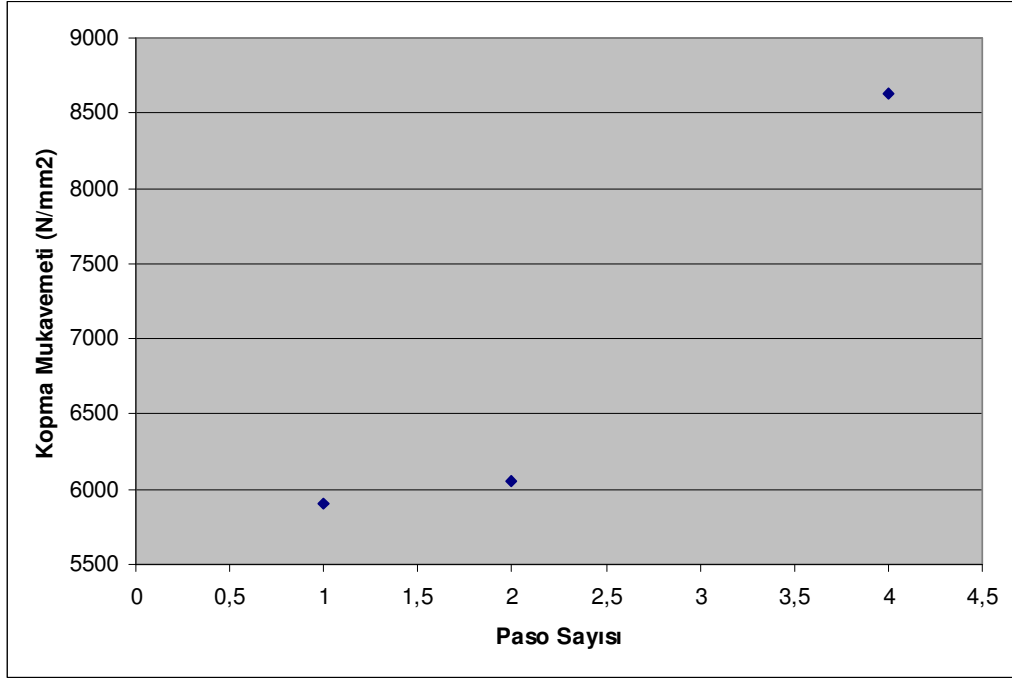
13,7 µm çaplı volfram filaman 0,5 A sabit akım altında 69 mm/s, 109,3 mm/s ve 184,6mm/s sarma makarası hızlarında (cihaz ibresi değerleri, sırası ile 30, 50, 80) sırası ile 1,2 ve 4 paso elektroliz işlemine tabi tutularak sırası ile 9,41 µm, 9,41 µm, 9 µm çaplara düşürülmüştür. Bu tellere Truva ince tel çekme düzeneğinde çekme testleri uygulanarak redüksiyon oranının tel mukavemeti üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Tablo 5.2: 13,7 µm çaplı volfram filaman çekme testleri sonuçları (Akım değeri = 0,5 A)

Başlangıç Çapı (µm)	Çekme Hızı (mm/s)	Paso	Çap (µm)	Kesit Alanı (mm ²)	Su Ağırlık (mg)	Kuvvet (N)	Kopma Mukavemeti (N/mm ²)
14,07	69,0	1	9,41	0,0000221	13,34	0,130732	5905,58126
14,07	109,3	2	9,41	0,0000221	13,67	0,133966	6051,671352
14,07	184,6	4	9,00	0,0000203	17,84	0,174832	8633,679012

Tablo 5.2’de görüldüğü gibi en son geçirildiği lokma 13,7 µm olan, 14,07 µm gerçek çaplı volfram tel sürekli elektroliz sisteminde 3 farklı sarma makarası hızı kullanılarak 0,5 A sabit akım değerinde temizlenmiştir ve her pasodan sonra telden numune alınarak yaklaşık aynı çapa düşürülmeye çalışılmıştır. En düşük hızda (69 mm/s) tek paso geçirilerek 9,41 µm çapa düşülmüştür, 109,3 mm/s’lik ikinci hız değerinde 2 paso sonunda yine 9,41 µm tel çapına düşülebilmıştır ve en yüksek hız değerinde (184,6 mm/s) ise 4 paso sonunda 9 µm’luk bir tel çapı elde edilmiştir. En düşük hız değerinde tek pasoda yaklaşık %30’luk, ortanca hız değerinde paso başına yaklaşık %18’lik ve en yüksek hız değerimizde ise paso başına yaklaşık %10’luk bir tel çapı redüksiyonu gözlenmiştir.

