



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEKTROMETALURJİK YÖNTEMLE METALİK BAKIR
VE BAKIR-KALAY ALAŞIM TOZLARININ ÜRETİMİ VE
ÜRETİM KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

**Metalurji ve Malzeme Müh. Gizem GÜZEY
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Doç. Dr. Gökhan ORHAN**

Haziran, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEKTROMETALURJİK YÖNTEMLE METALİK BAKIR
VE BAKIR-KALAY ALAŞIM TOZLARININ ÜRETİMİ VE
ÜRETİM KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

**Metalurji ve Malzeme Müh. Gizem GÜZEY
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Doç. Dr. Gökhan ORHAN**

Haziran, 2009

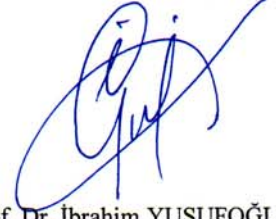
İSTANBUL

Bu çalışma 03/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Gökhan ORHAN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Suat YILMAZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İ. Servet TİMUR
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 2144 numaralı tez projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans yapmam konusunda beni yüreklendiren, lisans ve yüksek lisans eğitimim sırasında her zaman desteğini aldığım, hem deneysel çalışmalarında hem de yazım aşamasında değerli bilgi ve yorumları ile tezime olan katkılarından dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Gökhan ORHAN'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Gerçekleştirilen deneylere ait ICP ve SEM analizleri için Yrd. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde katkılarından dolayı başta Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU olmak üzere tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmamın uygulama kısmını 2144 nolu proje kapsamında destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Her konuda yanımda olup beni destekleyen ve tez çalışmam sırasında desteklerini benden esirgemeyen başta annem Oya AR GÜZEY ve babam Ali GÜZEY olmak üzere tüm aileme, arkadaşlarıma ve Serdar GEZGİN'e çok teşekkür ederim.

Haziran, 2009

Gizem GÜZEY

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET.....	X
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. BAKIR VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	3
2.2. BAKIR ALAŞIMLARI.....	5
2.2.1. Bakır-Kalay (Bronz) Alaşımları	6
2.3. METAL VE ALAŞIM TOZU ÜRETİM YÖNTEMLERİ	8
2.3.1. Mekanik Toz Üretim Yöntemleri	8
2.3.2. Kimyasal Toz Üretim Yöntemleri	9
2.3.3 Atomizasyon ile Toz Üretim Yöntemleri	9
2.3.4. Buharlaştırma Teknikleri.....	11
2.3.5. Elektrokimyasal Üretim Yöntemi.....	11
2.4. ELEKTROLİZDE TEMEL KAVRAMLAR	12
2.4.1 Faraday Kanunu ve Akım Verimi.....	12
2.4.2 Elektrolizde Madde Transferi.....	14
2.4.3. Limit Akım Kavramı	16
2.4.3.1. Akım Yoğunluğu/Limit Akım-Katodik Ürün Formu İlişkisi	17
2.4.3.2. İyon Konsantrasyonunun Limit Akıma Etkisi.....	21
2.4.3.3. Difüzyon Katsayısının Limit Akıma Etkisi	21

2.4.3.4. Difüzyon Tabakası Kalınlığının Limit Akım Yoğunluğuna Etkisi	21
2.4.4. Hidrojen Deşarjı ve Tafel Bağıntısı	22
2.5. TOZ KARAKTERİZASYONU	23
2.5.1. Partikül Boyutu ve Şekli	24
2.5.2. Spesifik Yüzey Alanı	25
2.5.3. Görünür Yoğunluk	25
2.5.4. Akış Hızı	26
2.6. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	26
2.6.1. Bakır Tozu Üretimi	26
2.6.2. Cu-Sn Alaşım Tozu Üretimi	30
2.7. DENEY TASARIM YÖNTEMİ	33
2.7.1. Tam Faktoriyel Tasarım	34
2.7.2. Yanıt Yüzey Yöntemi	35
3. Malzeme ve Yöntem	39
3.1. BAKIR TOZU ÜRETİM DENEYLERİ	39
3.2. BAKIR-KALAY ALAŞIM TOZU ÜRETİM DENEYLERİ	40
3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ANALİZ TEKNİKLERİ	41
3.3.1. Kimyasal Analiz	41
3.3.1.1. Bakır Analizi	42
3.3.1.2. Asit Analizi	42
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi	42
4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ	43
4.1. ELEKTROKİMYASAL BAKIR TOZU ÜRETİMİ DENEY SONUÇLARI	43
4.1.1. Akım Yoğunluğu ve Elektrolit Bileşiminin Etkisi	43
4.1.2. Sıcaklığın Etkisi	54
4.2. ELEKTROKİMYASAL BAKIR-KALAY (BRONZ) TOZU ÜRETİMİ DENEY SONUÇLARI	58
4.2.1. Çalışma Şartlarının Akım Verimine Etkisi	58
4.2.1.1. Akım Verimine Cu/Sn Mol Oranı ve Akım Yoğunluğunun Etkisi	59
4.2.1.2. Akım Verimine Cu/Sn Mol Oranı ve Sıcaklığın Etkisi	60
4.2.1.3. Akım Verimine Cu/Sn Mol Oranı ve Karıştırma Hızının Etkisi	61

4.2.1.4. Akım Verimine Akım Yoğunluğu ve Sıcaklığın Etkisi.....	62
4.2.1.5. Akım Verimine Akım Yoğunluğu ve Karıştırma Hızının Etkisi	63
4.2.1.6. Akım Verimine Sıcaklık ve Karıştırma Hızının Etkisi	64
4.2.2. Çalışma Şartlarının Alaşım Bileşimine Etkisi	64
4.2.2.1. Alaşım Bileşimine Cu/Sn Mol Oranı ve Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	65
4.2.2.2. Alaşım Bileşimine Cu/Sn Mol Oranı ve Sıcaklığın Etkisi	66
4.2.2.3. Alaşım Bileşimine Cu/Sn Mol Oranı ve Karıştırma Hızının Etkisi.....	67
4.2.2.4. Alaşım Bileşimine Akım Yoğunluğu ve Sıcaklığın Etkisi.....	68
4.2.2.5. Alaşım Bileşimine Akım Yoğunluğu ve Karıştırma Hızının Etkisi	69
4.2.2.6. Alaşım Bileşimine Sıcaklık ve Karıştırma Hızının Etkisi	70
4.2.3. Çalışma Şartlarının Görünür Yoğunluğa Etkisi.....	70
4.2.3.1. Görünür Yoğunluğa Cu/Sn Mol Oranı ve Akım Yoğunluğunun Etkisi .	71
4.2.3.2. Görünür Yoğunluğa Cu/Sn Mol Oranı ve Sıcaklığın Etkisi.....	72
4.2.3.3. Görünür Yoğunluğa Cu/Sn Mol Oranı ve Karıştırma Hızının Etkisi....	73
4.2.3.4. Görünür Yoğunluğa Akım Yoğunluğu ve Sıcaklığın Etkisi	74
4.2.3.5. Görünür Yoğunluğa Akım Yoğunluğu ve Karıştırma Hızının Etkisi.....	74
4.2.3.6. Görünür Yoğunluğa Sıcaklık ve Karıştırma Hızının Etkisi.....	75
4.2.4. Elde Edilen Tozların SEM Analizleri.....	77
4.2.4.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi	77
4.2.4.2. Karıştırma Hızının Etkisi	80
4.2.4.3. Sıcaklığın Etkisi.....	81
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	83
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	92

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Bakıra ilave edilen alaşım elementlerinin etkileri.....	5
Şekil 2.2	: Cu-Sn denge diyagramı.....	6
Şekil 2.3	: Gaz atomizasyon ve su atomizasyon yöntemlerinin şematik gösterimi	11
Şekil 2.4	: Elektrokristalizasyonda gerçekleşen kademeler	15
Şekil 2.5	: İyon tabakası içerisinde iyon konsantrasyon değişimi.....	15
Şekil 2.6	: Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisi değişimi	17
Şekil 2.7	: Akım yoğunluğu ve katot potansiyeline bağlı olarak değişen katodik ürün formu	18
Şekil 2.8	: $i/c_{Me^{z+}}$ ve engelleme yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak polikristalin elektrobirlikmelerin farklı olası tiplerinin detaylı şeması.....	19
Şekil 2.9	: Toz metalurjisi kapsamındaki toz bileşenleri.....	24
Şekil 2.10	: İki faktör ile merkezi kompozit tasarım oluşturulması	38
Şekil 3.1	: Metalik bakır tozu üretiminde kullanılan elektroliz hücresi (a) ve sıyrıcılara ait detay (b).....	39
Şekil 3.2	: Elektrokimyasal Cu-Sn tozu üretimi deney seti.....	40
Şekil 4.1	: 150 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x 2000, b) x 5000 ve c) x10000 büyütme [7.5 g Cu ²⁺ /l, 10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	44
Şekil 4.2	: 200 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x 2000, b) x 10.000 büyütme [7.5 g Cu ²⁺ /l, 10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	44
Şekil 4.3	: 10 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonda ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri x 750, a) 150 mA/cm ² , b) 210 mA/cm ² [10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	45
Şekil 4.4	: 10 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonda ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri x 2000, a) 150 mA/cm ² , b) 200 mA/cm ² , c) 210 mA/cm ² [10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	46
Şekil 4.5	: 10 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonda ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri x 5000, a) 150 mA/cm ² , b) 200 mA/cm ² , [10 dak ⁻¹ , 30±0.5°C].....	46
Şekil 4.6	: 20 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonundaki çözeltiden iki farklı akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) ve b) 150 mA/cm ² , c) ve d) 200 mA/cm ² a) ve c) x 750, b) ve d) x 2000 [10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	48
Şekil 4.7	: 150 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x 750, b) 2000 c) x 5000 büyütme [30 g Cu ²⁺ /l, 10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	48-49
Şekil 4.8	: 200 mA/cm ² akım yoğunluğunda ve 30 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüsü x 2000 büyütme [10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	49

Şekil 4.9	: 200 mA/cm ² akım yoğunluğunda ve 40 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x 350, b) x 500 c) x 1000, d) x 2000 [10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].....	50
Şekil 4.10	: Akım veriminin akım yoğunluğu ve bakır iyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi [10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].....	53
Şekil 4.11	: Farklı sıcaklıklarda 150 mA/cm ² akım yoğunluğu ve 7.5 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) 45°C b) 60°C [10 dak ⁻¹].....	54
Şekil 4.12	: Farklı sıcaklıklarda 150 mA/cm ² akım yoğunluğu ve 10 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) 45°C b) 60°C [10 dak ⁻¹].....	55
Şekil 4.13	: 150 mA/cm ² akım yoğunluğu ve 10 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri [10 dak ⁻¹ , 60±0.5 °C].	55
Şekil 4.14	: 200 mA/cm ² akım yoğunluğu ve 10 g Cu ²⁺ /l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x750, b) x2000 ve c) x5000 [10 dak ⁻¹ , 60±0.5 °C].....	56
Şekil 4.15	: Akım veriminin konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı değişimi [150 mA/cm ² 10 dak ⁻¹].....	57
Şekil 4.16	: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği	59
Şekil 4.17	: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği	60
Şekil 4.18	: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği	61
Şekil 4.19	: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği.....	62
Şekil 4.20	: Akım yoğunluğunu ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği	63
Şekil 4.21	: Karıştırma hızı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği.....	64
Şekil 4.22	: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak alaşımın bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği.....	65
Şekil 4.23	: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşımın bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği	66
Şekil 4.24	: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak alaşımın bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği.....	67
Şekil 4.25	: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşımın bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği.....	68
Şekil 4.26	: Akım yoğunluğu ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak alaşımın bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği.....	69
Şekil 4.27	: Sıcaklık ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak alaşımın bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği.....	70
Şekil 4.28	: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği	71
Şekil 4.29	: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği.....	72
Şekil 4.30	: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği	73

Şekil 4.31	: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği.....	74
Şekil 4.32	: Akım yoğunluğu ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği.....	75
Şekil 4.33	: Sıcaklık ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği.....	75
Şekil 4.34	: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Cu-Sn tozlarına ait SEM görüntüleri a) ve b) 50 mA/cm ² , c) ve d) 100 mA/cm ² , e) ve f) 150 mA/cm ² [Cu/Sn mol oranı 5, 40±0.5 °C ve 200 dak ⁻¹].	78
Şekil 4.35	: Farklı akım yoğunluklarında 75 mA/cm ² (a) ve (b) ile 125 mA/cm ² (c) ve (d) akım yoğunluklarında elde edilen Cu-Sn tozlarına ait SEM görüntüleri [Cu/Sn mol oranı 6.5, 45±0.5 °C, 300 dak ⁻¹].	79
Şekil 4.36	: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen Cu-Sn tozlarına ait SEM görüntüleri a) ve b) karıştırmasız ortam, c) ve d) 400 dak ⁻¹ [Cu/Sn mol oranı 5, 100 mA/cm ² ve 40±0.5 °C]	80
Şekil 4.37	: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Cu-Sn tozlarına ait SEM görüntüleri a) ve b) 30 °C’de, c) ve d) 50 °C, [Cu/Sn mol oranı 5, 100 mA/cm ² ve 200 dak ⁻¹]	82

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
Tablo 2.2	: Bakır tozlarının üretim yöntemleri ve özellikleri.....	4
Tablo 2.3	: Bakır iyon konsantrasyonuna bağlı difüzyon limit akım değerlerinin değişimi (120 g/l serbest H ₂ SO ₄ içeren elektrolit)	21
Tablo 2.4	: Elektrot/elektrolit sistemlerinde difüzyon tabakası ve limit akım değerleri.....	22
Tablo 2.5	: Partikül şekli ve isimlendirilmesi.....	25
Tablo 2.6	: Değişen faktör sayısına bağlı olarak 2 seviyeli tam faktöriyel tasarım ve gerçekleştirilmesi gereken deney sayıları.....	34
Tablo 2.7	: Faktör sayısının bir fonksiyonu olarak α 'nın tipik değerleri.....	38
Tablo 3.1	: İncelenen parametreler ve seviyeleri.....	41
Tablo 4.1	: Görünür yoğunluk değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimi [10 g Cu ²⁺ /l, 10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	47
Tablo 4.2	: Görünür yoğunluk değerlerinin bakır iyon konsantrasyonu ile değişimi [10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	50
Tablo 4.3	: Farklı bakır iyon konsantrasyonlarında ve 150 ile 200 mA/cm ² akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylere ait akım verimi değerleri [%] [10 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C]	53
Tablo 4.4	: Yanıt yüzey analizinde 2 ⁴ 'e göre deney tasarımı ve elde edilen sonuçlar	77

SEMBOL LİSTESİ

A	: Katotta toplanan metalin atom ağırlığı
c₀	: Çözelti bulk konsantrasyonu
c_i	: Faz sınırındaki konsantrasyon
D	: Difüzyon katsayısı
F	: Faraday sabiti
H₀	: Etki anlamlı olmayan Null hipotezi
H₁	: Etki anlamlı Null hipotezi
I	: Elektroliz akımı
i	: Akım yoğunluğu
i₀	: Değişim akım yoğunluğu
i_L	: Limit akım yoğunluğu
k	: Faktör sayısı
K_B	: Boltzmann sabiti
l	: Seviye sayısı
Me	: Metal
m	: Teorik olarak elektroliz süresince katotta toplanan metal miktarı
N	: Birim zamanda deşarj olan metal katyonlarının mol sayısı
N_{c,2}, N_{c,3}	: İki ve üç boyutlu çekirdeklenme
T	: Sıcaklık (°C)
t	: Elektroliz işlem süresi
y	: Yanıt
z	: Valans sayısı
q	: İyon çapı
x_k	: Kodlu kontrol edilebilir girdi değişkenleri (k = 1,2,3,4,...)
X_{Cu}, X_{Sn}	: Alaşımı oluşturan Cu ve Sn'in alaşımdaki % miktarı
Δm	: Toplanan alaşım miktarı
α	: Şarj transfer katsayısı
β₀	: X _n = 0 olduğu zaman yanıt yüzeyinin alacağı değer
β_n	: Ana etkinin ve veya etkileşiminin katsayıları (n = 1,2,...)
δ_N	: Nernst tabakası kalınlığı
ε	: İstatistiksel hata
ε_{Cu}, ε_{Sn}	: Cu ve Sn için elektrokimyasal ekivalent değer
η	: Akım verimi
v	: Kinematik viskozite
ξ_k	: Ölçümün doğal birimlerinde girdi değişkenleri (k = 1,2,3,4,...)

ÖZET

ELEKTROMETALURJİK YÖNTEMLE METALİK BAKIR VE BAKIR-KALAY ALAŞIM TOZLARININ ÜRETİMİ VE ÜRETİM KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

Bakır ve bakır-kalay alaşım tozları yüksek elektriksel ve termal iletkenlik başta olmak üzere iyi korozyon dayanımı, iyi ham mukavemet, kolay şekillendirilebilirlik özellik göstermeleri nedeniyle endüstrinin pek çok alanında kullanılmaktadır.

Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinde; üretim parametreleri ve parametrelerin akım verimi, görünür yoğunluk ve toz morfolojisine etkileri araştırılmıştır. Tüm deneylerde H_2SO_4 konsantrasyonu 150 ± 10 g/l ve sıyırıcı hızı sabit olmak üzere incelenen parametreler ve seviyeleri aşağıda verilmektedir.

- Bakır iyon konsantrasyonu: 7.5, 10, 20, 30 ve 40g/l
- Akım yoğunluğu: 100, 125, 130, 140, 150, 160, 175, 200 ve 210 mA/cm²
- Sıcaklık: 30, 45 ve 60°C

Modifiye edilmiş düşey elektrotlu hücrede gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bakır tozlarının akım verimleri, çalışma koşullarına bağlı olarak, % 31.72–100 aralığında, spesifik enerji tüketimleri ise 1.73–6.86 kWh/kg Cu aralığında elde edilmiştir.

Elektrolitik bakır-kalay alaşım tozu üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonuna yönelik gerçekleştirilen deneylerde çalışma şartlarının, akım verimi, alaşım bileşimi, görünür yoğunluk ve alaşım tozunun morfolojisi üzerine etkileri yanıt yüzey yöntemi (YYY) deneysel tasarım yöntemine göre incelenmiştir. Deneylerde tripolifosfat konsantrasyonu 0.55 mol/l ve toplam metal iyon konsantrasyonu 0.14 mol/l olmak üzere sabit iken; incelenen parametreler ve seviyeleri aşağıda verilmektedir.

- Cu/Sn mol oranı: 2, 3.5, 5, 6.5 ve 8
- Akım yoğunluğu: 50, 75, 100, 125 ve 150 mA/cm²
- Sıcaklık: 30, 35, 40, 45 ve 50 °C
- Karıştırma hızı: 0, 100, 200, 300 ve 400 dak⁻¹

Elde edilen elektrolitik Cu-Sn alaşım tozlarının akım verimleri, çalışma şartlarına bağlı olarak % 58.96–99 aralığında, spesifik enerji tüketimleri ise 2.54–7.05 kWh/kg alaşım aralığında değişmektedir. Endüstriyel anlamı olan farklı bileşimdeki bakır-kalay alaşım tozları değişik çalışma şartlarında elektroliz yöntemi ile elde edilebilmiştir.

SUMMARY

ELECTROMETALLURGICAL PRODUCTION OF METALLIC COPPER AND COPPER-TIN ALLOY POWDERS, AND OPTIMIZATION OF THEIR PRODUCTION CONDITIONS

Copper and copper-tin alloy powders are widely used in many areas in industry; primarily for their high electrical and thermal conductivity, and also for their good corrosion resistance, good green strength and high formability properties.

In electrolytic copper powder production experiments, production parameters and their effect on current efficiency, apparent density and powder morphology are investigated. In all experiments, concentration of H_2SO_4 is 150 ± 10 g/l and speed of stripping blades are constant and investigated parameters and levels of these parameters are listed below.

- Concentration of copper ion: 7.5, 10, 20, 30 and 40g/l
- Current density: 100, 125, 130, 140, 150, 160, 175, 200 and 210 mA/cm^2
- Temperature: 30, 45 and 60°C

Copper powders were synthesized using a modified vertical electrode cell, which has a current efficiency in range of 31.72-100 % and specific energy consumption values of 1.73 to 6.86 $\text{kWh/kg}_{\text{Cu}}$ depending on the experimental conditions.

In experiments of electrolytic copper-tin alloy powder production and optimization of production conditions, the effects of working parameters on current efficiency, alloy composition, apparent density and morphology of alloy powders are investigated via Response Surface Methodology (RSM) based on the method of experimental design. Having tripolyphosphate and total metal ion concentration constant at 0.55 mole/l and 0,14 mole/l respectively, investigated parameters and levels are given below.

- Cu/Sn mole ratio: 2, 3.5, 5, 6.5 and 8
- Current Density: 50, 75, 100, 125 and 150 mA/cm^2
- Temperature: 30, 35, 40, 45 and 50 °C
- Stirring speed: 0, 100, 200, 300 and 400 rpm

The current efficiencies of produced electrolytic Cu-Sn alloy powders range from 58.96 to 99 %, corresponding to specific energy consumption range of 2.54-7.05 $\text{kWh/kg}_{\text{alloy}}$ depending on the experiment conditions. By means of industrial usage, different compositions of copper-tin alloy powders are obtained at different working conditions with electrolysis method.

1. GİRİŞ

Toz metalurjisinin çalışma alanı; çeşitli metal veya alaşım tozu üretimi, üretilen tozların karakterizasyonu ve şekillendirilmesi olarak sınıflandırılabilir. Yüksek hassasiyet ve düşük boyut toleransı ile parça üretimine olanak veriyor olması, yöntemi diğer üretim süreçleri içerisinde ayrıcalıklı bir yere getirmiştir [1]. Endüstriyel olarak ilk kez 1800'lü yıllarda madeni para üretiminde kullanılan toz metalurjisi yöntemi, yıllar içerisinde sanayinin birçok alanında artan bir hızla kullanılarak günümüze ulaşmıştır [2].

Bakır ve bakır alaşım tozlarının yüksek termal ve elektriksel iletkenlik başta olmak üzere iyi korozyon dayanımı, iyi ham mukavemet, kolay şekillendirilebilme özellikleri nedeniyle endüstriyel kullanımları oldukça yaygındır. Hacimsel miktar olarak bakır ve alaşımlarının toz metalurjisi yöntemiyle üretimi, demir esaslı toz metalurjisi uygulamalarını takip eder. Bakır tozlarının ilk temel toz metalurjisi uygulamasının 1920'lerin ortalarına dayanan ve % 70 Cu içeren bronz esaslı kendinden yağlamalı yataklar olduğu bilinmektedir. Günümüzde yüksek elektrik iletkenliği istenen parçaların yapımının yanı sıra önemli kullanım alanları; filtreler, yapısal parçalar, sürtünme malzemeleri, alaşımlama için demir tozuna ilaveler, katalizörler, boyalar ve pigmentlerdir [3].

Metal ve/veya alaşım tozu üretiminde temelde; mekanik, kimyasal, atomizasyon, buharlaştırma ve elektrokimyasal metot olmak üzere beş ayrı yöntemle dayalı çok sayıda teknik ve yöntem mevcuttur. Alaşım tozlarının üretiminde kullanılan hakim teknoloji ise atomizasyondur [2]. Atomizasyon prosesine göre bronz tozu üretimi; ergitme, atomizasyon, eleme ve harmanlama kademelerini içerir. Bronz tozları günümüzde endüstriyel olarak hava veya su atomizasyonu ile üretilmektedir. Sık kullanılan ön alaşımlı toz bileşimlerinde Cu/Sn oranları 90/10 ve 85/15'tir [3].

Bu çalışmada toz metal ve alaşım üretiminde kullanılan yöntem elektrolizdir. Elektroliz yönteminde; elektrolit sıcaklığı, bileşimi ve uygulama akım yoğunluğu gibi elektroliz parametreleri ile sistemin hidrodinamik şartları gibi hücre dizayn kriterleri kontrol altına alınarak katotta toz formunda metal veya alaşım eldesi mümkün olabilmektedir. Düşük yatırım ve işletim maliyeti, kapalı devre çalışabilecek çevre dostu bir üretim yöntemi olması, yüksek safiyette, düşük oksijen içeriğine ve iyi ham mukavemete sahip toz üretimine olanak vermesi elektrokimyasal yöntemin diğer toz üretim yöntemlerine göre avantajlarıdır. Bunların yanı sıra elektrolitik yöntem, üretilen nihai alaşımların bileşiminin geniş bir aralıkta olmasına izin vermektedir [4].

Bu çalışmada; elektrokimyasal yöntemle, sülfatlı çözeltilerden metalik bakır tozu üretimi ve tripolifosfat esaslı çözeltilerden Cu-Sn alaşım tozu üretimi amaçlanmıştır.

Tez çalışmasının birinci adımında, toz üretim amacına göre modifiye edilmiş düşey elektrotlu elektroliz hücresi kullanılmış ve gerçekleştirilen tekrarlı / sistematik deneyler ile elektrolitik bakır tozu üretilmiştir. Akım yoğunluğu, elektrolit bileşimi ve sıcaklığı gibi elektroliz şartlarının akım verimi, tozun görünür yoğunluğu ve morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci adımında ise, elektrolit bileşimi, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı ve karıştırma hızı olmak üzere dört parametrenin beş ayrı seviyede akım verimi, alaşım tozu bileşimi, görünür yoğunluğu ve toz morfolojisi üzerine etkileri deney tasarım yöntemi olarak yanıt yüzey analizi kullanılarak araştırılmıştır. Bu yöntemin kullanılmasıyla gerçekleştirilen deneylerin sonunda alaşım bileşimini, akım verimini ve elde edilen tozun görünür yoğunluğunu deney şartlarına göre modelleyen üç farklı matematiksel bağıntı türetilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BAKIR VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Bakır; kırmızımsı renkli, yüksek elektrik iletkenliğine sahip, kolay şekillendirilebilen, kullanım alanı çok geniş, periyodik tabloda 11. grup 4. periyotta bulunan ve atom numarası 29 olan bir geçiş metalidir [5]. Tarihte insanlık tarafından ilk kullanılan metal olan bakır, kullanım sıklığı açısından da demirden sonra gelen ikinci metaldir. Tarih öncesi dönemde bulunmuştur ve yaklaşık M.Ö. 4000'den, hatta daha önceden başlayarak kullanıldığı düşünülmektedir [6]. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile bakır atomunun özellikleri Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1: Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri [7, 8, 9]

Simgesi	Cu
Atom numarası	29
Element Serisi	Geçiş Metalleri
Grup, periyot, blok	11, 4, d
Atom Ağırlığı	63,546 g/mol
Elektron Dizilimi	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Enerji Seviyesi Başına Elektronlar	2, 8, 18, 1
Yoğunluk	8.96 g/cm ³
Ergime / Kaynama Noktası	1084.62 / 2562 °C
Ergime/ Buharlaştırma Isısı	13.26 / 300.4 kJ/mol
Isı Kapasitesi	24.440 (25 °C) J/(mol·K)
Kristal Yapısı	Yüzey Merkezli Kübik
Atom Yarıçapı	1.35 Å
İyonik Yarıçapı	Cu ¹⁺ 0.77 Å ve Cu ²⁺ 0.73 Å
İyonizasyon Enerjisi	Birinci 745.5 kJ·mol ⁻¹ İkinci 1957.9 kJ·mol ⁻¹
Elektrik Direnci	16.78 nΩ·m (20°C'de)
Isıl İletkenlik	401 W/(m·K)
Elektriksel İletkenlik	58 MS/m

Bakır ve bakır alaşımları, çok iyi elektriksel ve termal iletkenlikleri, korozyon dayanımları, üretim kolaylıkları, iyi mukavemet ve yorulma direnci gibi özelliklerinden dolayı günümüzde ticari metallerin en büyük gruplarından birini oluşturmaktadır [3].

Saf bakır çoğunlukla; kablo ve tel olarak elektrik enerjisi iletim hatlarında, elektrik kontaklarında, jeneratör, transformatör, radyatör yapımında kullanılmaktadır. Metalurjide ise saf bakır, yüksek fırın tüyerlerinde, ark-indüksiyon ocaklarında elektrot tutucu ve kollarında, güç kaynaklarının yapımında olmak üzere farklı kullanım alanlarına sahiptir [6]. Korozyon dirençleri nedeniyle bakır, pirinç, bazı bronzlar ve bakır nikel alaşımları; boru, vana gibi tesisat parçalarında, su veya farklı çözeltilerin iletiminde kullanılır. Yine benzer şekilde bakır ve alaşımlarının; otomobil radyatörleri, ısı değiştiriciler, ev ısıtma sistemleri, güneş enerjisini absorblayan paneller gibi yüksek ısı iletkenliği gerektiren diğer uygulamaları da bulunmaktadır [3].

Kullanılan toz hacmi olarak bakır ve bakır alaşım tozları, demir ve çelik tozlarının hemen ardından gelir. Bakır ve bakır alaşım tozlarının çoğu kendinden yağlamalı yataklar için kullanılırken, diğer önemli uygulamaları yapısal parçalar, elektrik parçaları, sürtünme malzemeleri, filtreler, alaşımlama için demir tozuna ilaveler, katalizörler, boyalar ve pigmentlerdir [3].

Ticari olarak kullanılan bakır tozları % 99'dan yüksek saflıktadır. Bu saflıkta bakır tozu üretmek için dört ana yöntem vardır. Bunlar; atomizasyon, oksit redüksiyon, hidrometalurjik ve elektrokimyasal toz üretim yöntemleridir. Bu yöntemler içinden atomizasyon ve oksit redüksiyon büyük ölçekli endüstriyel uygulamalara sahiptir. Tablo 2.2'de bu dört yöntem ile üretilen bakır tozlarının özellikleri karşılaştırılmıştır. Her bir yöntem ile farklı partikül şekli ve yüzey alanına sahip tozlar elde edilmektedir [3].

Tablo 2.2: Bakır tozlarının üretim yöntemleri ve özellikleri [3].

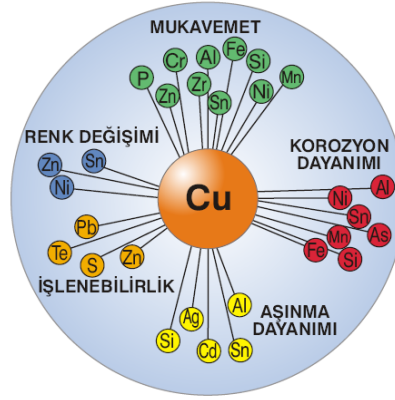
Toz Tipi	% Bileşim		Partikül Şekli	Yüzey Alanı
	Bakır	Oksijen		
Su Atomizasyonu	99.3–99.7	0.1–0.3	Düzensiz-küresel	Düşük
Oksit Redüksiyonu	99.3–99.6	0.2–0.6	Düzensiz-poroz	Orta
Hidrometalurjik	97–99.5	0.2–0.8	Düzensiz-aglomere	Çok yüksek
Elektrokimyasal	99.1–99.8	0.1–0.8	Dendritik	Orta-yüksek

Aynı bileşime sahip dökme ve dövme bakır alaşımları ile katı hal teorik yoğunluğuna yakın yoğunluklara sahip toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiş bakır alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri benzerdir. Toz metalurjisi yöntemi ile hem kendinden

yağlamalı yataklar ve filtrelerde olduğu gibi düşük yoğunluğa sahip bakır parçalar, hem de elektrik parçalarında olduğu gibi teorik yoğunluğa yakın yüksek yoğunluğa sahip bakır parçaların üretimi mümkündür. Ürünlerin fiziksel ve mekanik özellikleri, yoğunluklarına bağlı olarak değişmektedir [3].

2.2. BAKIR ALAŞIMLARI

Bakır içeren alaşımlar demir dışı metaller grubuna dâhildir. Saf bakır, alüminyum, arsen, berilyum, kadmiyum, krom, kobalt, demir, kurşun, mangan, nikel, silisyum, gümüş, tellür, kalay, çinko ve zirkonyum gibi pek çok metal ile alaşım yapabilir. Alaşım elementlerinin saf bakıra olan etkileri Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir [6].

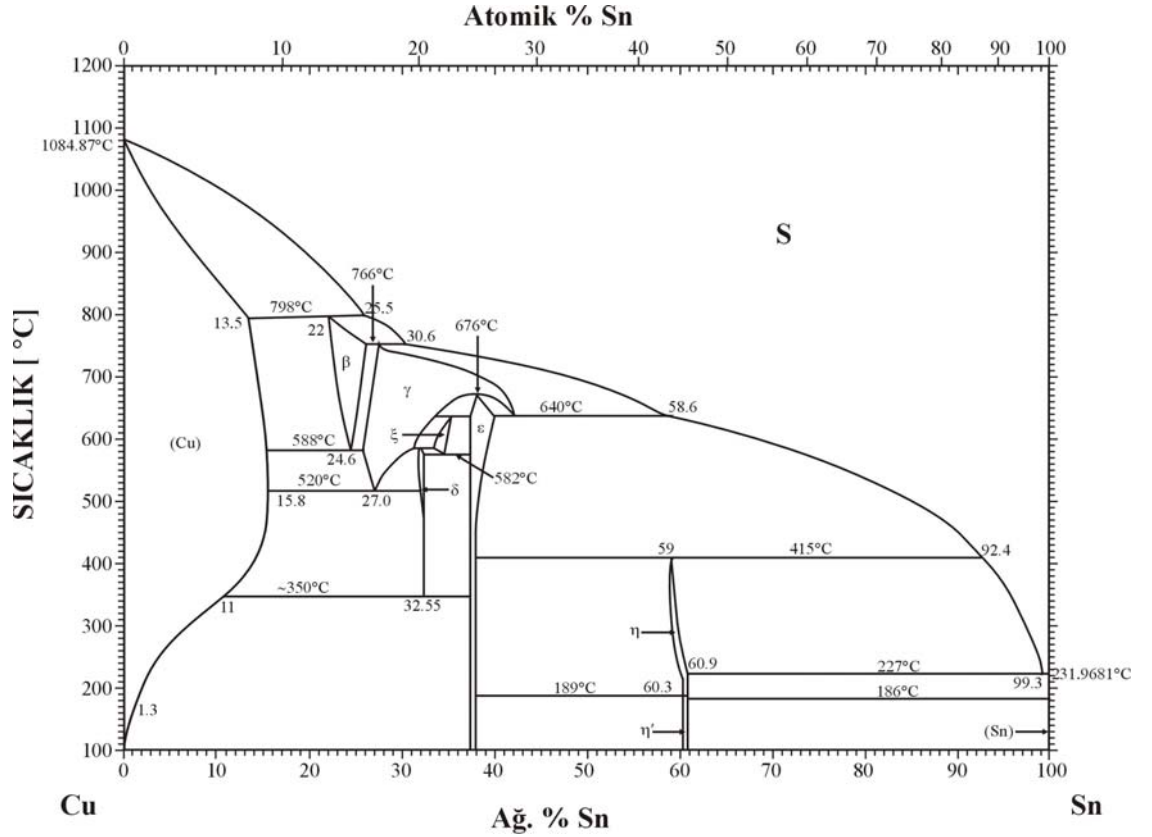


Şekil 2.1: Bakıra ilave edilen alaşım elementlerinin etkileri [6].

Bakır ve bakır alaşımları endüstriyel anlamda altı temel grupta incelenir. Bunlar; metalik bakır, düşük bakır içerikli alaşımlar, pirinç, bronz, bakır-nikel alaşımları ve nikel gümüşleridir. İlk grubu ticari saf bakır oluşturur; genellikle yumuşak ve sünektir, toplamda % 0.7’den daha az empürite içerir. Düşük bakır içerikli bakır alaşımları; berilyum, kadmiyum, krom veya demir gibi her biri % 8’den daha az katı çözünürlüğe sahip çeşitli alaşım elementlerini içerir. Bu elementler bakırın bir veya birden çok temel özelliğini iyileştirir. Geriye kalan grupların her biri beş ana alaşım elementinden birini içermektedir. Alaşım elementi olarak pirinçler çinko, bronzlar kalay, alüminyum bronzları alüminyum, silisyum bronzları silisyum ve bakır-nikel alaşımları ile nikel gümüşleri nikel içermektedir [3].

2.2.1. Bakır-Kalay (Bronz) Alaşımları

Genel olarak bakırın çinko içermeyen diğer alaşımlarına bronz adı verilmekle birlikte, esas olarak bronz; bakır-kalay alaşımıdır [6]. Bakır-kalay bronzu M.Ö. 3000'li yıllardan beri kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanımı ise M.Ö. 1000 yıllarında başlar ve bu devirde bronz; silah, bıçak, makas ve çekiç gibi alet yapımında, bunların yanı sıra sanat eserlerinde ve süslemelerde kullanılmıştır [10].



Şekil 2.2: Cu-Sn denge diyagramı [11]

Kalay miktarları belirli sınırlar içerisinde olan bakır-kalay alaşımları endüstriyel açıdan en önemli bronzları oluşturmaktadır. % 15'e kadar Sn içeren bakırca zengin alaşımlar genel olarak bronz olarak bilinir. Faz diyagramında, 350 °C'nin altında sistem, iki katı eriyik tarafından ayrılmış kalayca zengin bir faza ve bakırca zengin bir faza sahiptir. Alfa fazı % 0–15.8 aralığında Sn içerirken; ε fazı % 60.5 - 62.3 Cu, % 27.7- 39.5 Sn içermektedir [11, 12].

Bakır veya bakır alaşımı içeren parçaların toz metalurjisi yöntemiyle üretimi; toz üretimi, gerekli ilavelerin toz ile harmanlanması, tozların preslenmesi ve sinterlenmesi aşamalarını içerir. Toz metalurjisi yöntemlerinde alaşım tozu üretimi genel olarak ön

harmanlanmış toz ve ön alaşımlanmış toz şeklinde ifade edilen iki yolla yapılmaktadır [3].

Ön harmanlanmış tozlar, sinterleme sırasında istenen alaşımı oluşturacak şekilde alaşım bileşimindeki elementel tozların (örneğin Cu ve Sn), yağlayıcı veya yağlayıcı içermeksizin karıştırılması ile elde edilir. Ön harmanlama ile en çok üretilen toz metalurjisi bakır alaşımı kendinden yağlamalı yataklarda kullanılan kalay bronzudur. Bronzun tipik bileşimi % 90 Cu - %10 Sn'dir ve % 1.5'e kadar grafit içerebilir. Ön alaşımlanmış tozlar ise; alaşımı oluşturacak bileşenlerin ergitilmesi ve ergimiş alaşımın atomize edilmesi ile üretilir [3]. Toz metalurjisi uygulamalarında belirli bir bileşime sahip alaşım tozunun kullanılması, saf bileşenlerinin karışımının kullanılmasına göre daha homojen ve yüksek kalitede sinterlenmiş parçaların üretimini sağlar [13].

Kendinden yağlamalı yataklar, poroz toz metalurjisi parçaların 1920'lerin ortalarına dayanan en eski endüstriyel uygulamalarındandır. Toz metalurjisi endüstrisi tarafından üretilen hacmin en büyük kısmını bu grup oluşturur. Bir yatağın işlevi, hareketli bir parçayı mümkün olan en az sürtünme ile yönetmektir. Sinterlenmiş kendinden yağlamalı yataklar için bu, yatağın içerisinde bağlı porozitelerin yağ depolayıcı olarak kullanılmasıyla sağlanır. Grafit içeren veya içermeyen 90Cu-10Sn en çok kullanılan yatak malzemesidir ve ön harmanlama yöntemiyle üretilmektedir. Toz metalurjisi yataklar; fotokopi makineleri, çamaşır makineleri, kurutma makineleri, buzdolapları, fanlar, traktörler, çim biçme makineleri, matkaplar, tel kesiciler, elektrikli testereler ve otomobillerde klimalar, ısıtıcı, cam kaldırma, ön cam silecek, güç anteni, bagaj kapama ve koltuk ayarlama motorları olmak üzere çok geniş kullanım alanına sahiptir [3].

Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen filtrelerde en sık kullanılan tozlar; bronz, paslanmaz çelik, nikel ve nikel esaslı alaşımlar, titanyum ve alüminyumdur. Kalay bronzu diğer metallere göre esas olarak fiyat avantajına sahiptir ve en çok kullanılan toz metalurjisi filtre malzemesidir. Bronz filtreler genellikle ergitilmiş ön alaşımlı bronzun atomizasyonu ile üretilmiş küresel bronz tozlarının kokil sinterlenmesi ile üretilir. Bu tozlar tipik olarak % 90–92 Cu ve % 8–10 Sn içerir. Toz metalurjisi bronz filtreler; gazları, yağları, dondurucuları ve kimyasal çözeltileri filtre etmekte kullanılır. Uzay araçlarının akışkan sistemlerinde 1 µm kadar küçük partiküllerin ayrılması için de bronz

filtreler kullanılmaktadır. Bronz filtre malzemeleri tutuşabilir atmosferlerde çalışan elektrik donanımlarında alev durdurucu olarak da kullanıma sahiptir ve bronzun yüksek termal iletkenliği tutuşmayı engeller [3].

Yapısal uygulamalar için toz metalurjisi bronz parçalar, bronzun korozyon ve aşınma dayanımı nedeniyle tercih edilmektedir ve genellikle kendinden yağlamalı yatakların üretiminde kullanılabenzer yöntemlerle üretilir. Kullanılan tipik toz bileşimleri; % 87.5–90.5 Cu, % 9.5–10.5 Sn şeklindedir ve otomotiv debriyajlarında, fotokopi makinelerinde, dış motorlarda ve boya/sprey takımlarında kullanılır [3].

2.3. METAL VE ALAŞIM TOZU ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Toz metalurjisi, metal işleme teknolojileri arasında önemli farklılıklar gösteren bir üretim tekniğidir ve çok eskilerden beri bilinen ve uygulanan bir yöntemdir. Toz metalurjisini cazip kılan; ekonomik olarak, çok yüksek hassasiyette karmaşık şekilli, yüksek kalitede parça üretiminin mümkün olmasıdır. Toz metalurjisi ile parça üretimi; toz üretimi, presleme ve sinterleme aşamalarını içerir [1].

Toz metalurjisi ürünlerinin ana hammaddesi tozlardır [2]. Üretilmesi planlanan parçaların istenilen özelliklere ve mukavemet değerlerine sahip olabilmesi için belirli niteliklerde tozlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bir tozun hangi yöntemle üretildiğinin bilinmesi ilk olarak o tozun tane boyutu, boyut dağılımı ve şekli gibi fiziksel özellikleri ile kimyasal safiyeti ve empüriteleri hakkında fikir verir [14]. Bir malzemeyi toz formunda üretebilmek için seçilen yöntem; maliyet, uygulanabilirlik ve tozdan istenen nihai özellikler gibi faktörlere bağlıdır. Toz üretim yöntemlerini dayandıkları prensibe bağlı olarak temelde; mekanik, kimyasal, atomizasyon, buharlaştırma ve elektrokimyasal üretim yöntemleri olarak sınıflandırmak mümkündür. Bu yöntemlerin yanı sıra nano-ölçekli tozlar gibi özel malzemeler için özel üretim yöntemleri de mevcuttur [2].

2.3.1. Mekanik Toz Üretim Yöntemleri

Bu yöntemde malzeme mekanik olarak kırma, çarpma ve öğütme şeklinde parçalanarak toz haline getirilir. Bu amaçla kullanılan makineler; kırıcılar, kaba ve ince öğütücüler

olarak sınıflandırılabilir. Kırıcılar genellikle cevher hazırlamada kullanılırken, kaba ve ince öğütücüler ise birkaç mikrona kadar değişen boyutlarda toz hazırlamada kullanılır. Seramik malzemeler, metaller arası bileşikler, ferro alaşımlar gibi gevrek malzemeler bilyalı değirmenlerde öğütülür ve toz haline getirilir [1]. İçerisine bilyalar ve öğütülecek malzeme doldurulan değirmen gövdesi döndükçe, bilyalar, toz malzemeye sürekli olarak çarpar ve daha küçük parçacıklara ayrılmasını sağlar. Öğütme, birçok sünek malzeme için kullanışlı değildir, çünkü bu tür malzemeler kırılarak ufalanma yerine şekil değiştirir veya topaklanır [2].

2.3.2. Kimyasal Toz Üretim Yöntemleri

Kimyasal yolla toz üretiminde sayısız yöntem kullanmak mümkündür, bunlar arasında sol-jel, kimyasal çöktürme, redüksiyon (otoklav içindeki hidrojen vasıtasıyla metal tuzlarını redükleyerek metal eldesi) ve dekompozisyon (parçalama, örneğin metal karbonil bileşikleri gibi) sayılabilir. Sol-jel metodu genellikle nükleer endüstri için seramik malzeme üretiminde eleme ve sınıflandırma işlemlerinden kaçınmak için geliştirilmiş bir yöntemdir, bu yöntemle elde edilen partikül boyutları 20µm'dan küçüktür ve akıcılığı çok iyidir [1]. Kimyasal çöktürme yönteminde, nitrat, klorür veya sülfat gibi çözeltilerden çeşitli ilaveler ile veya sıcaklık, basınç gibi fiziksel şartların zorlanmasıyla toz ürün elde etmek mümkündür. Bu yöntemle Cu, Ni ve Co tozları % 99.5–99.8 saflıkta üretilmektedir. Diğer bir kimyasal yöntem ise karbonil prosesidir. Bu yöntemle bazı metaller belirli koşullarda (yüksek basınç altında) karbon monoksit ile tepkimeye girerek sıvı metal karbonilleri ($Me(CO)_x$) oluştururlar. Yüksek saflıkta ve küçük tane boyutunda metal tozları bu karbonillerin termal ayrıştırılması ile üretilebilir [14].

2.3.3 Atomizasyon ile Toz Üretim Yöntemleri

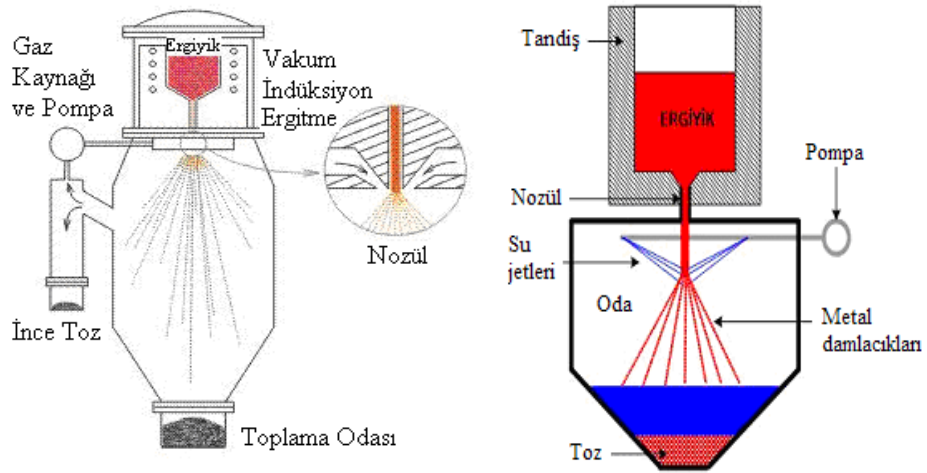
Atomizasyon yöntemi, ergimiş metalin katı yüzeylerle temas etmeden çok küçük damlacıklara parçalanması ve hızla soğutulması prensibine dayanmaktadır. Yöntem temelde , ergimiş metalin çok ince bir şerit halinde akıtılması ve bu esnada bir su veya gaz jeti ile çok küçük parçacıklara ayrıştırılarak hızlı soğutulması şeklinde tanımlanabilir [14].

Atomizasyon metal tozu üretiminde kullanılan en yaygın toz üretim yöntemidir. Bu üretim tekniği ergitme, ergimiş metal damlalarını daha küçük boyutlara parçalamak amacıyla gerçekleştirilen atomizasyon ve katılaşma-soğuma olmak üzere üç ana bölüme ayrılır. Yöntem yaygın olarak demir ve bakıra, ayrıca takım çelikleri, alaşımlı çelikler, pirinç, bronz ve düşük ergime sıcaklığına sahip alüminyum, kalay, kurşun ve kadmiyum gibi hafif metallere de uygulanmaktadır. Atomizasyon, özellikle alaşım tozlarının üretiminde kullanılmaktadır [14].

Hava, azot, argon ve helyumun sıvı metal demetini parçalayan gaz olarak kullanıldığı durum gaz atomizasyonu olarak adlandırılır (Şekil 2.3 a). Ana fikir, enerjinin hızlı genişleyen gazdan sıvı metal demetine aktararak damlacık oluşturulması ve bunların parçacık olarak hemen katılaşmasıdır. Gaz atomizasyonu tamamen asal gaz ortamında gerçekleştirilebilir ve böylece yüksek saflıkta alaşım tozu üretilebilir. Parçacıkların şekli küreseldir ve genellikle geniş boyut dağılımına sahiptir, fakat çoğunlukla 10 µm üzeri boyutlarla sınırlıdır [2].

Gaz yerine bir sıvının ergiyik demetini parçalamada kullanılması sıvı atomizasyonuna örnektir. Sıvı olarak yağ veya su kullanılır (Şekil 2.3 b). Yüksek basınçlı su jetleri ergiyik demetine yönlendirilerek ergiyiğin parçalanmasını ve hızlı katılaşmasını sağlar. Bu yöntem, gaz atomizasyonuna benzer, ancak parçacıklar daha hızlı soğur ve atomizasyon sıvısı çok daha yüksek verimle hızı küçük tozlara aktarır. Pek çok malzemenin su ile tepkimeye girmesi nedeniyle sentetik yağlar bu tepkimeleri ortadan kaldırmaya yönelik olarak kullanılmaktadır [2].

Bu yöntemlerin yanı sıra ergiyiğin döndürülmesi sonucu oluşan mekanik kuvvet etkisi ile damlacıkların katılaşması ile parçacıkların oluşturulması esasına dayanan savurmalı atomizasyon, tel ve iri tozların plazma üflecine beslenerek burada ergitme ve ani ivmelendirmeye tabi tutulduğu plazma atomizasyonu yöntemleri de bulunmaktadır [2].



Şekil 2.3: Gaz atomizasyon (a) ve su atomizasyon (b) yöntemlerinin şematik gösterimi [15,16].

2.3.4. Buharlaştırma Teknikleri

Buharlaştırma teknikleri, buhar fazından homojen çekirdeklenme ile tozların oluşturulmasına dayanır. Bu üretim yöntemi özellikle nano ölçekli parçacıkların üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde 10 nm (0.01 μm) boyuta kadar çeşitli tozlar USP, CVD, CVC, TP vb. yöntemlerle üretilmektedir [2].