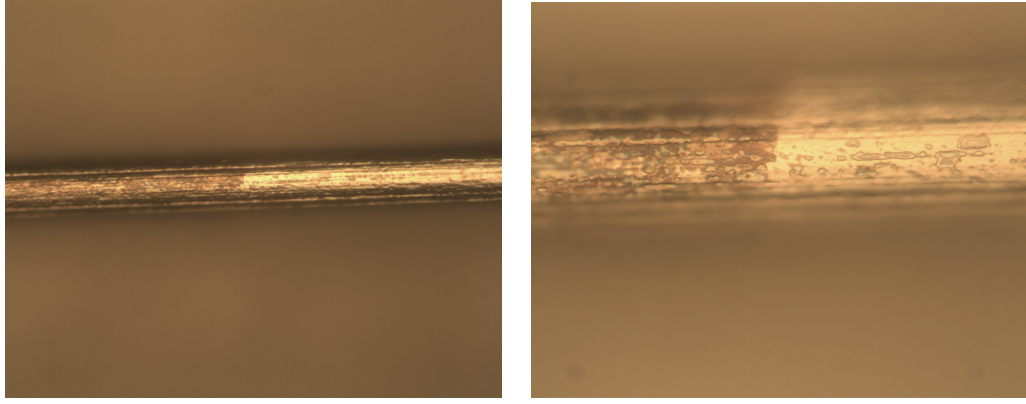
Şekil 5.12’de bu numunelerin hesaplanan çekme mukavemetleri grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 5.11: Sabit akım farklı sarma makarası hızı deney numuneleri çekme mukavemetleri

Şekil 5.11’de numune çapları soldan sağa $9,41 \mu\text{m}$, $9,41 \mu\text{m}$, $9 \mu\text{m}$ ‘dur. Kullanılan sabit akım değeri $0,5 \text{ A}$ ’dir. Sarma makarası hızları ise soldan sağa 69 mm/s , $109,3 \text{ mm/s}$ ve $184,6 \text{ mm/s}$ ’dir. Bu grafikten anlaşıldığı üzere, yüksek sarma makarası hızında çok pasoda geçirmek sureti ile paso başına %10’luk bir tel çapı redüksiyonu hedeflendiği takdirde volfram teller mukavemet kaybı olmadan temizlenebilirler.

Düşük sarma makarası hızı kullanıldığında volfram tellerin bölgesel dağlandığı gözlemlenmekte ve parmak sucuk görüntüsü olarak boğum boğum olarak çentik etkisi sebebiyle mukavemet düşüşü gözlemlenmektedir. Aşağıda Şekil 5.12 (a) ve (b)’de bölgesel dağlanma görülmektedir. Açık renkli olan kısımlar daha fazla dağlanmış bölgeleri göstermektedir. Dağlanan katman çok ince olduğu için boğumlar bariz görülememektedir.



(a)

(b)

Şekil 5.12: Düşük sarma makarası hızında $73 \mu\text{m}$ 'luk volfram tel görüntüsü ((a) 200X, (b) 500X büyütme, sarma makarası hızı $v = 69 \text{ mm/s}$, dağlama akımı $i = 7 \text{ A}$)

6. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmaların sonuçları şöyle sıralanabilir.

175 μm (173,8 μm)'luk volfram telin, sürekli elektroliz sisteminde mukavemetini kaybetmeksizin efektif olarak temizlenebilmesi ve çapının düşürülebilmesi için optimum çalışma koşulları teli; 4 A akım altında, 101,33 mm/s (cihaz göstergesinde ibre "10" konumunda) çizgisel sarma makarası hızında, 2 paso olarak dağlamaktır. 13,7 μm çaplı volfram filaman için sürekli elektroliz sistemi optimum çalışma koşulları ise 0,5 A akım altında 184,6 mm/s sarma makarası çizgisel hızında 4 paso geçirilmesidir.

Optimum şartlarda çalışıldığında, 173,8 μm çapındaki volfram tel 164,8 μm çapa düşürülmektedir, yani tel çapındaki redüksiyon %5,18 olmaktadır (Bkz. Şekil 5.12).

Arttırılan akım ile tel çapındaki redüksiyon artmakta (Bkz. Şekil 5.2); buna karşın arttırılan sarma makarası çizgisel hızı ile tel çapındaki redüksiyon azalmaktadır (Bkz. Şekil 5.9).

Optimum dağlama akım değerinde; temizlenecek tabaka üzerindeki ilk açılımlar küçük adacıklar şeklinde gerçekleşmiştir. Daha sonra; temizleme işlemi ilerledikçe, bu adacıkların çapları genişleyerek birleşmişlerdir.