2.3.5. Elektrokimyasal Üretim Yöntemi

Elektroliz yöntemi ile üretilen tozlar, geleneksel toz metalurjisi yöntemlerine göre yüksek saflıkta ve mükemmel özelliklere sahip olmasına rağmen, elektrolitik toz ürünlerinin günümüzdeki kullanımı sınırlıdır [2]. Elektrolitik olarak üretilen tozlar, diğer toz metalurjisi yöntemleri ile üretilen tozlara göre, endüstriyel uygulamalarda kullanım için daha uygun şekil ve boyuta sahip partiküllerden oluşmaktadırlar. Bununla birlikte, elektroliz yönteminin temel avantajı geniş bir aralıkta görünür yoğunluğa sahip toz üretimine olanak vermesidir. Elektroliz yöntemi ile düşük oksijen içeriğine, iyi ham mukavemete, yüksek oksitlenme direnci ve saflığa sahip genel olarak dendritik partikül şeklinde metal ve alaşım tozları üretilabilmektedir [4]. Elektroliz parametrelerinin toz üretim amacına uygun olarak seçilmesiyle yüksek saflıkta veya istenilen bileşimde toz elde etmek mümkün olabilmektedir [17].

Elektroliz yöntemiyle toz metal veya alaşım üretiminin temel ilkelerini; redüklenmesi hedeflenen metal iyonunun veya iyon kompleksinin katot yüzeyine ulaşması anlamına gelen madde transferi ve katot ürün formunu etkileyecek limit akım kavramları

oluşturur. Her iki kavram ve bu kavramları etkileyen faktörler aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

2.4. ELEKTROLİZDE TEMEL KAVRAMLAR

Elektroliz, bir elektrolit ile temas halinde olan elektrotlara dışarıdan bir elektromotor-kuvveti uygulayarak kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştirilmesidir.

Elektroliz hücreleri iki veya daha çok elektrotun bir elektrolit içinde bulunduğu sistemlerdir. Hücrede elektrotlar, anodun pozitif ve katodun negatif yükleneceği yönde dış akım kaynağına bağlanmıştır; yani elektrolit dışında elektronların hareket yönü anottan katoda, elektrolit içinde ise katottan anoda doğrudur. Devreye akım verildiğinde çözeltide mevcut pozitif yüklü iyonlar (Me^+) elektriksel çekimin etkisiyle katoda yönelirler; buna karşın negatif yüklü iyonlar (X^-) ise anoda yönelirler. Bu nedenle elektrolizde katot (-) , anot ise (+) olarak işaretlenir [18, 19].

Elektroliz, metalin EMF serisindeki standart potansiyel değerinde gerçekleşmez. Çünkü katodik ve anodik reaksiyonların gerçekleşmesi için aşılması gereken fazla voltajlar vardır. Fazla voltaj türleri; konsantrasyon farkından doğan fazla voltaj (η_k), difüzyon fazla voltajı (η_D), reaksiyon fazla voltajı (η_R), aktivasyon fazla voltajı (η_A) ve kristalizasyon fazla voltajıdır (η_{Kr}) ve reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli toplam fazla (η_T) voltaj adı geçen fazla voltaj türlerinin toplamına eşittir (Eşitlik 2.1) [20].

$$\eta_T = \eta_k + \eta_D + \eta_R + \eta_A + \eta_{Kr} + \dots \quad (2.1)$$

Elektrolizin başlaması için tüm bu fazla voltajların, dışarıdan ek bir voltajla aşılması gerekmektedir. Dışarıdan uygulanan bu ek enerjiye ise polarizasyon adı verilir.

2.4.1 Faraday Kanunu ve Akım Verimi

Faraday kanunu, hücreden geçen elektrik miktarı ile elektrotlarda reaksiyona giren kimyasal maddelerin miktarı arasında bağıntı kurar [21]. Faraday'ın birinci elektroliz yasasına göre; bir elektrik akımının oluşturduğu kimyasal değişme miktarı (yani ara yüzlerde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarı) çözeltiden geçen elektrik yükü miktarıyla doğru orantılıdır. İkinci yasaya göre ise, aynı elektrik yükü miktarının etkisiyle ara yüzlerde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarları, o maddelerin

eşdeğer kütleleriyle doğru orantılıdır. Bu iki ifade birleştirilerek tek bir matematiksel bağıntı şeklinde yazılabilir (Eşitlik 2.2) [19].

$$m = \frac{A \times I \times t}{z \times F} \quad (2.2)$$

Formülde; m = Teorik olarak elektroliz süresince katotta toplanan metal miktarı(g)

A = Katotta toplanan metalin atom ağırlığı (g)

I = Devreden geçen akım şiddeti (Amper)

t = Elektroliz işlem süresi (saniye)

z = Alınan veya verilen elektron sayısı

F = Faraday sabiti (96500 C) olarak verilmektedir.

Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinde akım verimi; katotta deneysel olarak toplanan bakır miktarının, Faraday kanununa göre hesaplanan teorik bakır miktarına oranından hesaplanmaktadır.

Elektroliz işleminde başta hidrojen çıkışı olmak üzere herhangi diğer katodik reaksiyonlar hedeflenen katodik reaksiyona eşlik edebilir. Katot yüzeyinde hedeflenen reaksiyon dışında ikincil bir reaksiyonun gelişmesi uygulanan akımın bir kısmının bu ikincil (istenmeyen) reaksiyonun gerçekleşmesi için harcanması anlamına gelir. Sonuçta akım katotta metal toplanması yanı sıra yan reaksiyonun (örneğin hidrojen çıkışı) gelişimi için harcanmıştır. Akım verimi, elektroliz için sisteme verilen toplam akımın (I) ne kadarının hedeflenen reaksiyon için harcandığını ifade eder (I_{Me}) ve basitçe aşağıdaki şekilde ifade edilir [21].

$$\% \eta_i = \frac{I_{Me}}{I} \times 100 \quad (2.3)$$

Şayet katot yüzeyinde saf metal değil bir alaşım toplanacaksa (örneğin Cu-Sn alaşımı) akım verimi (η) Faraday kanunundan türetilmiş aşağıdaki formülle hesaplanır [22, 23].

$$\eta = \frac{m \times (X_{Cu} \times \epsilon_{Sn} + X_{Sn} \times \epsilon_{Cu})}{I \times t \times \epsilon_{Cu} \times \epsilon_{Sn}} \quad (2.4)$$

Bu formülde; m = Toplanan alaşım miktarı (g)

X_{Cu}, X_{Sn} = Alaşımı oluşturan bakır ve kalayın alaşımdaki % miktarı,

$\epsilon_{Cu}, \epsilon_{Sn}$ = Bakır ve kalaya ait elektrokimyasal ekivalent (g/Ah)

$$\epsilon = \frac{M_i}{Z_i \times F}$$

$$\epsilon_{Cu} = 1.1860 \text{ g/Ah ve } \epsilon_{Sn} = 2.2141 \text{ g/Ah}$$

I = Akım (Amper) ve t = Süre (saat).

2.4.2 Elektrolizde Madde Transferi

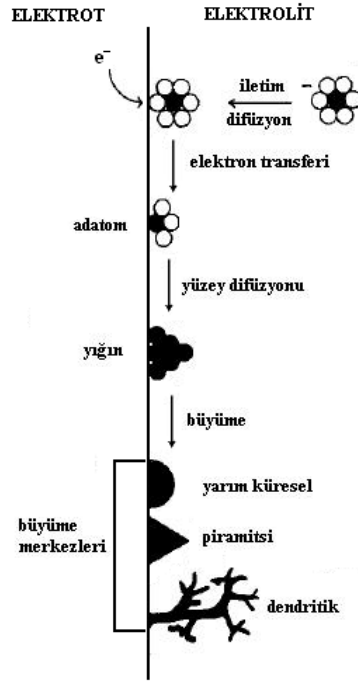
Bir elektroliz sisteminde, proses hızını etkileyen en önemli adım, elektrot/elektrolit arayüzeyine ulaşan iyon miktarı ve bu iyonların gerçekleştirdikleri ara kademeler ve nihai olarak redüksiyondur. Elektrokimyasal proseslerde, dönüşen maddelerin çözelti içinden elektrotlara iletilmesi ve elektrotlarda oluşanların da çözeltiye kolayca ulaşabilmesi gerekmektedir. Elektrot/elektrolit arayüzeyi incelenirse; kütle transferi olarak adlandırılan bu karşılıklı taşınım olaylarında başlıca üç faktör görülür [24]:

- Migrasyon: Elektrotlar arasındaki elektriksel alanda iyon göçü,
- Konveksiyon: Elektrot/elektrolit arasında oluşan veya oluşturulan bağıl hareket,
- Difüzyon: Elektrot/elektrolit arayüzeyinde iyon yayılması.

$Oks + ne^- \rightarrow Red$ şeklinde bir katodik reaksiyonda, bulunan bazı aşamalar Şekil 2.4'te verilmiştir. Söz konusu bakır ise bu basamaklar şu şekilde ortaya çıkar:

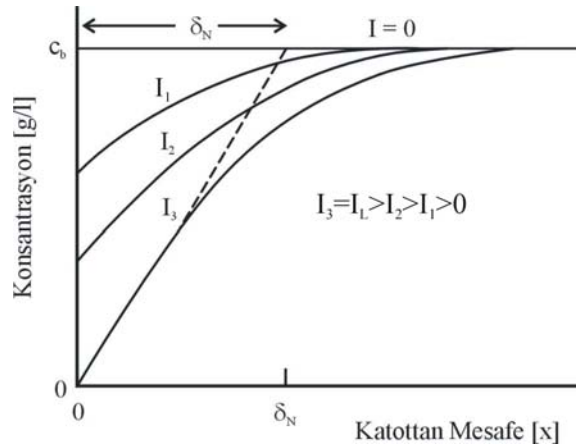


Reaktan, öncelikle konveksiyon difüzyonu ile ara yüzeye taşınmalıdır (Eşitlik 2.5) ve bu aşama, elektrot-elektrolit arasındaki relatif hız gibi hidrodinamik koşullara çok duyarlıdır. Bakır iyonunun yüzeye adsorpsiyonunun ardından, elektron transferi gerçekleşir (Eşitlik 2.6). Bakır atomlarının yüzeye difüzyonunu, büyüme ve bir yüzey birikimi oluşturma aşamaları takip eder. Reaksiyon ürünü olan redüklenmiş metal iyonu bu şekilde elektrot yüzeyinde kalır. Şekil 2.4'te ise bir metal elektrokristalizasyonu sırasında bazı temel kademeler verilmiş, solvatize bir iyon ve ideal büyüme geometrileri gösterilmiştir [25].



Şekil 2.4: Elektrokristalizasyonda gerçekleşen kademeler [25].

Katoda yakın elektrolit bölgesinde katot yüzeyinde gerçekleşen metal redüksiyonundan dolayı ($\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$) metal iyon konsantrasyonu sürekli azalır (Şekil 2.5), bunun sonucu olarak elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında bir konsantrasyon gradyenti oluşur. Artan katodik akım yoğunluklarında bu konsantrasyon gradyenti katodik difüzyon tabakası boyunca dikleşir. Katodun çok yakınında, elektrot yüzeyine iyon takviyesi konveksiyon yoluyla gerçekleşemez. Çünkü faz sınırındaki hidrodinamik akış, sürtünme kuvvetleri nedeniyle sıfır değerine düşer. Konveksiyonla etkilenemeyen bu ince katmana adherend tabaka veya nernst tabakası (δ_n) adı verilir. Elektroda çok yakın bu bölgede madde transferinin hâkim mekanizması difüzyondur [24].



Şekil 2.5: İyon tabakası içerisinde iyon konsantrasyon değişimi [25].

2.4.3. Limit Akım Kavramı

Elektroliz akımı, z valans sayısı ve F Faraday sabiti olmak üzere birim zaman başına deşarj olan metal katyonlarının mol sayısı (N) ile belirlenir:

$$i = z F N \quad (2.7)$$

Başka bir deyişle N birim zaman içinde katoda ulaşan mol sayısıdır. Katodun çok yakınında, elektrot yüzeyine iyon takviyesi konveksiyon yoluyla gerçekleşemez. Çünkü faz sınırındaki akış hızı sıfır değerine düşer. Böylece; söz konusu bölgede N sayısı 1. Fick kanunu uyarınca konsantrasyon gradyenti (dc/dx) ile (yani difüzyon yoluyla katyon transferinin itici gücü ile) doğru orantılıdır: ($N=dc/dx$). Konsantrasyon değişiminin doğrusal olduğu varsayılarak ($c=x$) integrasyonun sonucu Eşitlik 2.8 elde edilmiştir.

$$i = zDF \frac{c_0 - c_i}{\delta_N} \quad (2.8)$$

Difüzyon tabakasının kalınlığı her ne kadar difüzyon katsayısına ve çözelti viskozitesine bağlı ise de, esas etkileyen faktör karıştırmanın türü ve şiddetidir. Elektrot ile elektrolit birbirlerine karşı ne kadar şiddetle hareket ettirilirse difüzyon tabakası kalınlığı o kadar azalır. Ancak tabaka kalınlığı hiç bir zaman elektroliz akımının şiddetine bağlı değildir. Elektroliz banyosuna uygulanan gerilimin yükseltilmesiyle artan akım yoğunluğu faz sınırındaki konsantrasyon değerinin (c_i) azalmasına yol açar, ancak c_i değeri sıfırın altına düşemez. Bu durumda banyo gerilimini yükseltme yoluyla elektroliz hızı arttırılamaz (sistemden daha fazla akım geçirilemez); yani limit akım yoğunluğuna ulaşılmıştır. Böylece 1. Fick kanunu uyarınca;

$$i_L = zFD \frac{c_0}{\delta_N} \quad (2.9)$$

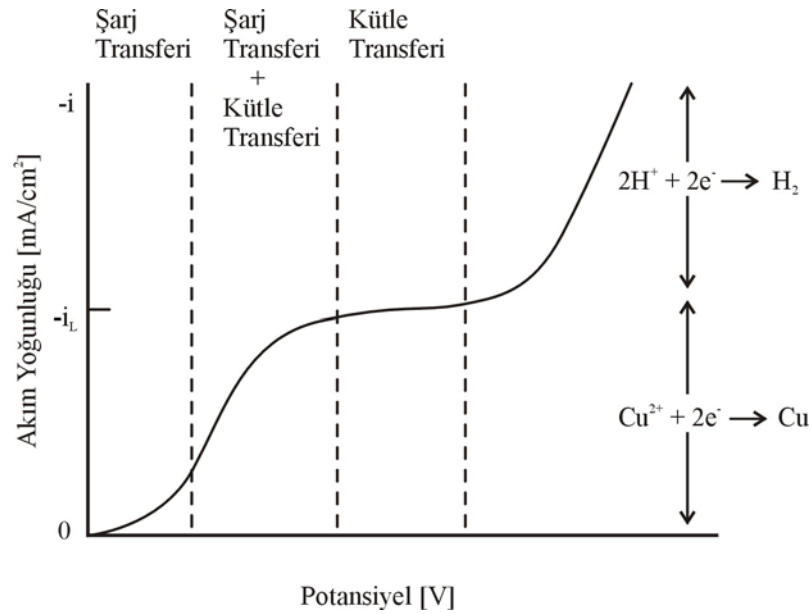
Aynı ifadenin;

$$\frac{i_L}{zF} = D \frac{c_0}{\delta_N} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılmasıyla elektriksel büyüklüklerin hidrodinamik büyüklüklere denk olduğu açıkça gösterilebilmektedir. Limit akım yoğunluğu, mevcut karıştırma koşullarında

metal ayrışmasının maksimum hızına karşılık gelir ve yalnızca kütle transferi koşullarının iyileştirilmesiyle yükseltilebilir [24].

Limit akım değerine gelindiğinde katot polarizasyonunun artmasına rağmen akım yoğunluğunda değişim olmaz, yani limit akım bir nokta değeri değil, aksine, redüklenecek metal iyonunun denge potansiyeline ve elektrot malzemesinin hidrojen fazla voltajı değerine bağlı olarak büyüklüğü değişen bir platodur. Şekil 2.6’da bakıra ait akım yoğunluğu- potansiyel eğrisi verilmektedir [24].



Şekil 2.6. Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisi değişimi [25].

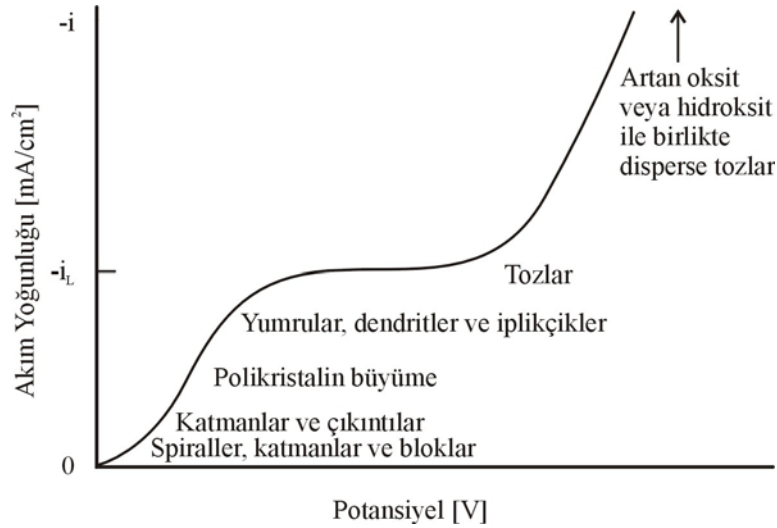
Katot potansiyelinin artmasına paralel olarak belirli bir polarizasyon değerinden itibaren, akım yoğunluğu ani bir artış gösterir. Bunun nedeni elektrolit içindeki redüklenecek metalden daha elektronegatif iyonların (örneğin hidrojen) katotta redüklenmeye başlamasıdır [24].

Limit akımın hesaplanabilmesinde ortalama iyon konsantrasyonu, difüzyon katsayısı ve difüzyon tabakası kalınlığı en önemli parametrelerdir.

2.4.3.1. Akım Yoğunluğu/Limit Akım-Katodik Ürün Formu İlişkisi

Katot yüzeyinde düzgün/kompakt bakır elde etmek amacıyla gerçekleştirilen elektroliz işleminde tipik bir elektrolit bileşimi 64 g Cu²⁺/l ve 150–220 g/l H₂SO₄’tür. Bu amaca uygun olarak uygulanan akım yoğunluğu değeri ise 21–25 mA/cm² aralığındadır. Bu değer çalışma şartlarındaki limit akım değerinin (68 mA/cm²) yaklaşık üçte birine

karşılık gelir. Limit akımın, üretim hızını belirleyen önemli bir parametre olmasına karşın uygulamada limit akım değerinin bu denli altında çalışılmasının nedeni katot formunun uygulama akım yoğunluğuna bağlı olarak değişim göstermesidir. Şekil 2.7'den de görüldüğü gibi elektrot yüzeyine uygulanan akımın artmasıyla katot yüzeyinde birikme düzgün-homojen yapıdan homojen olmayan metal-oksit karışımı toz formuna kadar değişim göstermektedir.



Şekil 2.7. Akım yoğunluğu ve katot potansiyeline bağlı olarak değişen katodik ürün formu [25].

Katotta biriken metalin formunu belirlemede akım yoğunluğu (i), metal iyonu konsantrasyonu ($c_{Me^{z+}}$), karıştırma, sıcaklık, pH, diğer katyon ve anyonlar, kompleks oluşturma, inhibitör, altlık gibi birçok faktörün etkisi vardır.

Fischer, katot ürününün büyüme mekanizmasını ve formunu uygulama akım yoğunluğu/iyon konsantrasyonu ile inhibitör yoğunluğunun fonksiyonu olduğunu bildirmiş ve bu iki değişkene bağlı olarak olası katot formlarını tanımlamıştır. Fischer'e göre, elektrolizdeki inhibitör etki (engelleme), elektrot yüzeyinde, çift katmanda veya difüzyon tabakasında Me^{z+} dan farklı maddelerin (molekül, atom veya iyonlar) veya buna karşılık gelen adatomların bulunmasına bağlıdır. Bu maddeler katodik prosesi engeller ve inhibitör olarak adlandırılır. İnhibitörler, genellikle katodun yüzeyini tam olarak kaplamaz ve aktif bölgeleri tercih eder, fiziksel ve kimyasal olarak adsorbe haldedir. İnhibitör mekanizması fazla voltajın tüm çeşitlerini, katottaki birikmenin genel özelliklerini (kristalografik, metalografik ve form olarak) belirlemede önemli bir etkiye sahiptir. Metalin inhibitöre olan yüzey afinitesinin arttığı ve adatomların yüzey difüzyon

katsayısı düştüğü zaman metallerin inhibitörlere karşı hassasiyeti daha yüksek olmaktadır [26].

Elektrolit içersine herhangi bir inhibitör ilave edilmese bile sudan ve/veya elektrolit bileşiminden gelebilecek Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , H^+ gibi katotta deşarj olmayan inorganik katyonlar ikincil engelleme adı verilen bir etkiye neden olurlar. Bununla birlikte, hiçbiri olmadığında pH özellikle ikincil engellemede rol oynayabilir [26]. Ayrıca katoda yakın bölgelerde lokal pH değişimine bağlı oluşan $\text{Me}(\text{OH})_x$ inhibitör etkisi gösterebilir. Şekil 2.8'de de $i / c_{\text{Me}^{z+}}$ ile inhibitör yoğunluğuna bağlı olarak katot formları tariflenmiştir [27].

		$i / c_{\text{Me}^{z+}}$					
		Çok Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	Çok Yüksek	
İnhibitör Şiddeti	Çok Düşük	Birikme yok veya FI veya vida dislokasyonu çekirdeklenme yok 	 Artan $N_{C,2}$	 $N_{C,2}$	FI dendritleri  Artan	FI toz  $N_{C,3}$	
	Düşük	BR  $N_{C,2}$ Artan	BR  Artan $N_{C,2}$	BR  $N_{C,2}$	FI veya  Artan	FI veya UD eğer kötü kristalizasyon varsa  $N_{C,3}$	Hidrojen çıkışı veya diğer iyonların deşarjı
	Orta	BR  Artan	BR  Artan	Z veya FT 	FT 	UD 	
	Yüksek	Z  $N_{C,3}$	FT  $N_{C,3}$	FT  $N_{C,3}$	UD 	UD  Tozda	
	Çok Yüksek	FT 	UD  Artan	UD  Artan Tozda		Hidrojen çıkışı veya diğer iyonların deşarjı	

Şekil 2.8: $i / c_{\text{Me}^{z+}}$ ve inhibitör şiddetinin bir fonksiyonu olarak polikristalin elektrobirikmelerin farklı olası tiplerinin detaylı şeması [27].

Fischer, kristal/polikristalin elektrobirikmeler için 5 ana büyüme tipi önermiştir:

- 1) Alan Yönelmeli İzole Kristal Tipi(Field Orientated Isolated Crystals Type)[FI]
- 2) Temel Yönelmeli Çoğalma Tipi (Basis-orientated Reproduction Type)[BR]

- 3)İkizlenme Ara Tipi (Twinning Intermediate Type)[Z]
- 4)Alan Yönelmeli Doku Tipi (Field Orientated Texture Type) [FT]
- 5)Yönelmesiz Ayrılma Tipi (Unorientated Dispersion Type) [UD] [27].

İlk tip (FI) genellikle düşük inhibitör şiddetinde gözlenir. Artan akım yoğunluğu ile birlikte whiskerlar, prizmatik kristaller, dendritler ve son olarak toz birikmeler başarıyla elde edilir. İkinci tip (BR) orta inhibitör şiddeti ve/veya akım yoğunluğunda gözlenir. Birikmede kristaller elektroliti yakalayacak yeterli büyüklüğe gelebildiği halde, iyi yanal büyümenin gerçekleşmesi için zaman gereklidir. Elektroliz uzun bir süre için ilerler, yüzey pürüzlülüğü artar ve BR tipi FI tipine geçiş yapabilir. Üçüncü tip (Z) Fischer tarafından ikinci tip (BR) ve dördüncü tip (FT) arasında ortada olarak nitelendirilmiştir. Dördüncü tip (FT), oldukça güçlü inhibitör şiddeti ve/veya akım yoğunluğunda gözlenir ve yapışkan birikme oluşturarak altlığa dikey uzayan kristallerin çok sayıda bulunması şeklindedir. Beşinci tip (UD) daha yüksek inhibitör şiddeti ve /veya akım yoğunluğunda elde edilir ve yapışkan birikme oluşturan çok fazla sayıda küçük kristallerden oluşmuştur [27].

Winand' a göre sülfatlı çözeltilerden bakır elektrolizinde H_2SO_4 çok zayıf bir inhibitör olarak davranmaktadır. Saf çözeltilerde değişim akım yoğunluğu değerleri 10^{-2} ile 100 mA/cm^2 arasında bulunmuştur. En olası değerler 2 ile 20 mA/cm^2 arasındadır. Buna göre birikmeler Şekil 2.8'deki diyagramda düşük veya orta inhibitör şiddetlerinde yatay bir çizgide olmalıdır. Gerçekte, deneysel sonuçlar BR(Z), FT ve UD'nin $i/c_{Me^{z+}}$ oranının artan değerlerinde biriktiğini göstermiştir. Aynı çalışmada, alaşımların elektrokristalizasyonunun en az iki metalin birlikte birikmesi ve faz diyagramına göre değişen olası kristalografik yapıların bulunması nedeniyle saf metallerinkinden daha karmaşık olduğu belirtilmiştir. Katotta biriken alaşımın formu daha çok Fischer'in tanımladığı birikme tiplerinden nodüler (N) ve ritmik lamelli (RL)'dir. Her iki durumda da, akım verimleri düşük olabilir ve hidrojen çıkışı güçlü bir şekilde i_D 'yi etkiler. Sabit akım yoğunluğu ve hidrodinamik şartlar, tekrar edilebilir sonuçların elde edilebilmesi için önemlidir [27].

2.4.3.2. İyon Konsantrasyonunun Limit Akıma Etkisi

Limit akım; elektrolitteki metal iyon konsantrasyonun düşüşüne bağlı olarak azalır. Konsantrasyona bağlı olarak değişen limit akım değerleri Tablo 2.3'te verilmiştir. Verilerden de görüldüğü gibi 120 g/l serbest H₂SO₄ içeren çözeltide bakır iyon konsantrasyonunun 8 g/l'den 0.15 g/l'ye düşüşü ile limit akım yoğunluğu değerleri 18 mA/cm²'den 1 mA/cm²'nin altına düşmüştür.

Tablo 2.3. Bakır iyon konsantrasyonuna bağlı difüzyon limit akım değerlerinin değişimi (120 g/l serbest H₂SO₄ içeren elektrolit) [24].

$C_{Cu^{2+}}$ (g/l)	i_L (mA/cm ²)
8	18
4	8,5
2	4
1	2,2
0,5	1,5
0,15	<1

2.4.3.3. Difüzyon Katsayısının Limit Akıma Etkisi

Difüzyon katsayısı, elektrolit içindeki sayısız parametreden etkilendiği için bir formül ile tanımlanabilmesi oldukça zordur.

$$D \approx \frac{K_B T}{\eta q} \quad (2.11)$$

2.11 numaralı eşitlikte difüzyon katsayısının sıcaklıkla, sıcaklıkla değişen dinamik viskoziteyle (η) ve iyon çapıyla (q) değiştiği görülmektedir. Ancak eşitlikteki iyon çapı reel çalışma şartlarında bulunma olasılığı çok düşük olan küre şeklindeki iyon tanecikleri için anlamlıdır. Genellikle elektrolit içindeki mevcut iyonların geometrik şekli ile q 'nun etkisi tanımlanamaz. Bundan dolayı D katsayısını deneysel olarak ölçmek gerekir [24].

2.4.3.4. Difüzyon Tabakası Kalınlığının Limit Akım Yoğunluğuna Etkisi

Difüzyon limit akımı, difüzyon tabakası kalınlığı ile belirlenir. Difüzyon tabakasının inceltilmesi ile limit akım değeri yükselir. Nernst tabakasının mümkün en küçük değeri alabilmesi, elektrot/elektrolit arasında bağlı bir hareketle mümkün olur. Elektrot/elektrolit arasında farklı şekillerde bir hareket oluşturulmasıyla difüzyon tabakası kalınlığının değişimi Tablo 2.4'te verilmiştir.

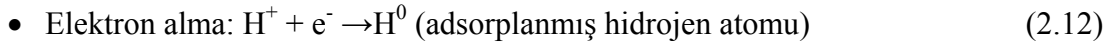
Difüzyon tabakasının kalınlığı her ne kadar difüzyon katsayısına ve çözelti viskozitesine bağlı ise de onu esas etkileyen faktör karıştırmanın türü ve şiddetidir. Tablo 2.4'teki örneklerde görüldüğü gibi elektrot/elektrolit arasındaki hareket ne kadar etkinse, difüzyon tabakası o oranda incelir ve difüzyon limit akım değeri büyür. Ancak difüzyon tabaka kalınlığı hiç bir zaman elektroliz akımının şiddetine bağlı değildir [24].

Tablo 2.4: Elektrot/elektrolit sistemlerinde difüzyon tabakası ve limit akım değerleri [24].

Elektrot/Elektrolit Sistemi	δ_N (mm)	i_L (mA/cm ²)
Doğal konveksiyon (düşey elektrot)	0.2	14.4
Doğal konveksiyon (yatay elektrot)	0.08	36.5
Laminer akımlı düz elektrot ($v = 25$ cm/s)	0.1	30
Türbülanslı akış	0.0008	365
Döner silindir katot (180 dev/dak)	0.036	81
Gaz çıkaran elektrot (13 cm ³ gaz cm ⁻² dak ⁻¹)	0.004	720
Gaz çıkaran elektrot (1 cm ³ gaz cm ⁻² dak ⁻¹)	0.015	194
Frit ile gaz çıkaran elektrot (65 μ m, 0,1 l/dak)	0.1	27.6
Frit ile gaz çıkaran elektrot (65 μ m, 17 l/dak)	0.02	132
Ultrasonik hücreler (7 W/cm ²)	0.006	500

2.4.4. Hidrojen Deşarjı ve Tafel Bağlantısı

Fazla voltaj, katottaki redüksiyon veya anottaki oksidasyon olayının gelişmesini ve tamamlanmasını etkileyen kinetik faktörlere bağlı bir oluşumdur. Redüksiyon veya oksidasyon reaksiyonlarının oluşum kademelerinden en düşük olan kademenin hızı reaksiyonun toplam hızını belirler; örneğin katotta hidrojenin redüklenip gaz hale geçmesi üç kademede gerçekleşmektedir.



Bu oluşumlardan elektron alma olayı Volmer reaksiyonu olarak bilinir. Molekül oluşumu için gerçekleşen reaksiyon ise Tafel reaksiyonudur. Aynı olayı;



şeklinde açıklayan teori ise Heyrovsky reaksiyonudur. Bu üç kademe reaksiyonlarından birinin yavaş gerçekleşmesi, örneğin hidrojen gazı oluşmaması bir nevi konsantrasyon polarizasyonudur. Gaz çıkışını gerçekleştirmek için uygulanması gereken ilave potansiyele de hidrojen fazla voltajı adı verilir.

Aşırı voltajın enerji olarak miktarını etkileyen çeşitli faktörler vardır. Aşırı voltaj; yükselen sıcaklıkla azalırken, H^+ iyonlarının konsantrasyonunun artışı ile artar. Aşırı voltaj ayrıca pek çok elektrotun cinsine ve yüzey özelliklerine bağlı olarak değişir, bir çok elektrotta akım şiddeti arttıkça aşırı voltaj artar [28]. Katodik akım yoğunluğuyla hidrojen fazla voltajı arasındaki ilişkiyi Tafel bağıntısı vermektedir [28, 29].

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.16)$$

$$|\eta| = a + b \log |i| \quad (2.17)$$

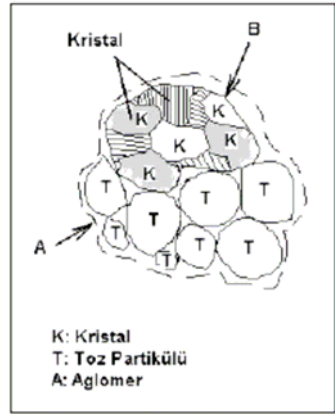
2.17 de verilen Tafel Bağıntısındaki a ve b değerleri elektrot cinsine ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişmektedir.

$$a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 \quad (2.18)$$

$$b = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (2.19)$$

2.5. TOZ KARAKTERİZASYONU

Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen parçalar, tozların bir araya gelmesiyle oluşur. Partikül ise tozun bölünemeyen en küçük birimi olarak tanımlanır ve her bir toz partikülü bir taneden oluşmaktadır [2]. Taneler; tek kristalli veya polikristalin tane yapısı gibi düzenli kristal yapıda olabilecekleri gibi amorf yapıda da olabilir. Toz taneleri bazen ikincil tanelerden oluşabilir, bu ikincil tane oluşumuna aglomerasyon denir ve daha çok kontrol edilemeyen toz üretim süreçlerinde istem dışı oluşur (Şekil 2.9). Aglomerasyon, birden çok partikülün katı halde tek yapıda bir arada bulunmasıdır. Partiküller birbirlerine zayıf bağlanmış ise aglomere, güçlü bir şekilde bağlanmışlarsa sert aglomere ya da agreget adı verilir [14].



Şekil 2.9: Toz metalurjisi kapsamındaki toz bileşenleri [14].

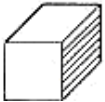
Toz metalurjisi ile imal edilen parçaların özellikleri büyük ölçüde bu parçaların üretiminde kullanılan toz özellikleri tarafından belirlenmektedir. Bu nedenle toz özelliklerinin uygun karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmesi önemlidir [14]. Toz özelliklerinin karakterizasyonu işlemi, tozu temsil eden numune alınması ile başlar, ardından partikül boyutu ve şekli, tane boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, görünür yoğunluk, titreşimli yoğunluk ve akış hızı gibi çeşitli temel analizler ile devam eder.

2.5.1. Partikül Boyutu ve Şekli

Partikül boyutu tozların karakterizasyonunda önemli bir özelliktir ve uzunluk birimi olarak belirtilir. Birçok metal ve seramik tozu bir mikrondan bir kaç yüz mikrona kadar değişen ebatlarda bulunur. 40 μm 'dan küçük tozlar elek altı tozlar olarak nitelendirilir ve tozların kuru olarak elenebildiği minimum boyuttur [14].

Partikül boyutu ile bağlantılı olarak partikül şekli de önemli bir özellik olup; tozun paketlenme, akış ve sıkıştırılabilirlik özellikleri üzerine etkisi vardır. Partikül boyutu bir parçacığın genel özelliklerini kontrol eden doğrusal boyutudur ve partikül şekline bağlı olarak değişir [2, 14]. Partikül şeklinin sayısal olarak ifade edilmesi mümkün olmadığından şeklin anlam ifade edebilmesi için niteleyici tanımlar kullanılır. Tablo 2.5'te partikül şekilleri ve uygun tanımlamaları gösterilmiştir [2]. Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen malzemelerin kullanım alanlarının ve üretim parametrelerinin belirlenmesinde partikül boyutu kadar partikül şekli de önemli bir özellik olarak karşımıza çıkar. Tozların akış hızı, görünür yoğunluğu, sıkıştırılabilirliği ve sinterleme davranışı gibi özellikler partiküllerin boyutu ve şekline bağlıdır.

Tablo 2.5: Partikül şekli ve isimlendirilmesi [2].

Şekil	İsim	Şekil	İsim	Şekil	İsim
	Küresel		Sünger veya gözenekli		Pul
	Köşeli		İğnems		Lifsi
	Yuvarlak		Silindirik		Poligonal
	Gözyaşı Damlası		Düzensiz		Agrega
	Kübik		Çubuksu		Dendritik

2.5.2. Spesifik Yüzey Alanı

Yüzey alanı, tozun birim kütle başına yüzey alanı olarak tanımlanır ve m^2/g olarak ifade edilir. Bu özellik, kimyasal tepkimeye girebilme, paketlenme, kirlenme ve sinterleme ile bağlantılı olduğundan önemlidir. Fakat bir tozun yüzey alanı, özelliklerdeki dağılım veya toz yapısı hakkında fazla bilgi vermediğinden diğer parametreler ile birleştirilir. Spesifik yüzey alanı, yaygın olarak gaz adsorpsiyonu yöntemi kullanılarak belirlenir [2].

2.5.3. Görünür Yoğunluk

Görünür yoğunluk, tozun sarsılmamış, gevşek durumdaki kütlelerinin kapladığı hacme oranıdır [2]. Diğer bir deyişle hacmi sabit silindirik bir kabı serbest düşüş ile dolduran tozların kütlesi tespit edilir, elde edilen kütle değeri toz hacmine bölünerek görünür yoğunluk (g/cm^3) değeri hesaplanır [30]. Görünür yoğunluk, Hall, Scott ve Arnold gibi çeşitli cihazlar kullanılarak ölçülebilir. Bu yöntemlerden görünür yoğunluğun ölçümü için sıklıkla kullanılan yöntem, toz akış etkisini en aza indiren Arnoldmetrelerdir. Bu analizde, 20 cm^3 'lük silindirik bir hacme doldurulan tozun fazlasının bir bilezik vasıtasıyla sıyrılır ve toz ağırlığı silindir hacmine bölünerek yoğunluk bulunur [2].

2.5.4. Akış Hızı

Akış hızı ölçümü, tozların akma yeteneklerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir [30]. Akış hızı, 50 g ağırlığındaki tozun Hall akış ölçerden ne kadar sürede geçtiği tespit edilerek g/s olarak hesaplanır. Kısa akış süresi tozların serbest akışını, uzun akış süresi ise, tozlar arasındaki yüksek sürtünmeyi gösterir [2]. Tozların yüzey şekli akıcılık davranışlarını etkilemektedir. Genel olarak tozların yüzey şekli düzensizdir. Ayrıca küresel veya küresele yakın yüzey yapısındaki toz malzemelerin kalıp içerisine akış davranışları daha iyi olmaktadır [30].

2.6. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.6.1. Bakır Tozu Üretimi

Popov ve diğ., elektroliz yöntemiyle ürettikleri bakır tozlarının spesifik yüzey alanı ve görünür yoğunluk gibi özelliklerinin çalışma şartlarına bağlı değişimini incelemişlerdir. Çalışmada; bakır tozunun özdeş boyut ve morfolojiye sahip partiküllerden oluşmadığı, aynı ortalama tane boyutuna sahip her bir partikülün farklı şekil ve farklı yüzey alanlarına sahip olduğu ifade edilmiştir. Yine aynı çalışmada, artan akım yoğunluğu ile tane boyutunun küçüldüğü ve spesifik yüzeyin arttığı belirtilmiştir [31].

Popov ve diğ., 0.1 M CuSO₄ ve 0.5 M H₂SO₄ içeren çözeltilerden darbeli (pulsed) fazla voltaj ile ürettikleri bakır tozlarını, sabit fazla voltaj şartlarında elde edilen tozlarla karşılaştırmışlardır. Sabit fazla voltaj ile üretilen tozun tane boyutu ve morfolojisinin fazla voltajın fonksiyonu olduğu, buna karşın darbeli fazla voltaj ile üretilen tozun tane boyutu ve morfolojisinin darbenin genlik ve sıklığının fonksiyonu olduğu belirtilmiştir [32].

Xue ve diğ., sabit koşullar altında bakır tozunun elektrolitik olarak üretiminde ilavelerin etkisini araştırmışlardır. Deneylerde katot olarak bakır, anot olarak kurşun kullanılmıştır. 50–100 mA/cm² akım yoğunlukları, 25–60 °C elektroliz sıcaklığında, 15–25 g/l Cu⁺² ve 120–180 g/l H₂SO₄ elektrolit bileşimi sabit deney şartları olarak alınmış ve elektrolite; geleneksel, polivinil pirolidin (PVP), sodyum polioksietilen alkilfenol sülfonat (APES) ve PVP ile APES'in karışımı gibi ilaveler yapılmıştır. Bu ilavelerin bakır tozunun bileşimi ve tane boyut dağılımına etkisi yanında akım verimine

etkisi de incelenmiştir. Söz konusu ilavelerin miktarlarına bağlı olarak katotta üretilen tozun morfolojisini etkilediğini bildirmişlerdir [33].

Pavlovic ve diğ., elektroliz yöntemiyle üretilen bakır tozunun görünür yoğunluğu ve partikül yapısı gibi özelliklerinin akım yoğunluğu ile değişimini incelemişlerdir. Elektrolitik bakır tozu, 140 g/l sülfürik asit ve 15 g/l bakır içeren çözeltilerden 50 ± 2 °C’de üretilmiştir. Çalışmalar galvanostatik olarak 180 mA/cm² ve 360 mA/cm² akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, çalışma şartlarına bağlı olarak toz morfolojisinin değiştiğini ve buna bağlı olarak da görünür yoğunlukların 0.528-1.838 g/cm³ arasında değiştiğini bildirmişlerdir [34].

Sedahmed ve diğ., limit akım üzerindeki akım yoğunluğu şartlarında hidrojen çıkışına bağlı kütle transfer hızlarının değişimini incelemişlerdir. Çalışmada araştırılan parametreler; akım yoğunluğu, bakır iyon konsantrasyonu ve elektrot polarizasyonudur. Çalışma koşullara bağlı olarak hidrojen çıkışının kütle transfer katsayısını 1.75 ile 6.75 arasında değişen bir faktörle arttırdığı sonucu elde edilmiştir. Aynı koşullar altında, yatay elektroda sahip sistemlerde düşey elektroda göre daha yüksek kütle transfer katsayıları elde edilmiştir. Araştırmacılar artan bakır iyon konsantrasyonu ile kütle transfer katsayısı düştüğünü belirlemişlerdir [35].

Walker ve Duncan, sülfatlı çözeltilerden bakır tozu üretmişlerdir. Bu çalışma kapsamında; akım yoğunluğu, elektroliz sıcaklığı, karıştırma ve katkıların tozun morfolojik özelliklerine ve enerji tüketimine etkileri araştırılmıştır [36].

Nikolic ve diğ., elektroliz süresince hidrojen çıkışının elde edilen bakır tozunun mikroyapı ve morfolojik özelliklere etkisini araştırmışlardır. Deneyler 0.50 M H₂SO₄ konsantrasyonu sabit olmak üzere 0.075 M, 0.15 M veya 0.30 M CuSO₄ içeren çözeltilerden 18 ± 1 °C’de gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar bu çalışmada polarizasyona bağlı olarak katotta toplanan bakır tozlarını karakterize ederek sınıflandırmışlardır. Bu sınıflandırma sonucunda hidrojen miktarına bağlı olarak toz partikül yapısının büyük oranda değiştiğini belirtmişlerdir [37].

Pavlovic ve diğ., elektrolitik yöntemle bakır tozu üretmişler ve tersinir akımın katodik periyodu boyunca hidrojen çıkış miktarını ölçerek akım verimini belirlemişlerdir. Deneyleri galvanostatik olarak, oda sıcaklığında platin tel elektrot üzerine 15 g/l bakır ve 140 g/l sülfürik asit içeren elektrolitlerden 77.1, 102.8, 128.5, 154.2, 180, 240, 300 ve 360 mA/cm² akım yoğunluklarında gerçekleştirmişler ve çıkan hidrojen miktarını büret ile ölçmüşlerdir. Araştırmacılar; galvanostatik koşullar altında artan elektroliz süresi ile gerçek bakır yüzeyinin artmasından dolayı akım veriminin arttığını ve gerçek akım yoğunluğunun düşmesi ile sonuçlandığını bildirmişlerdir [38].

Popov ve diğ., tersinir akım dalgalarının şeklinin değiştirilmesi ile farklı görünür yoğunluklara sahip bakır tozlarının üretimi üzerine çalışmışlar ve görünür yoğunluk ile toz partikül morfolojisi ve yapısı arasındaki ilişkiyi göstermişlerdir. Araştırmacılar; akım yoğunluğunun genlik değerini 360 mA/cm² olarak kullanmış ve anodik zamanı 0,2 ile 2 dakika arasında, katodik zamanı 1 saniye ile 5 dakika arasında değiştirmişlerdir. Makalede; toz şeklinin makroboyutta dallanmış, mikroboyutta ise disperse olduğunu, bunun da çok düşük bir görünür yoğunluğa karşılık geldiği (0.524 g/cm³) belirtilmiştir. Tersinir akım nedeniyle makroboyutta anodik akım tarafından partiküllerin tıraşlanmış olduğu ve mikro boyutta yapının çok daha yoğun olduğu ve bu nedenle de tozların görünür yoğunluğunda önemli bir artış olduğu ifade edilmiştir [39].

Popov ve diğ., bakır tozunun serbest akışı için kritik görünür yoğunluk değeri üzerine çalışmışlardır. Araştırmanın sonuçlarına bağlı olarak yaptıkları hesaplamalar ile bakır tozunun serbest akması için kritik görünür yoğunluk değerini 2.32 g/cm³ olarak belirlemişlerdir. Tozun akışkanlığının ana olarak toz partiküllerinin yüzey yapısına bağlı, fakat görünür yoğunluğun toz partiküllerinin hem yüzey yapısına hem de hem de tane boyutuna bağlı olması nedeniyle bazı durumlarda bu değerden sapmalar olabileceği bildirilmiştir. Araştırmacılar, uygun bir yüzey yapısı elde edildiğinde tozun serbest akmasının bekleneceğini ve tozun görünür yoğunluğunun 2.32 g/cm³'ten düşük olacağını belirtmişlerdir [40].

Nikolic ve diğ., yüksek fazla voltaj elektrolizi ile elde edilen bakır birikmelerin morfolojileri üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarını; potansiyostatik olarak, 0.15 M CuSO₄ ve 0.50 M H₂SO₄ içeren çözeltilerden, oda sıcaklığında, 550, 700, 800 ve 1000

mV fazla voltajlarda gerçekleştirmişlerdir. Limit difüzyon akım yoğunluğu platosuna ait fazla voltajlarda (550–700 mV) bakır dendritlerinin oluştuğunu, hidrojen çıkışının gerçekleştiği fazla voltajlarda ise (800–1000 mV) disperse ve poroz bakır birikmelerin oluştuğunu bildirmişlerdir [41].

Nikolic ve diğ., limit difüzyon akım yoğunluğu platosunda fazla voltajlarda ve daha yüksek fazla voltajlarda asidik sülfat çözeltilerinden elektrokimyasal yöntemle bakır tozu üretimini araştırmışlardır. Elde ettikleri bal peteği benzeri yapıların yakıt hücreleri ve kimyasal sensörler gibi elektrokimyasal aletlerde elektrot için uygun olduğunu bildirmişlerdir. Makalede bu yapıların; 0.15 M CuSO_4 ve daha düşük konsantrasyonlarda çözeltilerden, elektrotta yakın tabakada hidrodinamik koşulları değiştirmeye yetecek hidrojen çıkışı şartlarında, limit difüzyon akım yoğunluğu platosunun dışındaki fazla voltajlarda elde edildiği belirtilmiştir. Deneyler potansiyostatik olarak gerçekleştirilmiş olup, elde edilen yapıların yüksek akım yoğunluklarında üretilenler ile benzer olduğu belirtilmiştir [42].

Popov ve diğ., 0.15 M CuSO_4 ve 0.50 M H_2SO_4 içeren elektrolitlerden oda sıcaklığında potansiyostatik olarak bakır tozu üretimi üzerine çalışmışlar ve bakır-bakır sülfat çözeltisi arayüzey enerjisi hakkında bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Belirledikleri $2.7 \pm 0.3 \text{ J/cm}^2$ 'lik değer ve bakır tozunun spesifik yüzey alanı ile biriktirme koşulları arasında ilişki kurdukları eşitlikler ile bakır tozunun spesifik yüzeyi hakkında bir yaklaşım ortaya koymuşlardır [43].

Nikolic ve diğ., elektrokimyasal yöntemle üretilen bakır tozu üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar, 14, 35 ve 50 °C'lik çözelti sıcaklıklarında çalışmışlar ve bu sıcaklıklarda çözeltilerin viskoziteleri ve yüzey gerilimlerini de belirlemişlerdir. Sıcaklığın artışı ile limit akım yoğunluğu değerlerinin arttığını, aynı zamanda limit akım yoğunluğu platosunun başlangıç ve bitiş noktasının da daha düşük fazla voltajlara kaydığını belirtmişlerdir [44].

Popov ve diğ., elektrokimyasal yöntemle üretilen bakır tozuna ait tipik toz partiküllerinin fiziksel modellemesi konusunda çalışma yapmışlardır [45].

Winand bakır elektrokristalizasyonu konusunda yaptığı çalışmasında, bir altlık üzerine metal elektrolizinde 3 bölge bulunduğunu bildirmiştir. Çekirdeklenme ve büyümenin ilk aşamalarının gerçekleştiği altlık ile birikme arasındaki arayüz ilk bölge, kristallerin sayısının ve şeklinin dış bölgeye doğru giderek değiştiği ikinci bölge (geçiş bölgesi) ve birikme yapısının altlık tarafından etkilenmediği, sadece elektroliz koşullarına bağlı olduğu üçüncü bölge olarak tanımlanmıştır. Aynı çalışmada darbeli sonoelektrokimyasal yöntemle nano boyutlu tozların da üretilebileceği belirtilmiştir. Bu yöntemle üretilen bakır tozlarının 150 nm civarında dar bir boyut dağılımı gösterdiği ve % 80–95 arası akım verimi ile üretildikleri ifade edilmiştir [46].

2.6.2. Cu-Sn Alaşım Tozu Üretimi

Nasonova ve diğ., tripolifosfat esaslı elektrolitlerden bronz tozu üretimi üzerine çalışmışlardır. Deneylerde katot olarak paslanmaz çelik levha, anot olarak % 50- 80 Cu içeren dökme bronz kullanmışlardır. Tüm deneylerde elektrolitteki bakır ve kalay iyonlarının toplamı 0.14 mol/l ve tripolifosfat konsantrasyonu 0.55 mol/l'dir. Çalışmada; elektrolit bileşimi, çözeltinin pH değeri, elektrolit sıcaklığı gibi parametrelerin alaşım bileşimine ve efektif akım yoğunluğuna etkileri araştırılmıştır. Çalışmada verilen sonuçlar; çözeltideki bakır konsantrasyonunun artmasıyla alaşımdaki bakır içeriğinin artması, diğer deney şartları sabitken artan akım yoğunluğu ile bakır içeriğinin ve görünür yoğunluğunun düşmesi, yine sabit deney şartlarında artan pH ile alaşımın bakır içeriğinin düşmesi ve sıcaklığın arttırılması ile alaşımdaki bakır miktarının artması şeklinde özetlenebilir. Elektroliz şartlarından bağımsız olarak elde edilen bronz tozlarının dendritik şekilli partiküllerden oluştuğu belirtilmiştir [17].