175 μm (173,8 μm)'luk volfram telin; sabit hız, değişken akım ile dağlanması esnasında 17 A ile 18 A akım değerlerinde tel üzerindeki tabakanın tek pasoda tamamen temizlenerek saf volframa ulaşıldığı gözlenmiştir. Tel yüzeyinin mavimsi rengi; volframın oksijenle bulunduğu anda oksitlenerek volframoksit oluşurmasından ileri gelmektedir. Şekil 5.6. (b) ve (b.1)'deki mikroskop resimlerinde de volframoksitlerin renkleri görülmektedir.

Çekme testleri sonucunda anlaşıldığı üzere; volfram telin üzerindeki tabaka temizlendiğinde tel mukavemeti de artmaktadır. Yani; hem telin evvelki, tel çekme aşamaları sebebiyle sertleşmiş yüzeyi, hem de yüzey üzerindeki pürüzler ve çentik etkisi gösteren sınırlar tel mukavemetini düşürücü etki göstermektedir.

Volfram telin, optimum dağlama akım değerinde; düşük hızda çok pasoya tabi tutulması, yüksek hızda çok pasoya tabi tutulmasına göre mukavemet arttırıcı etkisi vardır.

Sürekli elektroliz sistemi, optimum çalışma koşullarında; siyah volfram telden, mukavim, beyaz volfram tel elde edilmiştir.

Tel çapı redüksiyonunda paso başına %10'luk bir azalma hedeflenmelidir. Çalışma koşulları bu orana göre seçilmelidir.

Sürekli Elektroliz Sistemi 175 µm'dan daha kalın volfram teller ile çalışmak için elverişli değildir.

Cihaz ile çalışılırken 175 µm kesit için paso başına 135 W değerini aşan güç yüklemesi yapmamak gerekir.

Volfram tellerin elektrolitik olarak dağlanması işleminde alternatif akım kullanmanın, doğru akım kullanmaya göre daha avantajlı olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **D.P.T.**, 2001. 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Metal Madenler Alt Komisyonu Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu, Ankara.
- [2] **International Conference on Tungsten, Refractory Metals and Alloys**, 1998. Proceedings of the Fourth International Conference on Tungsten, Refractory Metals and Alloys, processing, properties & applications, edited by Animesh Bose, Robert J. Dowding, Princeton, New Jersey, Metal Powder Industries Federation.
- [3] **Tozar, E.**, 1994. Uludağ düşük tenörlü şelit konsantrelerinin soda-otoklav yöntemi ile değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Gül, S.**, 1996. Asidik Çözeltilerden saf volframoksit üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Lassner, E. and Schubert, W.D.**, 1999. Tungsten. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [6] **Gürmen, S.**, 1998. Şelat yapıcı katkılı asidik liç yoluyla şelit konsantrelerinden volfram tozu üretimi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Karayazgan, N.**, 2005. W - C - Co esaslı kesici takım uçlarının elektrolitik geri kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Şirin, B.**, 1993. Düşük tenörlü şelit konsantrelerinden tungsten metal tozu üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Li, K.C., and Wang, C.Y.**, 1956. Tungsten, American Chemical Society, Monograph No: 94, 3rd Edition, Reinhold Publishing Corp, New York, Chapman & Hall Ltd., London.
- [10] **Habashi, F.**, 1985. Principles of Extractive Metallurgy Volume III Pyrometallurgy, Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- [11] **Dennis, N.H.**, Çeviren: H. E. Tulgar, 1974. Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi, Kısım II, İ.T.Ü. Matbaası, Gümüşsuyu.

- [12] **Smithells, Colin J.**, 1952. Tungsten. A treatise on its metallurgy, properties and applications, Chapman & Hall Ltd., London.
- [13] **Edwards, G.J., and Pearce, P.R.**, 1978. A comparison of AC and DC electrochemical etching techniques for the fabrication of tungsten whiskers, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol: 11, Great Britain.
- [14] **Whitney, W.R.**, 1911. Metal-working, *United States Patent*, No: 1008762 dated 14.11.1911.
- [15] **Coolidge, W.D.**, 1913. Tungsten and method of making the same for use as filaments of incandescent electric lamps and for other purposes, *United States Patent*, No: 1082933 dated 30.12.1913.
- [16] **Pacz, A.**, 1922. Metal and its manufacture, *United States Patent*, No: 1410499 dated 21.3.1922.
- [17] **The General Electric Company Ltd.**, 1926. Process for the manufacture of very fine tungsten wires, in particular for electric incandescent lamps, *United Kingdom Patent*, No: 246406 dated 28.1.1926.
- [18] **Latawiec, A.A., and Lockwood, G.H.**, 1966. Method of electropolishing tungsten wire, *United States Patent*, No: 3287238 dated 22.12.1966.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğan Ahmet Işık KUNT, 1999 yılında Özel Doğuş Lisesi'nden mezun olup Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başlamıştır. 2004 yılında lisans öğrenimini tamamlayarak İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Anabilimdalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.