Fedyushkina ve Pomosov, sülfamin esaslı elektrolitlerden hareketle elektrokimyasal yöntemle bakır-kalay alaşım tozu üretimi üzerine çalışmışlardır. Deneylerde katot olarak paslanmaz çelik, anot olarak bakır kalay alaşımı kullanmışlardır. Elektrolitte toplam metal iyonu konsantrasyonu 0,3 mol/l'dir. Deneyler 100–300 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sülfürik asit konsantrasyonunun, sirkülasyon hızının, sıcaklığın ve akım yoğunluğunun alaşım bileşimine ve akım verimine etkisi araştırılmıştır. Makalede verilen sonuçlarda; sülfürik asit konsantrasyonunun artışı ile akım verimi değerlerinde düşüş, sıcaklığın artışıyla ise akım verimi değerlerinde artış şeklinde bildirilmiş ve optimum elektroliz sıcaklığı

27–30 °C olarak belirtilmiştir. Çalışmada, elektrolit bileşimindeki bakır ve kalay iyon konsantrasyon oranının akım verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı, sirkülasyon hızının arttırılması ve akım yoğunluğundaki artış ile akım veriminin azaldığı ifade edilmiştir [13].

Bronz tozlarının elektrokimyasal üretimine yönelik gerçekleştirilen literatür araştırmasında alaşım kaplamaya yönelik çok sayıda makale bulunmasına rağmen elektrolitik toz üretimine yönelik az sayıda yayına rastlanmıştır. Yukarıda özetlenen bronz tozu üretimine yönelik çalışmalar dışında kaplama şartlarının bilinmesinin benzer çözeltilerden elektrolitik toz üretim şartlarını belirlemede anlamlı olacağından bronz kaplama işlemine yönelik son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Shepeleva ve diğ., tripolifosfat içeren çözeltilerden nikel levhalar üzerine Cu-Sn alaşım kaplanması konusunda çalışmışlardır. Gerçekleştirilen çalışmada, elektrolitin 75 g/l $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 18 g/l CuSO_4 , 4 g/l SnSO_4 içermekte olduğu ve 8.3–8.5 arasında pH değerlerinde potansiyostatik olarak çalışıldığı belirtilmiştir. Yapılan X-ışını analizlerine göre, elde edilen alaşımların; ϵ - Cu_3Sn , η - Cu_6Sn_5 ve β Sn fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Bakır ve kalayın bir arada redüklendiği şartlarda alaşımda düşük kalay içerikli ϵ fazı olan Cu_3Sn elde edilirken, potansiyel daha negatif hale geldikçe, yüksek kalay içerikli η fazının Cu_6Sn_5 ortaya çıktığı belirtilmiştir [47].

Galdikiene ve Mockus, sülfat çözeltilerinden elektrokimyasal yöntemle platin yüzeyler üzerine bakır-kalay alaşımı kaplamışlardır. Çalışmada kaplama bileşimi, elektrolit bileşimine bağlı olarak incelenmiştir. Farklı konsantrasyondaki bakır ve kalay iyonları içeren çözeltilerden gerçekleştirilen kaplama işlemi sonucunda, değişen konsantrasyona bağlı olarak katodik proses hızının ve buna bağlı olarak da kaplama bileşiminin değiştiği ifade edilmiştir [48].

Carlos ve diğ., 0.12 M CuSO_4 , 0.10 M SnCl_2 , 1.0 M H_2SO_4 içeren çözeltilerden bakır-kalay elektrolizi konusunda çalışmışlar ve elde edilen kaplamalarda kimyasal kararlılık açısından potasyum sodyum tartarat ilavesinin etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir: Cu-Sn asit kaplama banyosunda tartaratın bulunması, taze hazırlanmış bir banyonun akım verimini değiştirmemekte, fakat çözeltinin yaşlanması

ile ortaya çıkan verim kaybını azaltmaktadır. Hem tartarat içeren hem de içermeyen çözeltiler için optimum akım yoğunluğu $\sim 11 \text{ mA/cm}^2$ dir [49].

Beattie ve Dahn, bakır kalay alaşımlarını elektrokimyasal olarak farklı yüzeylerde biriktirmişlerdir. Deneylerde; 36 g/l SnP_2O_7 , 135 g/l $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ve 1 g/l $\text{CuP}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ içeren pirofosfat esaslı çözeltiler kullanılmışlardır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen elektroliz ve tavlama işlemi sonucunda alaşımların $\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$, Cu_6Sn_5 , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn}$, Cu_3Sn , $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}$ olmak üzere beş stokiometrik bölge içerdiği bildirilmiştir [50].

Finazzi ve diğ., siyanürsüz ve ligand olarak sorbitol içeren bir Cu-Sn kaplama banyosu ile çalışmışlardır. Bu banyoda, Cu-Sn birikmesinin voltammetrik (sabit voltaj) eğrisi ile indirgenme sürecinin bakırın birikmesi ile aynı özelliklere sahip olduğunu göstermişlerdir. Cu-Sn biriktirme sürecinin kütle transferi ile kontrol edildiği hidrodinamik çalışmalar ile gösterilmiş ve $\text{Cu}^{+2}/\text{Sn}^{+4}$ kompleksinin difüzyon katsayısının 8.1×10^{-8} olduğu belirlenmiştir. Sorbitol 0.15-0.30-0.45 M olmak üzere değişen konsantrasyonlarda kullanılmıştır. Cu(30)-Sn(70) için; 0.06 M bakır sülfat, 0.14 M Na_2SnO_3 (sodyum stannat), Cu(50)-Sn(50) için; 0.10 M bakır sülfat, 0.10 M Na_2SnO_3 ve Cu(70)-Sn(30) için; 0.14 M bakır sülfat, 0.06 M Na_2SnO_3 kullanmışlardır [51].

Subramanian ve diğ., glukonat bazlı sülfat banyolarından düşük karbonlu çelik altlıklar üzerine bakır-kalay alaşım kaplama konusunda çalışmışlar ve elde edilen kaplamanın heterojen yapıda olup, hekzagonal $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, ortorombik $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$, tetragonal $\beta\text{-Sn}$ ve kübik Cu fazlarını içerdiğini belirtmişlerdir [52].

Medvedev ve diğ., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{SO}_4$, SnSO_4 , H_2SO_4 ve benzil alkol içeren çözeltilerden bakır-kalay alaşım elektrolizi konusunda çalışmışlardır. $30\text{--}50 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda çalışarak, %95–98 akım verimiyle, % 11–18 Sn içeren alaşım kaplama gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir [53].

Vorobyova ve diğ., oda sıcaklığında, galvanostatik olarak CuSO_4 , SnSO_4 ve H_2SO_4 içeren çözeltilerden bakır - kalay alaşım kaplama üzerine çalışmışlardır. Üretilen Cu-Sn

filmlerin kristalin ve amorf fazlardan oluşan heterojen yapıda oldukları sonucunu elde etmişlerdir [54].

Correia ve diğ., yaptıkları çalışmada pirofosfat esaslı elektrolitlerden Cu-Sn kaplamalar elde etmişlerdir. Araştırmacılar; CuCl_2 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HCl ve SnCl_2 içeren çözeltilerden potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntem ile kaplama gerçekleştirmişlerdir [55].

Low ve Walsh, gerçekleştirdikleri çalışmalarında metanosülfonik asit içeren çözeltilerden kalay, bakır ve kalay-bakır alaşımları üretmişlerdir. % 3–9 Cu içeren koyu gri, % 50–60 Cu içeren açık kahverengi ve % 70–80 Cu içeren altın sarısı renkli alaşımlar elde etmişlerdir [56].

2.7. DENEY TASARIM YÖNTEMİ

Deney tasarımı bir prosesin performansını iyileştirmek amacıyla, bu prosesi etkileyen faktörler üzerinde değişiklikler yaparak, prosesin çıktısı üzerindeki değişkenliklerin gözlemlenmesi ve yorumlanmasıdır. Deney tasarımı yöntemi ilk defa 1920’lerde istatistikçi Sir Ronald A. Fisher tarafından tarım alanında araştırmalar yaparken bulunmuş ve geliştirilmiştir. Fisher, ayrıca, deney verilerinin analizi için bugün klasik sayılan “varyans analizi” (ANOVA) yöntemini de geliştirmiştir. Deney tasarımı tekniklerinin ilk uygulamaları tarım ve biyoloji alanlarında olmuştur. İlk endüstriyel uygulamasına ise 1930’ların başında İngiliz tekstil ve yün sanayisinde rastlanmıştır. Deney tasarımı daha sonra kimya ve ilaç sektörlerinde de uygulanmış olmasına rağmen imalat sektöründeki uygulamaları 1970’lere kadar son derece sınırlı kalmıştır. Bugün deney tasarımı teknikleri endüstrinin birçok alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [57].

İstatistiksel deney tasarımının genel olarak amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Çıktı üzerinde en çok etkiye sahip olan faktörleri belirlemek,
- İstenen çıktıyı elde etmek için kontrol edilebilen faktörlerin alacağı değerleri belirlemek,
- Çıktı üzerindeki değişkenliği mümkün olduğu kadar azaltmak için kontrol edilen faktörlerin alacağı değerleri belirlemek,

- Kontrol edilemeyen faktörlerin çıktı üzerindeki etkisini en aza indirecek şekilde kontrol edilen faktörlerin alacağı değerleri belirlemek.

Deney tasarımları; imalat proses performanslarının iyileştirilmesinde, proses geliştirmede, yeni ürün geliştirme ve var olan ürünlerin iyileştirilmesi gibi birçok mühendislik çalışmasında kullanılan ve kritik öneme sahip bir araçtır. Deney tasarımı yöntemleri, mühendislikte temel tasarım konfigürasyonlarının geliştirilmesinde ve alternatif konfigürasyonların karşılaştırılmasında, malzeme alternatiflerinin seçiminde, sağlam bir ürün üretmek için gerekli tasarım parametrelerinin belirlenmesinde, ürün performansını etkileyen tasarım parametrelerinin belirlenmesinde uygulanmaktadır [57].

Deneysel tasarımda tam faktöriyel deney tasarım, kesirli faktöriyel tasarım, tamamen rasgeleleştirilmiş tasarım, rasgeleleştirilmiş blok Tasarım, Plackett-Burman tasarımları, yanıt yüzey tasarımları, karışım tasarım (mixture design), Taguchi tasarımları gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Her türlü deneyde kullanılabilecek farklı teknikler mevcuttur. Kimi zaman aynı deney için birden fazla teknik kullanmak mümkünken; kimi zaman da deneyin amacına, çeşidine ve seçilen faktörlere bağlı olarak bir teknikle çözüme gitmek gerekmektedir [58].

2.7.1. Tam Faktöriyel Tasarım

Deney tasarım yöntemi olarak tam faktöriyel tasarım kullanıldığında, 1 seviye ve k faktör sayısı olmak üzere, deney sayısı (N), $N = 1^k$ olmaktadır. Tablo 2.6’da iki seviyeli değişen faktör sayısına bağlı olarak tam faktöriyel tasarım ve gerçekleştirilmesi gereken deney sayıları verilmektedir.

Tablo 2.6: Değişen faktör sayısına bağlı olarak 2 seviyeli tam faktöriyel tasarım ve gerçekleştirilmesi gereken deney sayıları [59].

Faktör Sayısı	Deney Sayısı
2	4
3	8
4	16
5	32
6	64
7	128

Tabloda görüldüğü gibi 6 ve üzeri sayıda faktör ile çalışıldığında, tam faktöriyel tasarım çok fazla sayıda deney gerektirmekte ve verimli olmamaktadır. Kesirli faktöriyel tasarım ise parametrelerin temel etkilerini görmek amacıyla tam faktöriyel tasarımdaki bazı deneylerin yapılmaması ile gerçekleştirilir. Tam faktöriyel tasarımda 4 faktörün 5 seviyede incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmesi gereken deney sayısı, $N=5^4$ yani 625 olmaktadır [59].

2.7.2. Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology); proses geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimizasyonu için kullanışlı istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir bileşkesidir. Hali hazırda bulunan ürün tasarımlarının geliştirilmesinin yanı sıra yeni ürünlerin tasarım, geliştirme ve formülasyonunda da önemli uygulamalara sahiptir. Yanıt Yüzey Yöntemi'nin (YYY) en geniş uygulaması, endüstride ürün veya prosesin kalite ve performansını etkileyen birçok girdi değişkeninin talep edilen sonuçlara (yanıtlara) göre optimize edildiği çalışmalardır.

Girdi değişkenleri bağımsız değişkenler olarak isimlendirilir ve bunlar araştırmacı tarafından kontrol edilmektedir. Araştırmacı, Eşitlik 2.20'de verilen şekilde kontrol edilebilir girdi değişkenleri $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ 'ya bağlı bir yanıt (y) içeren ürün, proses veya sistem ile ilgilenir [60].

$$y = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) + \varepsilon \quad (2.20)$$

Yanıt fonksiyonu bilinmemektedir ve bazı durumlarda karmaşık olabilir. ε , yanıtta ölçüm hataları gibi fonksiyonda bulunmayan değişim kaynaklarını temsil eden terimdir ve istatistiksel hata olarak geçer. $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ terimleri ölçümün doğal birimlerinde ($^{\circ}\text{C}$, g/l konsantrasyon, vb.) olduklarından doğal değişkenler olarak adlandırılır. Birçok YYY çalışmasında bu doğal değişkenleri $x_1, x_2, \dots, x_k$ gibi kodlu değişkenlere dönüştürmek kullanışlıdır. Kodlu değişkenler ile gerçek yanıt fonksiyonu Eşitlik 2.21'deki gibi gösterilir [60].

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (2.21)$$

Gerçek yanıt fonksiyonu olan fonksiyonun şekli bilinmemekte ve yaklaşım yapmak gerekmektedir. Gerçekte, YYY'nin başarılı bir şekilde kullanımı araştırmacının

fonksiyon için uygun bir yaklaşım geliştirme yeteneğine bağlıdır. Birçok durumda birinci dereceden veya ikinci dereceden model kullanılır. İki bağımsız değişken durumunda birinci dereceden model kodlu değişkenler ile Eşitlik 2.22'deki şekilde olacak ve 3 boyutta yanıt yüzey x_1 - x_2 boşluğunda uzanan bir düzlem olacaktır [60].

$$\eta = \beta_0 + \beta_1.x_1 + \beta_2.x_2 \quad (2.22)$$

Birinci dereceden model, fonksiyonda çok az eğrilik olduğunda, araştırmacı bağımsız değişken bölgesinden görece küçük bir bölge üzerinde gerçek yanıt için yaklaştığında uygundur. Eşitlik 2.22'deki birinci derece modeli bazen ana etki modeli olarak da adlandırılır, çünkü x_1 ve x_2 olmak üzere iki değişkenin sadece ana etkilerini içermektedir. Eğer bu değişkenler arasında bir etkileşim söz konusu ise; bu, modele Eşitlik 2.23'teki şekilde eklenir:

$$\eta = \beta_0 + \beta_1.x_1 + \beta_2.x_2 + \beta_{12}.x_1.x_2 \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.23 etkileşim içeren bir birinci derece modeli vermektedir. $\beta_{12}.x_1.x_2$ terimi yanıt fonksiyonundaki eğriliği verir [60].

Genellikle yanıt yüzeydeki eğrilik, etkileşim terimini içerse de birinci derece modelin yetersiz olacağı kadar güçlüdür ve bu durumda ikinci derece bir modele ihtiyaç vardır. Bu şekilde iki değişkenli ikinci derece model Eşitlik 2.24'te verilmiştir [60].

$$\eta = \beta_0 + \beta_1.x_1 + \beta_2.x_2 + \beta_{11}.x_1^2 + \beta_{22}.x_2^2 + \beta_{12}.x_1.x_2 \quad (2.24)$$

İkinci derece model YYY'de birçok nedenle kullanılmaktadır. Bu nedenler;

- İkinci derece model çok esnektir. Çok geniş fonksiyonel form alabilir, gerçek yanıt yüzeye yaklaşım için uygundur.
- Katsayıların (β 'lar), ikinci derece modelde tahmin edilmesi kolaydır.
- Gerçek yanıt yüzey problemlerini çözmede uygunluğuna dair pratik tecrübe bulunmaktadır [60].

Eşitlik 2.25 ve 2.26'da sırasıyla birinci derece model ve ikinci derece modelin gösterimi verilmiştir [60].

$$\eta = \beta_0 + \beta_1.x_1 + \beta_2.x_2 + \dots + \beta_k.x_k \quad (2.25)$$

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.26)$$

Bu eşitliklerde yer alan her parametre (faktör) ve bu parametrelerin etkileşimi gerçek yanıtta yer almayabilir. Parametreler ve parametrelerin etkileşimlerinin anlamlı olup olmadığının belirlenmesi amacıyla p değerleri incelenir. Parametrelerden p değeri diğerlerine göre daha yüksek olanların analizden çıkarılarak oluşturulduğu modele indirgenmiş model denir. Bu aşamada null hipotezi olarak adlandırılan bir hipotez oluşturulabilir.

H_0 = Etki anlamlı değil

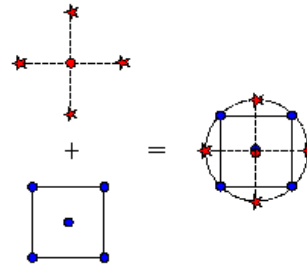
H_1 = Etki anlamlı

Bu hipotezin test edilmesi, önceden belirlenen bir güvenlik aralığı ile alakalıdır. Eğer bir proseste güvenlik düzeyi % 95 olarak belirlenmiş ise anlamlılık düzeyi 0.05'dir. Yapılan analiz sonucunda elde edilen her bir p değeri 0.05 değeri ile karşılaştırılarak, yanıt yüzey üzerine etkisi belirlenir. $p \leq 0.05$ iken etki anlamlı, $p > 0.05$ iken etki anlamlı değildir [58].

R^2 , modelde $x_1, x_2, \dots, x_k$ gibi eğilimin yönünü belirleyen değişkenlerin kullanılması ile elde edilen yanıtın değişkenliğindeki azalma miktarının bir ölçüsüdür. R^2 'nin büyük değeri regresyon modelinin iyi olduğunu göstermez çünkü modele istatistiksel olarak önemli olsa da olmasa da bir değişkenin eklenmesi her zaman R^2 değerini artırır. Genelde R_{adj}^2 istatistiği modele değişkenler ilave edildikçe artmaz, eğer önemsiz terimler eklenirse R_{adj}^2 değeri düşecektir. R^2 ve R_{adj}^2 değerleri birbirinden önemli ölçüde farklı ise bu önemsiz terimlerin modelde bulunduğunu gösterir. Modele yeni terimleri eklenmesi ile R_{adj}^2 değeri düşüyor ise bu terimlerin önemsiz olduğu anlaşılır [60].

Yanıt Yüzey Yöntemi'nin kullanılması, yapılması gereken deney sayısını azaltmak ve parametreler arası ilişkiyi belirlemek açısından önem taşımaktadır. Yanıt yüzey yöntemi Box-Behnken tasarımı ve Box-Wilson mekezi kompozit tasarımı olmak üzere iki ana başlığa ayrılmaktadır. Box-Behnken tasarımı, faktöriyel veya kesirli faktöriyel tasarımın yerleştirilmediği bağımsız ikinci dereceden tasarımıdır. Bu tasarımda, kombinasyonlar

proses boşluğunun kenarlarının orta noktalarında ve merkezde bulunmaktadır. Box-Wilson merkezi kompozit dizaynı genel olarak merkezi kompozit dizayn olarak adlandırılmakta ve eğriliğe izi veren ‘yıldız noktaları’ grubu ile birlikte eklenmiş merkez noktaları yerleştirilmiş faktöriyel veya kesirli faktöriyel tasarım içermektedir. Eğer her bir faktör için dizayn boşluğundan faktöriyel noktaya olan mesafe ± 1 ise, dizayn boşluğunun merkezinden yıldız noktasına mesafe $|\alpha| > 1$ olacak şekilde $\pm\alpha$ ’dır. α ’nın kesin değeri tasarım için istenilen özelliklere ve bulunan faktör sayısına bağlıdır. Bir merkezi kompozit dizayn, dizaynda bulunan faktör sayısının iki katı yıldız noktası içerir. Yıldız noktaları dizayndaki her bir faktör için yeni ekstrem (düşük ve yüksek) değerleri simgeler [59].



Şekil 2.10: İki faktör ile merkezi kompozit tasarım oluşturulması [59].

α ’nın değeri merkezi kompozit tasarımın faktöriyel kısmında deneylerin yineleme sayısına bağlıdır.

$$\alpha = [\text{faktöriyel yineleme sayısı}]^{1/4} \quad (2.27)$$

Eşitlik 2.27’de α eğer faktöriyel tam faktöriyel ise, Eşitlik 2.28’deki hali alır [59].

$$\alpha = [2^k]^{1/4} \quad (2.28)$$

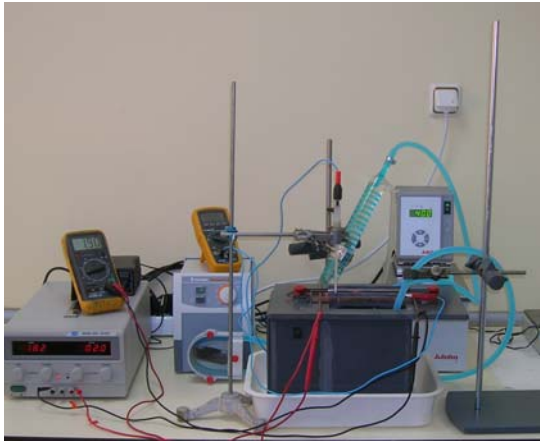
Tablo 2.7: Faktör sayısının bir fonksiyonu olarak α ’nın tipik değerleri [59].

Faktör Sayısı	Faktöriyel Pay	± 1 ’ e göre ölçeklendirilmiş α değeri
2	2^2	$2^{2/4} = 1.414$
3	2^3	$2^{3/4} = 1.682$
4	2^4	$2^{4/4} = 2.000$
5	2^{5-1}	$2^{4/4} = 2.000$
5	2^5	$2^{5/4} = 2.378$
6	2^{6-1}	$2^{5/4} = 2.378$
6	2^6	$2^{6/4} = 2.828$

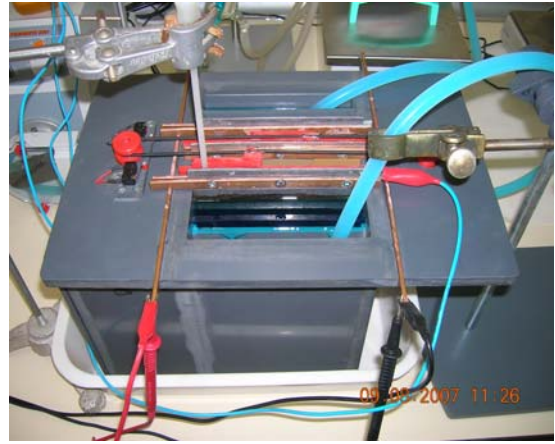
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. BAKIR TOZU ÜRETİM DENEYLERİ

Elektrolitik bakır tozu üretim deneyleri modifiye edilmiş düşey elektrotlu elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Hücrede iki adet % 6 Sb içeren kurşun levha anot olarak, bir adet 316L paslanmaz çelik katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Toz metal üretimin hedefleyen elektroliz sistemlerinin en önemli teknik sorunlarından biri, katot yüzey alanının işlem süresince değişmesi nedeniyle proses sürekliliğinin sağlanamamasıdır. Deneylerde kullanılan hücreyi, klasik elektroliz hücrelerinden ayıran en önemli özellik katodun her iki yüzeyine 0.5 ± 0.1 mm mesafede konumlanan bir çift sıyrıcının varlığıdır. Sıyrıcı takımı, deney süresince katodun her iki yüzeyinde birbirlerine zıt yönde, sürekli ve sabit bir hızla hareket ederek oluşan bakır tozunun katot yüzeyinden sıyrılarak hücre tabanında birikmesini sağlamıştır. Bunun sonucu olarak da katot yüzey alanı deney süresince tanımlı ve sabit kalarak sabit boyutlu elektroda geçiş yapılmış ve süreksizlik sorunu çözülmüştür. Deney setinin fotoğrafı ve sıyrıcı bıçaklara ait detay fotoğraf Şekil 3.1’de verilmektedir.



a



b

Şekil 3.1: Metalik bakır tozu üretiminde kullanılan elektroliz hücresi (a) ve sıyrıcılara ait detay (b).

Bakır tozu üretim deneylerinde kullanılan elektrolitler, analitik safiyetteki $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 ve destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm deneylerde kullanılan elektrolit hacmi 3.5 litredir. Katot potansiyellerinin ölçümünde ve referans elektrot olarak da standart kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır.

Elektrolitik bakır tozu üretimine yönelik gerçekleştirilen deneylerde elektrolit sirkülasyon hızı, sıyrıcı-katot mesafesi ve hızı sabit olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu deney sisteminde oluşan tozların mikroyapısı ve akım verimleri aşağıdaki parametreler ve seviyeleri çerçevesinde incelenmiştir.

- Akım yoğunluğu: 100, 125, 130, 140, 150, 160 175, 200 ve 210 mA/cm²
- Elektrolit sıcaklığı: 30, 45, 60 °C
- Elektrolit bileşimi: 7.5, 10, 20, 30, 40 g/l Cu²⁺ ve 150 ± 10 g/l H₂SO₄ sabit

3.2. BAKIR-KALAY ALAŞIM TOZU ÜRETİM DENEYLERİ

Bakır-kalay alaşım tozu üretim deneylerin gerçekleştirildiği deney setinin fotoğrafı Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2: Elektrokimyasal Cu-Sn tozu üretimi deney seti

Cu-Sn alaşım tozu üretim şartlarını optimize etmeye yönelik gerçekleştirilen deneylerde kullanılan elektrolitler CuSO₄.5H₂O, SnCl₂.2H₂O ve Na₅P₃O₁₀ (Sodyum Tripoli-fosfat) bileşenlerinden oluşmaktadır. Elektrolitlerin tümü, bakır ve kalay mol oranları toplamı 0.14 mol/l olacak şekilde, analitik saflıktaki kimyasallardan ve destile su kullanılarak 250 ml sabit hacimde hazırlanmıştır. Elektrolit pH değeri tüm deneylerde 7.25–7.55 arasındadır. Kompleks yapıcı olarak Na₅P₃O₁₀ tüm deneylerde 0.55 mol/l olarak kullanılmıştır. Elektroliz hücresinde katot malzemesi olarak 316L paslanmaz çelik, anot malzemesi olarak % 6 Sb alaşımlı kurşun levha ve referans elektrot olarak da standart kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen deneylerde; Cu/Sn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızı olmak üzere dört parametre yanıt yüzey analiz deneysel tasarım metodu kullanılarak beş seviyede incelenmiştir (Tablo 3.1). Elde edilen sonuçlar % 95 güven aralığında değerlendirilmiştir. Dört bağımsız değişkeni olan bir deney sistemi için gerçekleştirilecek deney sayısı ve koşulları merkezi kompozit tasarıma uygun olarak Minitab 15 ve Statistica 8 istatistiksel programları yardımıyla yapılmıştır. Bu programlar, sistemin vereceği cevaba veya cevaplara uygun olarak matematiksel ve istatistiksel verileri düzenleyerek uygun bir yaklaşım fonksiyonuyla en az deney sayısı ile deney sonuçlarını modellemek ve genelleştirmek amacı ile kullanılmıştır.

Tablo 3.1: İncelenen parametreler ve seviyeleri

Parametre Seviyeleri	Cu/Sn Mol Oranı (x_1)	Akım yoğunluğu (x_2) (mA cm^{-2})	Sıcaklık (x_3) ($^{\circ}\text{C}$)	Karıştırma Hızı (x_4) (dak^{-1})
-2	2	50	30	0
-1	3.5	75	35	100
0	5	100	40	200
1	6.5	125	45	300
2	8	150	50	400

3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ANALİZ TEKNİKLERİ

Deneylerde elde edilen bakır ve bronz tozları çözeltiden alındıktan sonra, önce bol miktarda saf su ile ardından etanol ile yıkanmış ve etanol içinde saklanmıştır. Analizlerden evvel tozlar etanolden çıkarılmış ve vakum altında 85°C 'de dört saat süreyle kurutulmuştur. Tozların morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır. Tozların görünür yoğunlukları Arnold metre kullanılarak belirlenmiştir.

3.3.1. Kimyasal Analiz

Cu-Sn alaşım tozu üretimlerinin gerçekleştirildiği bronz elektrolitlerinden yaş bakır ve kalay analizleri ICP (Spectro Ciros Vision) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinde ise kimyasal analiz hem ICP hem de aşağıda ayrıntılı olarak tanıtılan titrasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.1. Bakır Analizi

Çözeltiden pipet yardımıyla 10 ml numune alınarak, saf suyla hacmi 100 ml'ye tamamlanmaktadır. Çözeltideki Cu^{2+} iyonlarının indirgenmesini sağlamak amacıyla yaklaşık 6 g katı KI ilave edilmektedir. Bu sırada çözeltinin rengi kahverengiye dönüşmektedir. Titrasyon işleminden önce, 1-2 ml nişasta çözeltisi (1 g Nişasta 100 ml suda stoklanarak hazırlanan % 1'lik nişasta çözeltisi) ilave edilerek çözeltinin renginin koyu maviye dönüşümü sağlanmaktadır. Bu işlemlerin sonunda elektrolit çözeltisi bir büret içerisindeki 0.156 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile ilk renk dönüşümünün (süt beyazı) sağlandığı noktaya kadar titrasyona tabi tutulmaktadır. Sarf edilen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin 1ml'si ana çözeltinin litresindeki 1 g Cu^{2+} miktarına karşılık gelmektedir.

3.3.1.2. Asit Analizi

Elektrolit çözeltisinden pipet yardımıyla alınan 5 ml numune bir beher içerisine koyularak saf suyla 100 ml'ye tamamlanmaktadır. Açık mavi renge dönüşen çözeltiye asit-baz indikatörü olarak yaklaşık 10 damla metil oranj damlatılmaktadır. Çözelti 1N NaOH çözeltisi ile titrasyona tabi tutulmakta ve titrasyon işlemi kırmızı rengin sarıya dönüşmesine kadar sürdürülmekte ve büret üzerinde tüketilen NaOH çözeltisi miktarı düzeltme faktörü (9.8) ile çarpılarak asit konsantrasyonu ml olarak bulunur ve geriye dönerek asit konsantrasyonu g/L cinsinden hesaplanır. % 0.05'lik Metil Oranj çözeltisinin Hazırlanması: 0.5 g Metil oranj (Merck 1.01322) 200 ml % 95'lik etil alkolde çözündürülerek 1 litrelik balon jojeye aktarılır. Hacim çizgisine kadar saf su ilave edilir. Çözeltinin rengi pH = 2.9 – 4.6 bölgesinde kırmızıdan sarıya dönüşür.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

Bakır ve bakır-kalay alaşım tozlarının morfolojik özelliklerini ve elektroliz parametrelerinin elde edilen tozun morfolojisi üzerine etkilerini tespit etmek amacıyla taramalı elektron mikroskopunda incelemeler yapılmıştır. Toz numunelerinin mikro yapı incelemesinde JEOL JSM 5600 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM analizi ile toz numunelerin görüntü analizleri yapılabildiği için toz partiküllerinin şekli, boyutu ve birbirleri ile konumları hakkında önemli sonuçlar elde edilmiştir.

4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ

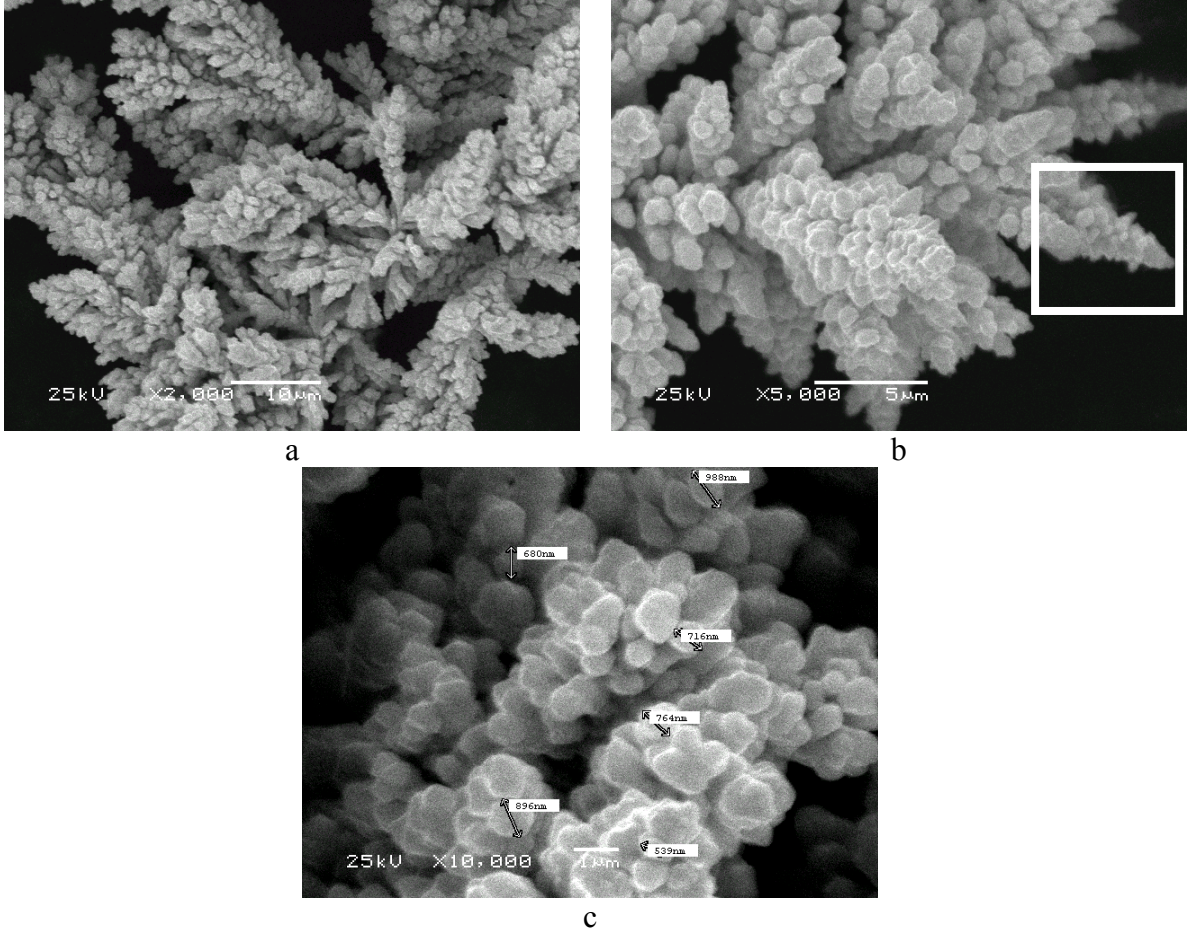
4.1. ELEKTROKİMYASAL BAKIR TOZU ÜRETİMİ DENEY SONUÇLARI

Tez çalışmasının birinci adımı olan elektrokimyasal yöntemle bakır tozu üretiminde; akım yoğunluğu, bakır iyon konsantrasyonu, ve sıcaklık gibi üretim parametrelerinin akım verimi, spesifik enerji tüketimi gibi proses verilerine, görünür yoğunluğa ve toz morfolojisine etkileri gerçekleştirilen sistematik ve tekrarlı deneylerle incelenmiştir.

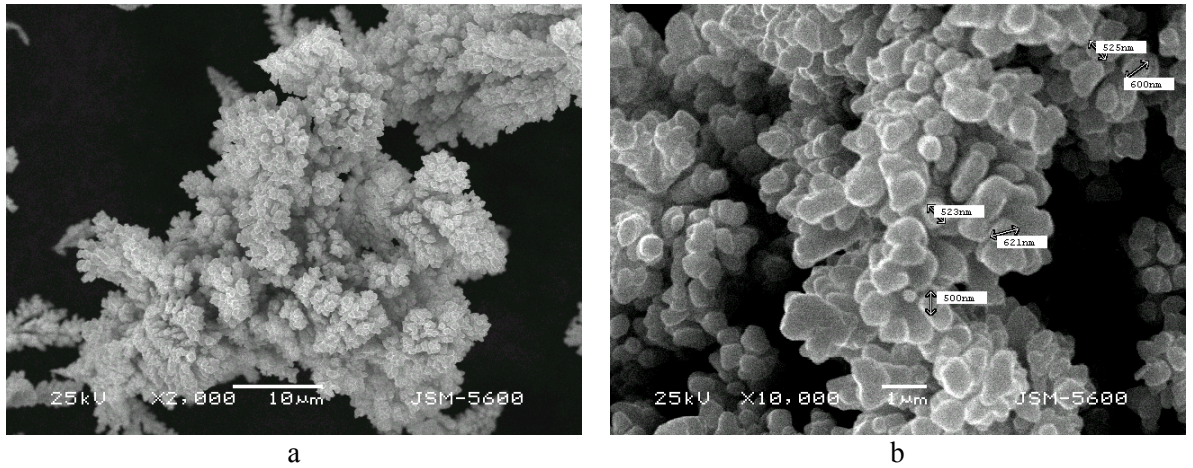
4.1.1. Akım Yoğunluğu ve Elektrolit Bileşiminin Etkisi

Akım yoğunluğu ve çözeltideki bakır iyon konsantrasyonu; akım verimi, spesifik enerji tüketimi gibi üretim verilerini ve tozun morfolojik özelliklerini belirlemede çok önemli iki parametredir. Bu iki parametreye bağlı sonuçları görebilmek amacıyla, deneysel çalışmaların başlangıcında elektrolit sıcaklığı, sirkülasyon hızı ve sıyırıcı hızı gibi parametreler sabit alınarak beş farklı bakır iyon konsantrasyonunda ($7.5\text{--}40\text{ g/l Cu}^{2+}$) ve dokuz farklı akım yoğunluğunda ($100\text{--}210\text{ mA/cm}^2$) seri deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Şekil 4.1 ve 4.2’de $7.5\text{ g Cu}^{2+}/\text{l}$ (10 dak^{-1} , $30 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$) gibi düşük konsantrasyondaki çözeltiden sırasıyla 150 ve 200 mA/cm^2 akım yoğunluklarında elde edilen tozlara ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1: 150 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri
a) x 2000, b) x 5000 ve c) x10.000 büyütme [7.5 g Cu²⁺/l, 10 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

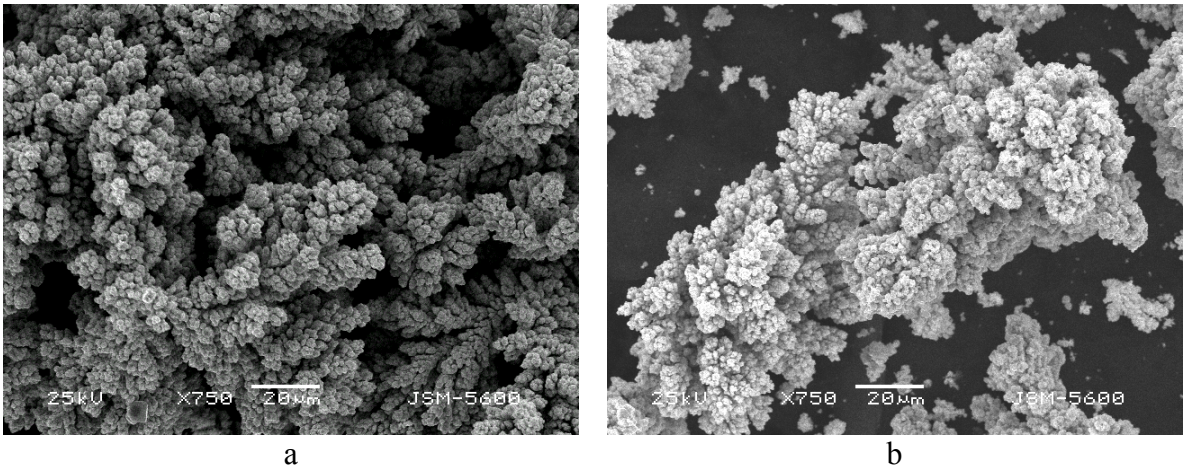


Şekil 4.2: 200 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri
a) x 2000, b) x 10.000 büyütme [7.5 g Cu²⁺/l, 10 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

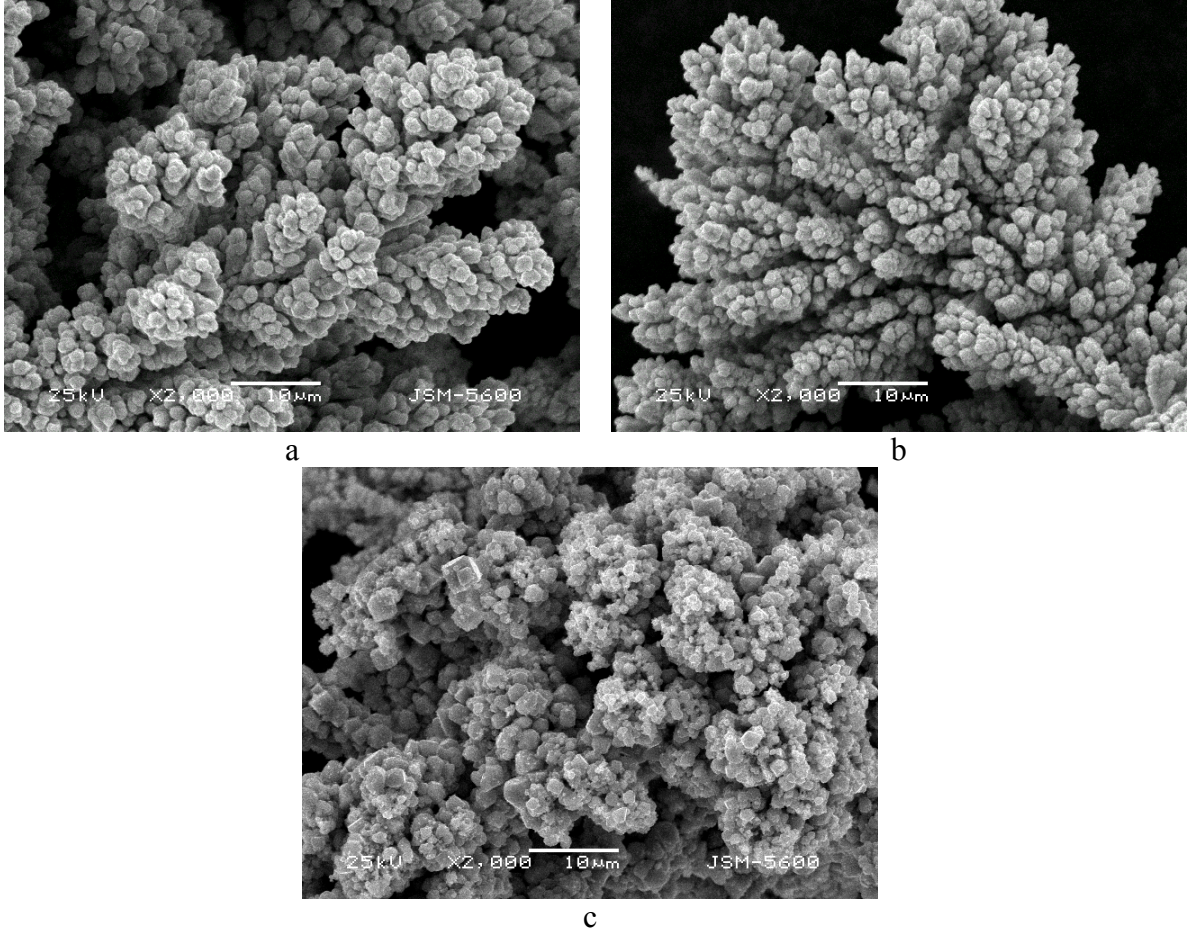
7.5 g Cu²⁺/l ve 150 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozları dağınık, üç yönde büyümüş, disperse dendrit kollarından oluşmuştur (Şekil 4.1a). Yapıya yüksek

büyütmelerde bakıldığında dendrit kollarının; belirli bir geometrik forma sahip, sınırları belirgin aglomere bakır taneciklerinden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.1b). Akım yoğunluğunun 200 mA/cm^2 değerine çıkarılmasıyla toz yapısının genel karakteristiği değişmemiş, ancak artan çekirdeklenme hızına bağlı olarak dendrit kollarını oluşturan aglomere bakır taneciklerinin tane boyutu küçülmüştür (Şekil 4.2a). 150 mA/cm^2 'de $700 \pm 200 \text{ nm}$ olan ortalama tane boyutu, akım yoğunluğunun 200 mA/cm^2 değerine çıkarılmasıyla $500 \pm 100 \text{ nm}$ aralığına düşmüştür (Şekil 4.1c ve 4.2b).

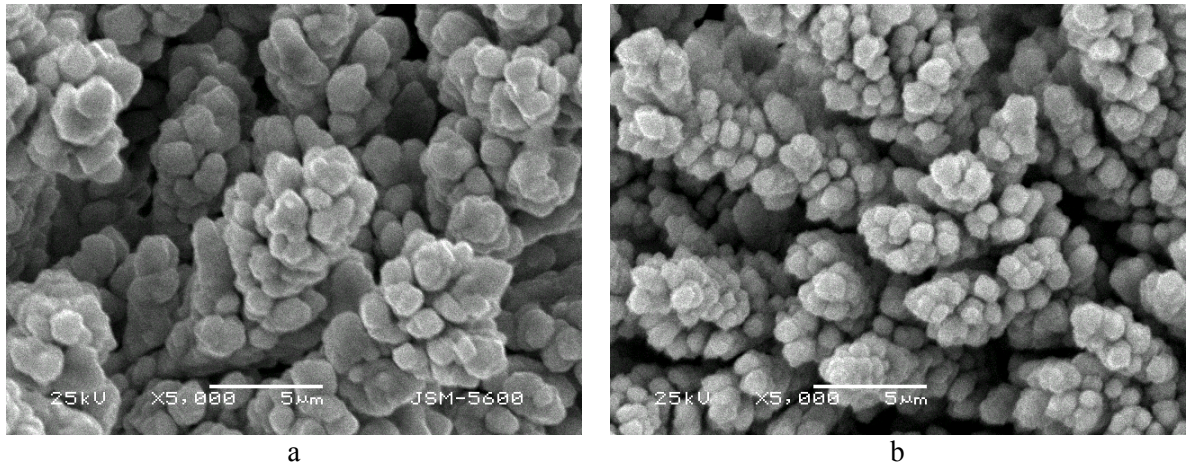
Akım yoğunluğunun elektrolitteki bakır iyon konsantrasyonuna bağlı olarak toz morfolojisine etkilerini inceleyebilmek amacıyla $10 \text{ g Cu}^{+2}/\text{l}$ 'de 150 , 200 ve 210 mA/cm^2 akım yoğunluklarında seri deneyler gerçekleştirilmiş ve bu deneylere ait SEM görüntüleri Şekil 4.3–4.5'te verilmiştir. 10 g/l 'de katotta toplanan toz bakırın her üç akım yoğunluğunda da genel görüntüsünün süngerimsi olduğunu söylemek mümkündür (Şekil 4.3 ve 4.4). Daha yüksek büyütmelerde her üç akım yoğunluğunda da toz yapısının aglomere bakır tanelerinden oluştuğu görülmekte, artan akım yoğunluğuyla bakır taneciklerinin boyutu incelmektedir (Şekil 4.4 ve 4.5). $10 \text{ Cu}^{2+}/\text{l}$ ve 200 mA/cm^2 şartlarında elde edilen bakır tozunun ortalama boyutu $900 \pm 100 \text{ nm}$ iken; artan akım yoğunluklarında $500 \pm 100 \text{ nm}$ boyut aralığına inerken; azalan akım yoğunluklarında ortalama tane boyutu mikron üstü seviyelerine artmıştır.



Şekil 4.3: $10 \text{ g Cu}^{2+}/\text{l}$ konsantrasyonda ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri $\times 750$, a) 150 mA/cm^2 , b) 210 mA/cm^2 [10 dak^{-1} , $30 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$].



Şekil 4.4: 10 g Cu^{2+} /l konsantrasyonda ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri x 2000, a) 150 mA/cm², b) 200 mA/cm², c) 210 mA/cm² [10 dak⁻¹, 30±0.5 °C].



Şekil 4.5: 10 g Cu^{2+} /l konsantrasyonda ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri x 5000, a) 150 mA/cm², b) 200 mA/cm², [10 dak⁻¹, 30±0.5°C].

Sabit akım yoğunluklarında (150 ve 200 mA/cm²) çözeltideki bakır iyon konsantrasyonunun 7.5 g/l olduğu koşullarda katotta toplanan bakır tozu dendritik

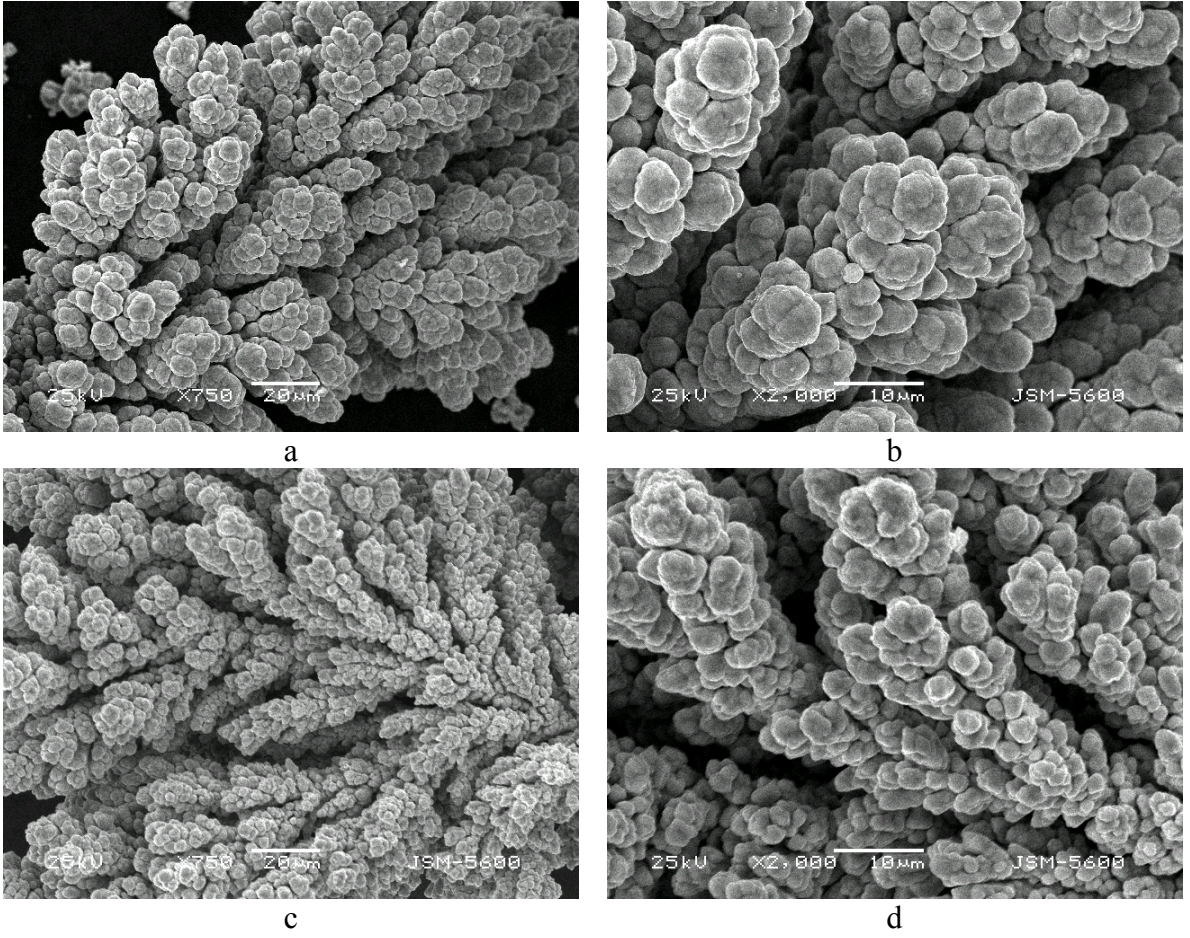
formda iken (Şekil 4.1 ve 4.2) konsantrasyonun 10 g/l ye çıkmasıyla yapı aglomere bakır taneciklerinin oluşturduğu forma dönüşmüştür (Şekil 4.5).

10 g Cu²⁺/l, 10 dak⁻¹, 30±0.5 °C şartlarında farklı akım yoğunluklarında elde edilen tozların ölçülen görünür yoğunluk değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Görünür yoğunluk değerleri artan akım yoğunluğu ile azalmaktadır. Bu sonuçlar SEM yapılarını destekler şekildedir.

Tablo 4.1. Görünür yoğunluk değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimi
[10 g Cu²⁺/l, 10 dak⁻¹, 30±0.5 °C]

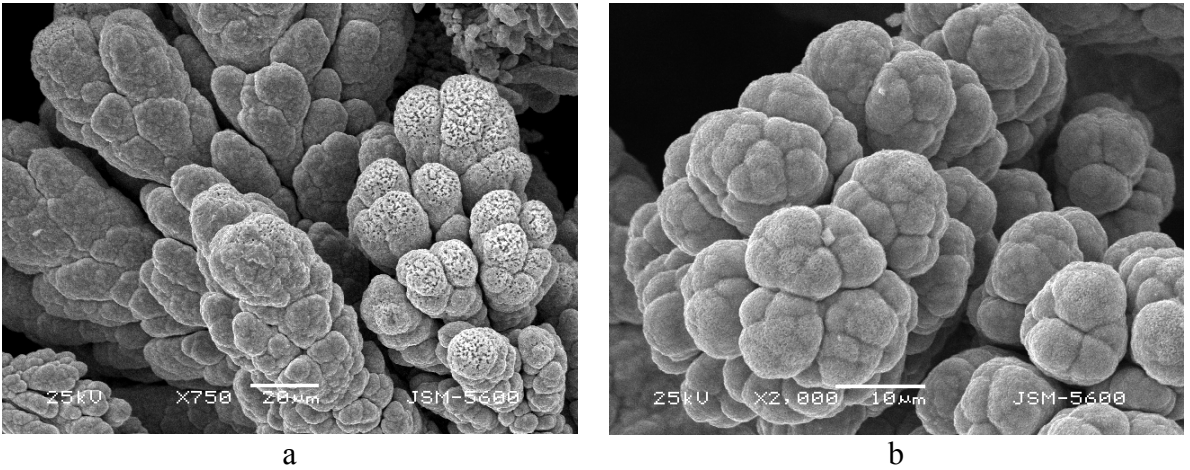
Akım Yoğunluğu [mA/cm ²]	Görünür Yoğunluk [g/cm ³]
150	0.88
175	0.66
200	0.66
210	0.63

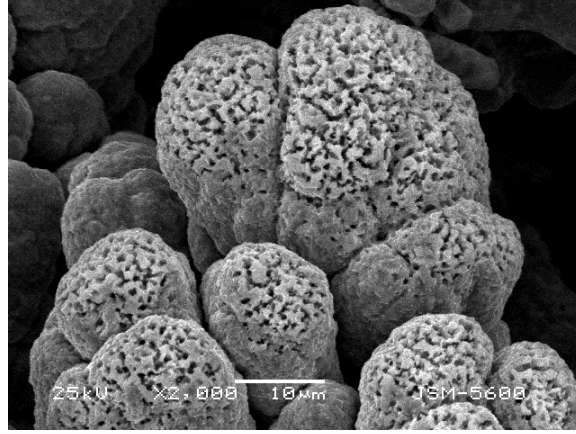
Elektrolit içerisindeki bakır konsantrasyonunun 20 g Cu²⁺/l değerine çıkarılmasıyla, 150 ve 200 mA/cm² olmak üzere iki farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen bakır tozlarının genel görüntüsü Şekil 4.6’da verilmiştir. Genel yapı 10 g/l’deki görüntüye benzer olarak, ana kollar üzerinde aglomere olmuş bakır taneleri şeklindedir. Kollar tek yönde gelişmiş ve ana gövdeye bağlı ikincil kollar gelişmemiştir. Her iki akım yoğunluğunda ve 20 g Cu²⁺/l konsantrasyonda edilen bakır tozlarına yakından bakıldığında bakır taneciklerinin tane sınırlarını koruyamadığı, birleşerek iri/kaba taneli bir görüntü verdiği söylenebilir. Konsantrasyonun 10 g/l’den 20 g/l’ye çıkmasıyla her iki akım yoğunluğunda da bakır tanelerinin ortalama tane boyutu artmış, 20 g/l’deki deneylerde ise yapıyı oluşturan tanelerin ortalama tane boyutu akım yoğunluğunun artmasıyla düşüş göstermiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: 20 g Cu^{2+} /l konsantrasyonundaki çözeltiden iki farklı akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) ve b) 150 mA/cm², c) ve d) 200 mA/cm² a) ve c) x 750, b) ve d) x 2000 [10 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

Şekil 4.7’de; 30 g Cu^{2+} /l bakır iyon konsantrasyonuna sahip ve 150 mA/cm²’de, Şekil 4.8’de ise yine aynı konsantrasyonda ancak 200 mA/cm²’de gerçekleştirilen deneye ait SEM görüntüleri verilmiştir.

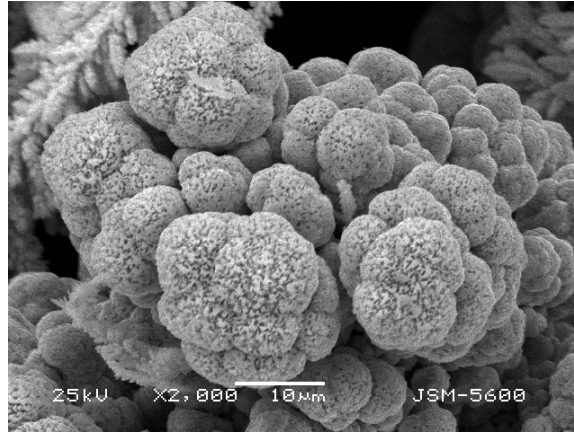




c

Şekil 4.7: 150 mA/cm² akım yoğunluğu ve 30 g Cu²⁺/l konsantrasyonda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri: a) x 750, b) ve c) x 2000 büyütme [10 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

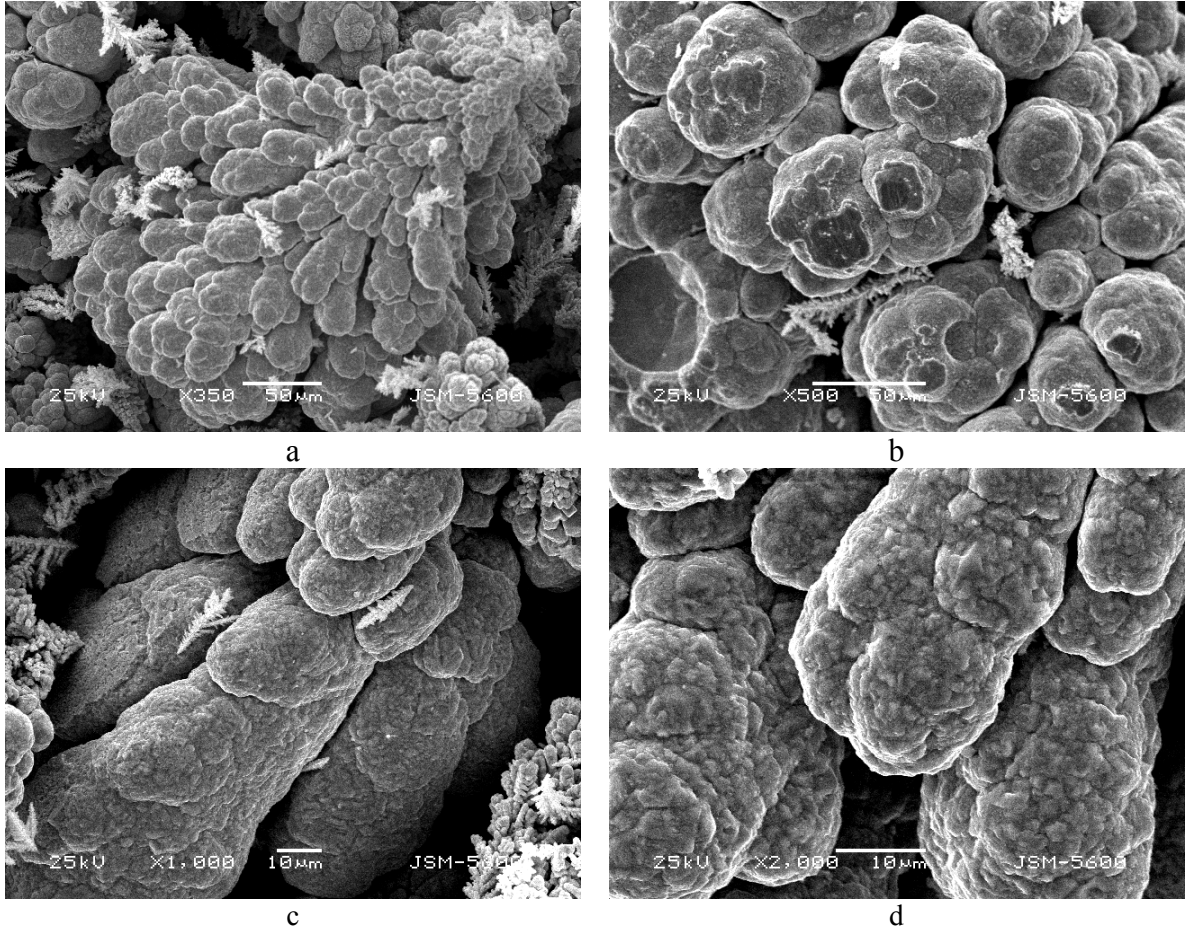
30 g Cu²⁺/l konsantrasyonunda ve 150 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneye ait SEM görüntüsü incelendiğinde; toz yapısının esas itibariyle; tanelerin birleşerek sınırlarının belirsizleştiği, tek yönde uzamış kalın-kaba kollardan oluştuğu görülmektedir. Yapıya üstten bakıldığında; tanelerin aglomere olarak aşırı büyüdüğü ve karnabahar görüntüsü aldığı görülmektedir. Bu temel yapıya, poroz karnabahar görüntüsü eşlik etmektedir. Akım yoğunluğu 200 mA/cm² değerine çıkarıldığında ise, taneciklerin birleşerek oluşturduğu poroz karakterdeki karnabahar görünümü tüm yapıya hâkim olacak şekilde baskındır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: 200 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 30 g Cu²⁺/l konsantrasyonda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüsü x 2000 büyütme [10 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

Şekil 4.9'da ise 40 g Cu²⁺/l konsantrasyonunda ve 200 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Katoda yakın bölgede relatif ince tanelerin irileşerek büyüdüğü (Şekil 4.9a) ve bu taneciklerin birleşerek yaklaşık

15–20 mikron $\varnothing$ unda, tek yönde gelişim gösteren dallar şekline dönüştüğü görülmektedir (Şekil 4.9c ve 4.9 d). Dallar oldukça sık istiflenmiştir (Şekil 4.9b).



Şekil 4.9: 200 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 40 g Cu²⁺/l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x 350, b) x 500 c) x 1000, d) x 2000 [10 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

Tablo 4.2’de 150 ve 200 mA/cm² olmak üzere iki farklı akım yoğunluğunda artan bakır konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen bakır tozlarının ölçülen görünür yoğunluk değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2. Görünür yoğunluk değerlerinin bakır iyon konsantrasyonu ile değişimi [10 dak⁻¹, 30±0.5 °C]

150 mA/cm ²		200 mA/cm ²	
Konsantrasyon [g Cu ²⁺ /l]	Görünür yoğunluk [g/cm ³]	Konsantrasyon [g Cu ²⁺ /l]	Görünür yoğunluk [g/cm ³]
7.5	0.68	7.5	0.63
10	0.88	10	0.66
20	1.11	20	1.62
30	3.10	30	2.57
40	3.38	40	2.83

Farklı akım yoğunluğu ve bakır iyon konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen bakır tozlarına genel olarak baktığımızda; bakır tozunun tane boyutu; artan bakır iyon konsantrasyonuna bağlı olarak artarken, akım yoğunluğunun artmasıyla azalmaktadır.

Akım yoğunluğu katotta biriken elektrolitik tozun morfolojisini ve tane boyutunu belirlemede önemli bir parametredir. Fazla voltajın dendritik büyüme için olması gereken minimum değeri Eşitlik 4.1’te verilmiştir [21, 42].

$$\eta \geq \eta_i = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{i_L}{i_0} \quad (4.1)$$

Eşitlikte; η fazla voltaj, η_i dendritik büyüme için gerekli minimum fazla voltaj, b_c Tafel sabiti, i_L difüzyon limit akımı ve i_0 değişim akım yoğunluğudur.

Fazla voltaj değeri, akım yoğunluğuyla doğru orantılı, konsantrasyonla ters orantılı değişmektedir [61]. Bundan dolayı sabit akım yoğunluğunda dendritik büyüme için gerekli minimum fazla voltaj değerine ancak düşük konsantrasyonlardaki çözeltilerde ulaşılmıştır. Bunun sonucu olarak da 200 mA/cm² akım yoğunluğundaki deneylerde 7.5 g/l konsantrasyonda dendritik form görülürken, yapı 10 g/l’de dendritik değildir (Şekil 4.2a ve 4.4b).

Akım yoğunluğuna bağlı olarak tane boyutunun değişimi ise; çekirdeklenme ve çekirdeklerin büyüme hızıyla ilişkilidir. Artan akım yoğunluğunda çekirdeklenme hızı çekirdeklerin büyüme hızından büyük olacağından tane boyutu incelmekte/küçülmektedir [21, 37, 62, 63].

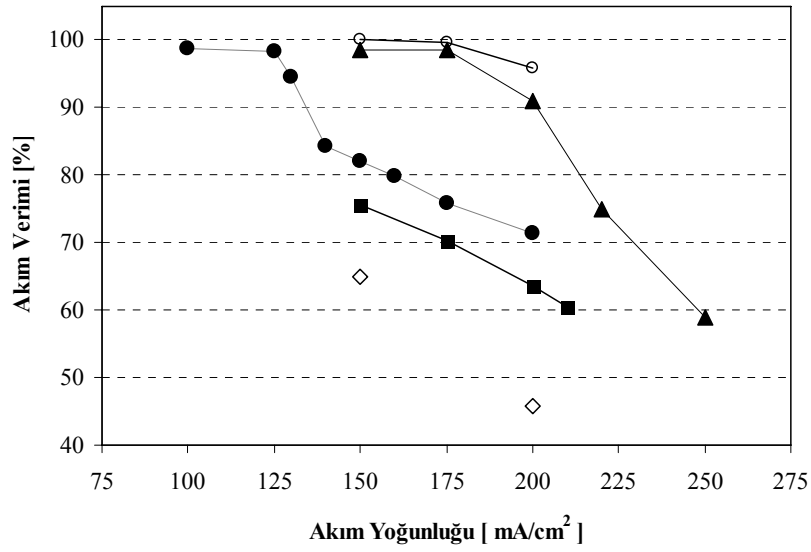
Çözeltideki bakır iyon konsantrasyonunun artması ile bakır birikme hızı artmakta [42] ve ortalama tane boyutunda artış gerçekleşmektedir [36]. Artan Cu²⁺ iyon konsantrasyonuna bağlı olarak difüzyon limit akımının değişimi Nikolic ve arkadaşları tarafından $i_L = 0.32 \cdot c_0^{1.18}$ ampirik bağıntısı ile ifade edilmiştir. Bağıntıda c_0 elektrolitteki metal iyon konsantrasyonudur. Diğer yandan doğal konveksiyon altında konsantrasyona bağlı olarak limit akımın (i_L), $i_L \sim c_0^{1.25}$ şeklinde değiştiği Levich tarafından bildirilmiştir. Her iki bağıntıdan da görüldüğü gibi artan konsantrasyonla limit akım üstel olarak

artmaktadır. Bunun sonucu olarak da diğer tüm elektroliz şartları sabitken, artan konsantrasyon ile katot ürününün toz formda olması için gerekli minimum akım değeri olan limit akım değeri artacağından ya toz oluşumu zorlanmakta ya da oluşan tozların tane boyutu artan konsantrasyonla artmaktadır [42].

Yüksek akım yoğunluklarında çalışılmasına rağmen akım verimlerinin yüksek olması hücre dizaynından kaynaklıdır. Bölüm 3'te ayrıntılı olarak anlatıldığı üzere deneylerin gerçekleştirildiği hücrede, elektrot yüzeyinde oluşan toz metal, bir bıçak yardımıyla sıyrılmıştır. Böylece elektrolizin ilk dakikalarında oluşan yüksek yüzey alanına sahip kadifemsi görünümdeki bakır tabakası deney süresince sabit kalarak elektrot yüzeyini büyültmüş, bu da yan reaksiyonların gelişimini bastırmıştır. Ayrıca yine sıyrıcının elektrolit içerisindeki hareketinden dolayı elektrolit/elektrot arayüzündeki konvektif difüzyon iyileşmiştir. Her iki sonuç; sistemin limit akım değerinin yükselmesinde etkin olmuştur. Sistemin limit akım değerinin yüksek olması elektrolit içerisindeki bakır konsantrasyonuna bağlı olarak iki sonucu beraberinde getirmiştir:

1. Yüksek bakır konsantrasyonlarında, yüksek akım yoğunluklarında bile limit akım platosunun başlangıcındaki ayrışmaya benzeyen kaba taneli bakır tozu yüksek akım verimi ile elde edilmiş,
2. Düşük konsantrasyonlu çözeltilerde ise; ikincil reaksiyonlar tamamen bastırılamasa da, akım büyük oranda hedeflenen ana reaksiyon (bakır redüksiyonu) için kullanılarak az bir akım verimi kaybıyla disperse, ince taneli bakır tozu elde edilmiştir.

Akım yoğunluğu ve elektrolitteki bakır konsantrasyonu gibi çalışma şartları, toz morfolojisini belirlemede etkin olmasının yanı sıra akım verimi ile spesifik enerji tüketimi gibi üretim verilerini belirlemede de birinci derecede rol oynamaktadır. Şekil 4.10'da beş farklı konsantrasyonda ve farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylere ait akım verimi değişimi grafik halinde, Tablo 4.3'te ise SEM görüntüleri verilen deneylere ait akım verim değerleri tablo halinde verilmektedir.



Şekil 4.10: Akım veriminin akım yoğunluğu ve bakır iyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi [10 dak⁻¹, 30±0.5 °C] [◇7.5 g/l, ■10 g/l, ● 20 g/l, ▲ 30 g/l, ○ 40 g/l].

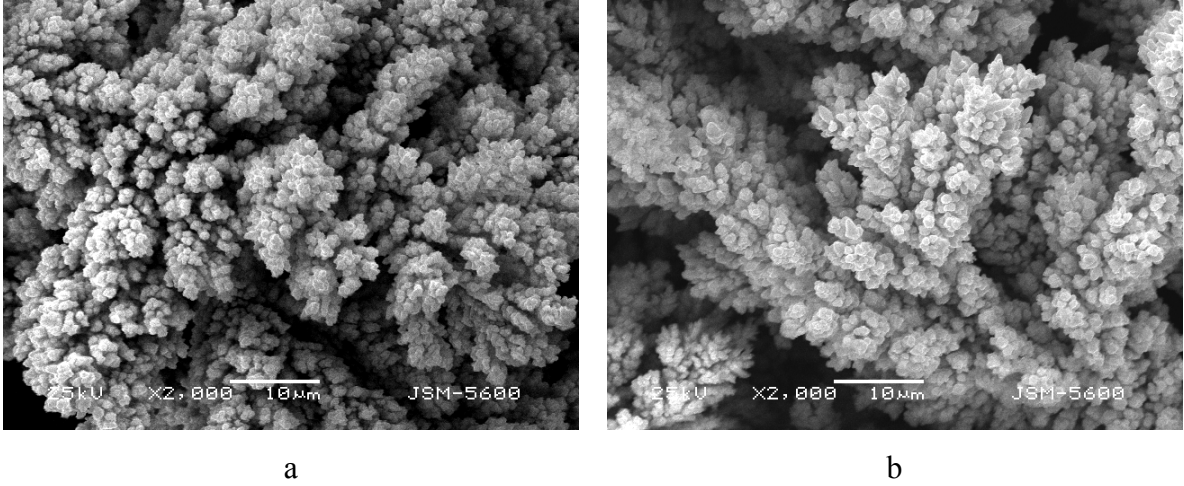
Tablo 4.3. Farklı bakır iyon konsantrasyonlarında ve 150 ile 200 mA/cm² akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylere ait akım verimi değerleri [%] [10 dak⁻¹, 30±0.5 °C]

Akım Yoğunluğu (mA/cm ²) \ Konsantrasyon (g Cu ²⁺ /l)	7.5	10	20	30	40
150	65.0	75.6	82.0	98.5	100
200	45.8	63.7	71.3	91.0	95.9

Gerek grafikten gerekse tablodan görüldüğü gibi akım verimi, artan çözelti bakır iyon konsantrasyonu ile artarken, akım yoğunluğunun artmasıyla azalmaktadır. Artan akım yoğunluğu ile katotta gerçekleşmesi hedeflenen ana reaksiyon ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$) yanında artan polarizasyon ile birlikte hidrojen çıkışı ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) artmış, sonuçta akım verimi artan akım yoğunluğu ile düşmüştür. Artan bakır iyon konsantrasyonuna bağlı olarak akım verimi değerlerinin artması ise katoda yakın bölgede redüksiyonu hedeflenen metal iyonunun artışına bağlı olarak açıklanabilir. Mevcut hidrodinamik şartlarda, artan iyon konsantrasyonu ile Nernst tabakası içerisinde bulunan iyon konsantrasyonu artacağından akım verimi de artış göstermektedir.

4.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Elektrolit sıcaklığının, toz morfolojisine etkilerini incelemek amacıyla, 7.5 g Cu²⁺/l, 150 mA/cm² ve 30±0.5 °C şartlarında gerçekleştirilen (Şekil 4.1a) deneye ek olarak 45–60°C’lerde gerçekleştirilen deneylere ait SEM görüntüleri Şekil 4.11’de verilmiştir.

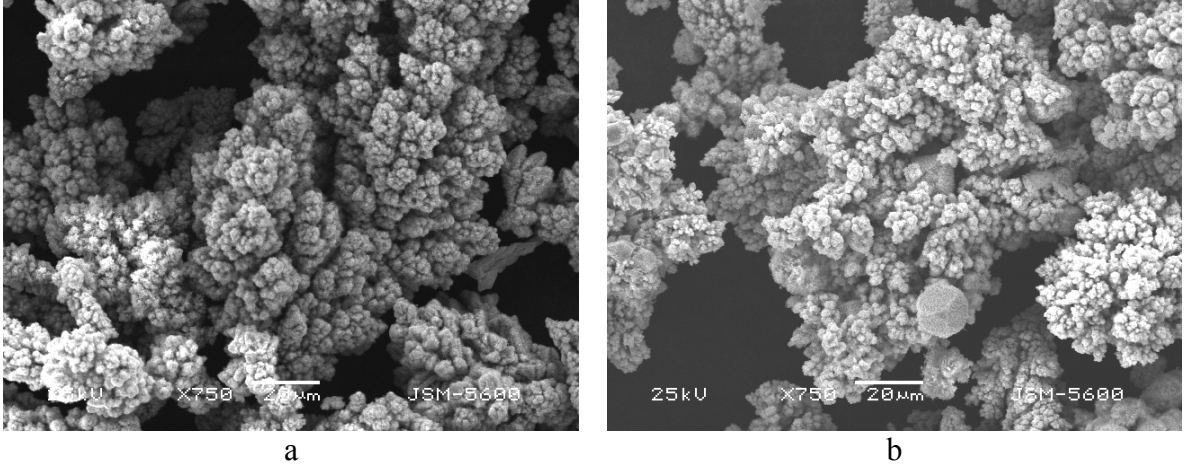


Şekil 4.11: Farklı sıcaklıklarda 150 mA/cm² akım yoğunluğu ve 7.5 g Cu²⁺/l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) 45±0.5 °C b) 60±0.5 °C [10 dak⁻¹].

Şekil 4.1a ve Şekil 4.11 incelendiğinde her üç sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde elde edilen tozların genel morfolojik özelliklerinin benzer olduğu söylenebilir. Genel itibariyle yapı dendrit kolları üzerinde aglomere olmuş bakır tanelerinden oluşmaktadır. Dendrit ana kolları ve ikincil kollar artan sıcaklıkla beraber sıklaşmış, bununla beraber aglomere bakır tanecikleri minimal oranda incelmıştır. 30, 45 ve 60°C de elde edilen tozların görünür yoğunlukları sırasıyla 0.68, 0.66 ve 0.70 g/cm³’tür. Bu sonuçlar; SEM görüntülerinde benzer morfolojik özelliklere sahip olduğu görülen tozlar için uyumludur.

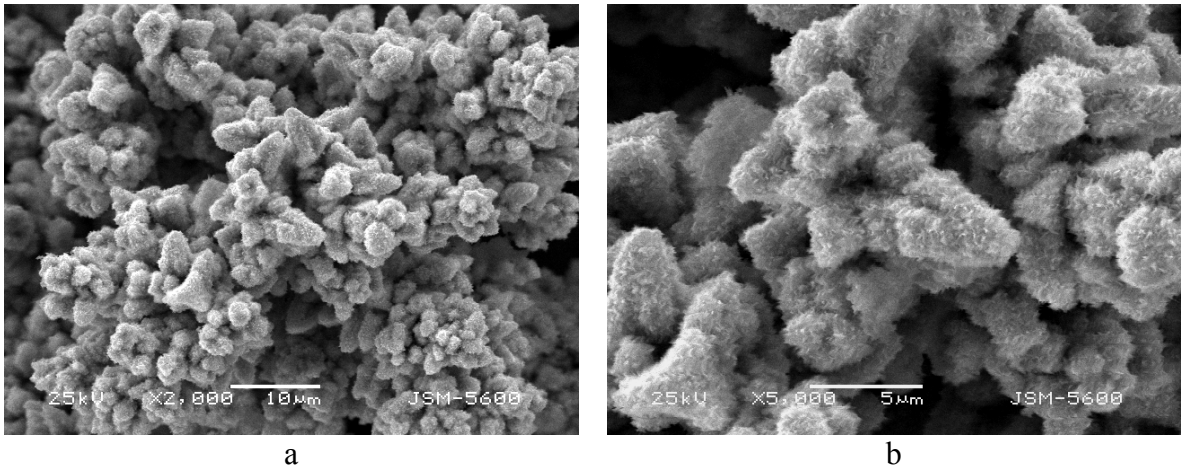
Benzer şekilde 150 mA/cm², 30°C’de ancak 10 g Cu²⁺/l daha önce gerçekleştirilen deneye (Şekil 4.3a) ek olarak 45 ve 60 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 4.12’de görülmektedir.

Sıcaklık etkisinin artan konsantrasyonla değişmediği, artan sıcaklığın 10 g/l konsantrasyonunda da tane incilmesi açısından benzer etkiyi gösterdiğini söylemek mümkündür. Ancak 60°C’de elde edilen tozlara yakından bakıldığında (Şekil 4.13) yüzey özelliği açısından aynı şartlarda ancak 30 °C’de elde edilen (Şekil 4.4a ve 4.5a) tozlardan farklı olduğu görülmektedir.



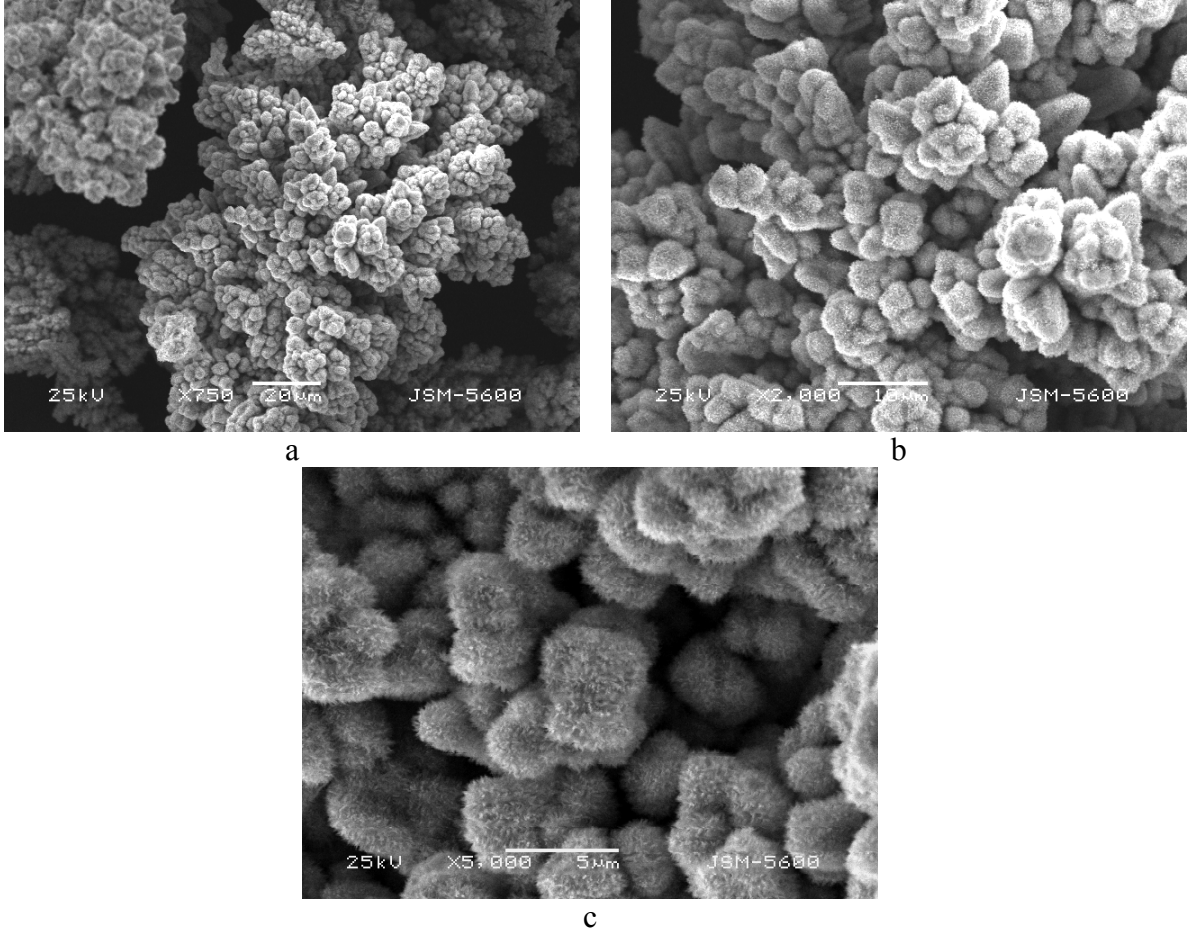
Şekil 4.12: Farklı sıcaklıklarda 150 mA/cm² akım yoğunluğu ve 10 g Cu²⁺/l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri x750 a) 45±0.5 °C b) 60±0.5 °C [10 dak⁻¹].

60°C’de elde edilen tozları oluşturan tanecikler 30°C’dekilerden farklı olarak kadifemsi manto yüzeylerine sahiptir (Şekil 4.13). Bu seride elde edilen tozların görünür yoğunluk değerleri artan sıcaklığa bağlı olarak sırasıyla 0.88, 0.72 ve 0.97 g/cm³’tür.



Şekil 4.13: 150 mA/cm² akım yoğunluğu ve 10 g Cu²⁺/l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x2000 ve b) x5000 büyütme [10 dak⁻¹, 60±0.5 °C].

Şekil 4.14’te 200 mA/cm² 10 g Cu²⁺/l ve 60±0.5 °C şartlarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri verilmiştir.

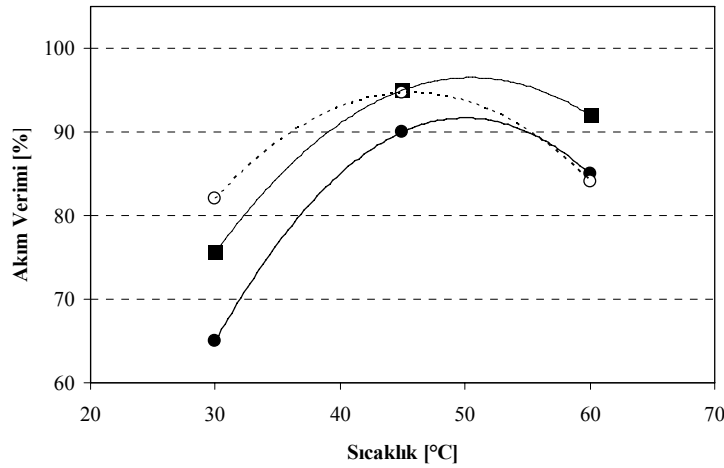


Şekil 4.14: 200 mA/cm² akım yoğunluğu ve 10 g Cu²⁺/l konsantrasyonunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x750, b) x2000 ve c) x5000 büyütme [10 dak⁻¹, 60±0.5 °C].

Bu deney şartlarında elde edilen tozun genel görüntüsü aynı şartlarda ancak 150 mA/cm²'de elde edilen toz yapısı ile (Şekil 4.12 b ve 4.13) sık ana kollar ve bu kollar üzerindeki yoğun tanecik görüntüsü itibarıyla benzerlik göstermektedir. Elde edilen toza yakından bakıldığında (Şekil 4.14b ve c), tanecik yüzeylerindeki kadifemsi görüntünün 150 mA/cm² ve 60°C deneyine benzer şekilde (Şekil 4.13b) olduğu görülmektedir. Tane yüzeyindeki bu görüntünün sıcaklığa bağlı olarak ortaya çıktığı aynı şartlarda ancak 30°C'de gerçekleştirilen deneye ait SEM görüntüsü (Şekil 4.4b ve 4.5b) incelendiğinde görülmemesi ile desteklenebilir. 200 mA/cm² ve 10 g Cu²⁺/l şartlarında elde edilen tozun görünür yoğunluk değerleri 30°C'de 0.66 g/cm³ iken 60°C'de bir miktar artarak 0.84 g/cm³ olmuştur. Artan sıcaklığa bağlı olarak tane yapısının bir miktar incelmesine rağmen, tanelerin sıklaşması ve yüzey özelliklerinin değişimi görünür yoğunluk değerini arttırmada etken olmuştur.

Sıcaklığın toz yapısını belirlemede birbirine zıt yönde gelişen iki etkisi vardır. Sıcaklığın artması bir taraftan difüzyonu arttırarak küçük tanelerin oluşmasını, diğer taraftan da katot polarizasyonunu düşürerek iri tanelerin oluşumunu desteklemektedir. Bununla birlikte; artan sıcaklığa bağlı olarak kinematik viskozite (ν) iyon konsantrasyonuna bağlı olarak farklı oranlarda azalmaktadır [44].

150 mA/cm² akım yoğunluğunda, 7.5, 10 ve 20 g/l bakır iyon konsantrasyonunda, ve 30, 45 ve 60°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylere ait akım verimi değerleri Şekil 4.15'te grafik halinde verilmiştir. Her üç konsantrasyonda da 45°C'ye kadar akım verimi artan sıcaklık ile artarken, bu sıcaklıktan sonra ise düşüş göstermektedir.



Şekil 4.15: Akım veriminin konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı değişimi
[150 mA/cm² 10 dak⁻¹], [● 7.5 g/l, ■ 10 g/l, ○ 20 g/l]

Sıcaklığın akım verimine etkisi, difüzyon katsayısının (D) büyümesi ve kinematik viskozitenin (ν) azalması sonucunda hidrodinamik şartların iyileşmesi ve sonuçta limit akım değerinin yükselmesi şeklindedir [44]. Bu etkilere ek olarak; artan sıcaklığa bağlı olarak hidrojen fazla voltajı düşmekte ve yan reaksiyonları engelleyen kinetik faktörün azalmasıyla da akım verimlerinde düşme gözlenmektedir [62]. Bu iki etkinin yanı sıra 45 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda akım verimindeki düşüş disproporsiyonlaşma reaksiyonunda (Eşitlik 4.2) dengenin artan sıcaklıkla sola kayması ve +1 değerlikli bakırın denge konsantrasyonunun artmasıyla da açıklanabilmektedir [64, 65].



$$K_c = \frac{C_{Cu^{2+}}}{(C_{Cu^+})^2} \quad (4.3)$$

$$\log K_c = \frac{4342}{T} - 8,439 \quad (4.4)$$

Artan sıcaklığa bağlı olarak elektrolitte artan Cu^+ iyonu, hareketli elektrolit şartlarında anota ulaşarak ya elektrolitik oksidasyon (Eşitlik 4.5) ya da anotta oluşan oksijenle reaksiyona girerek (Eşitlik 4.6) Cu^{2+} ye yükseltgenir.



Sonuçta, elektrolit içerisindeki $Cu^0 / Cu^+ / Cu^{2+}$ dengesi sıcaklığa bağlı olarak akım verimini belirlemede etkin olmuştur.

4.2. ELEKTROKİMYASAL BAKIR-KALAY (BRONZ) TOZU ÜRETİMİ DENEY SONUÇLARI

Elektrokimyasal yöntemle bakır-kalay (bronz) alaşım tozu üretimi tez çalışmasının ikinci adımını oluşturmuştur. Bu aşamada, çözeltideki Cu/Sn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma gibi üretim parametrelerinin akım verimi ve spesifik enerji tüketimi gibi proses verileri; alaşım bileşimi, görünür yoğunluk ve toz morfolojisi üzerine etkileri deney tasarım yöntemi olarak Yanıt Yüzey Yöntemiyle belirlenen deneylerle, Minitab 15 ve Statistica 8 programları kullanılarak incelenmiştir.

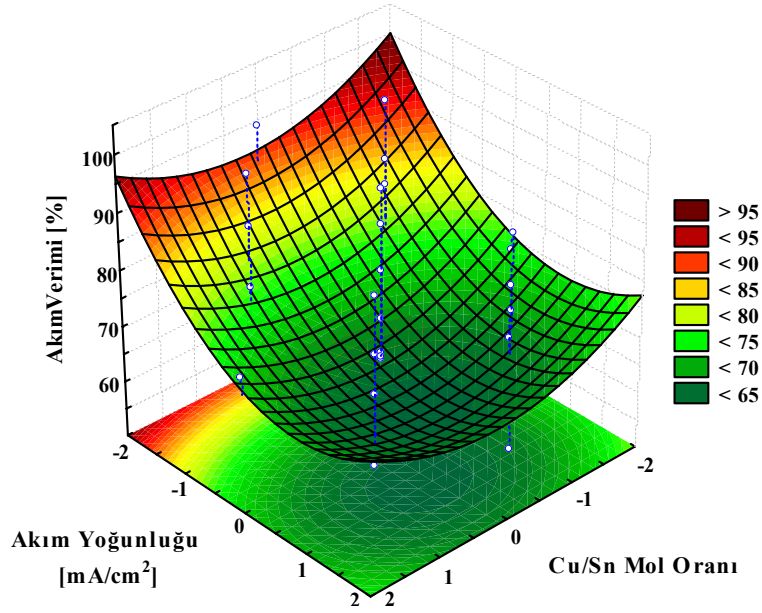
4.2.1. Çalışma Şartlarının Akım Verimine Etkisi

Gerçekleştirilen deneylerde incelenmiş olan Cu/Sn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi parametrelerin, tek başlarına ve birbirleriyle etkileşimleri göz önüne alınarak akım verimi üzerine etkisini gösteren uygun yüzey modeli Eşitlik 4.7’de verilmiştir.

$$\begin{aligned} y_1 (\% \eta) = & 65.62 - 0.9167 x_1 - 5.6208 x_2 + 3.3967 x_3 + 4.9208 x_4 + 2.0571 x_1^2 \\ & + 3.2646 x_2^2 + 4.9046 x_3^2 + 4.6196 x_4^2 + 3.3650 x_1 x_3 - 4.0163 x_2 x_3 \\ & + 1.8525 x_2 x_4 \end{aligned} \quad (4.7)$$

Şekil 4.16-4.21’de tripolifosfat esaslı çözeltiler ile Cu-Sn alaşım tozu üretiminde çalışma şartlarına bağlı olarak akım veriminin değişimini gösteren yanıt yüzey grafikleri verilmiştir. Akım yoğunluğu ($p_{x_2} < 0.001$), sıcaklık ($p_{x_3} < 0.004$) ve karıştırma hızı ($p_{x_4} < 0.001$) parametreleri akım verimini önemli ölçüde etkilemekteyken, Cu/Sn mol oranının ($p_{x_1} < 0.377$) etkisi düşüktür. Cu/Sn mol oranının ve akım yoğunluğunun negatif lineer ve pozitif parabolik etkisi bulunmakta, sıcaklık ve karıştırma hızının ise hem lineer hem de parabolik etkileri pozitif yöndedir.

4.2.1.1. Akım Verimine Cu/Sn Mol Oranı ve Akım Yoğunluğunun Etkisi

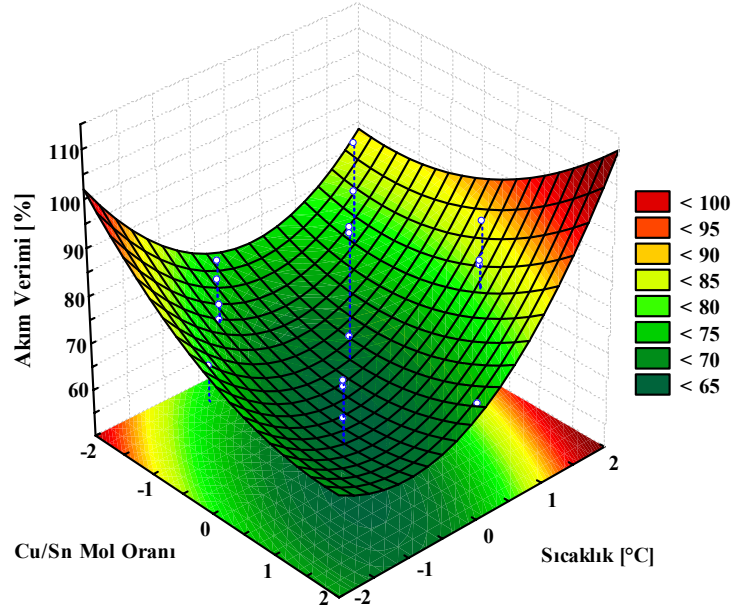


Şekil 4.16: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.16’da sıcaklık ve karıştırma hızının merkez değerlerinde, Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun akım verimi üzerine etkisi verilmiştir. Tüm uygulama akım yoğunluklarında çözeltideki Cu/Sn mol oranının akım verimi üzerine etkisi pozitif paraboliktir ($p_{x_1^2} < 0.073$). Düşük Cu/Sn mol oranlarında (seviye -2) elde edilen akım verimleri, yüksek Cu/Sn mol oranlarında (seviye 2) elde edilenlerden daha yüksektir. Sabit sıcaklık ve karıştırma hızlarında beş ayrı seviyedeki Cu/Sn mol oranı için, artan akım yoğunluğu ile beraber akım veriminde düşüş meydana gelmektedir ($p_{x_2} < 0.001$, $p_{x_2^2} < 0.008$). Akım yoğunluğunun minimum değerinden merkez değerine kadar olan bölgede akım verimine etkisi negatif lineer iken; merkez değerden artan değerlere giden bölgede etki pozitif paraboliktir. Akım veriminin artan akım yoğunluğuna bağlı olarak

azalması, katotta gerçekleşen yan reaksiyonların artan akım yoğunluğu ile hız kazanmasıyla açıklanabilir. Her iki parametrenin de minimum değerlerinde ve Cu/Sn mol oranının maksimum ve akım yoğunluğunun minimum değerlerinde en yüksek akım verimlerine ulaşılmaktadır.

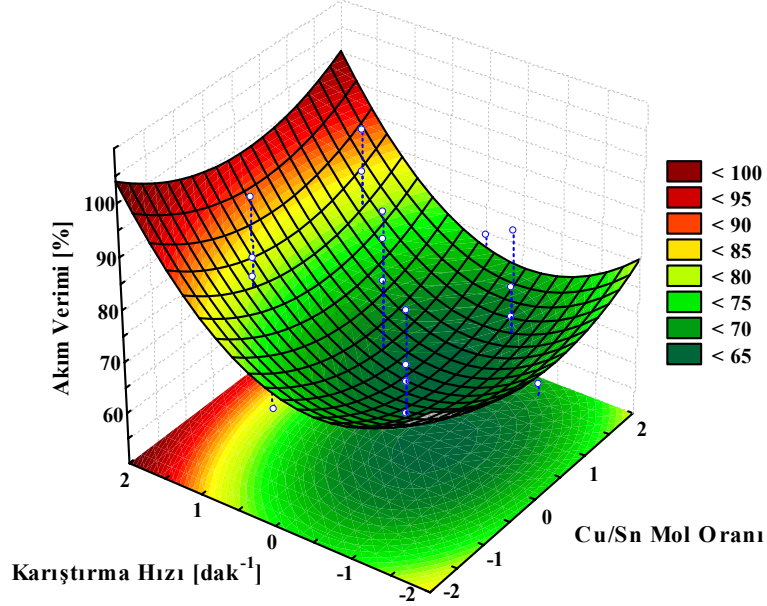
4.2.1.2. Akım Verimine Cu/Sn Mol Oranı ve Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.17: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.17’de Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın akım verimine etkileri görülmektedir. Sıcaklığın akım verimi üzerine etkisi pozitif lineer ($p_{x_3} < 0.004$) ve pozitif paraboliktir ($p_{x_3^2} < 0.001$). Düşük Cu/Sn mol oranlarında sıcaklığın akım verimi üzerine parabolik etkisi belirgin iken, yüksek Cu/Sn mol oranlarında sıcaklığın özellikle merkezden maksimuma giden bölgede lineer etkisi öne çıkmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak çözeltideki Cu/Sn mol oranının akım verimi üzerine iki zıt etkisi bulunmaktadır. Düşük sıcaklık değerlerinde Cu/Sn mol oranının artırılması ile akım veriminde düşüş gözlenirken, yüksek sıcaklık değerlerinde Cu/Sn mol oranının artışına paralel olarak akım veriminde minimal de olsa artış görülmektedir. Cu/Sn mol oranı-sıcaklık ortak etkisi de pozitif ve akım verimini belirlemede önemli bir etkiye sahiptir ($p_{x_1x_3} < 0.016$). Maksimum akım verimlerine her iki parametrenin de maksimum veya her iki parametrenin de minimum olduğu seviyelerde ulaşılmıştır.

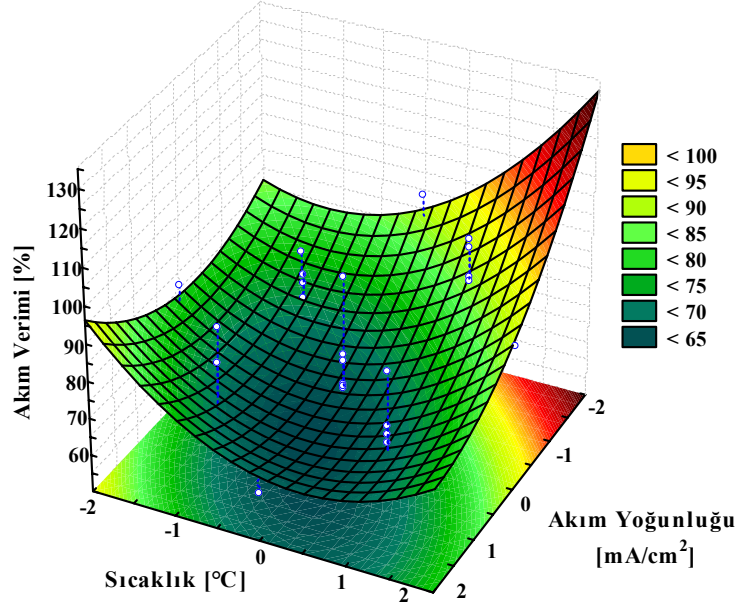
4.2.1.3. Akım Verimine Cu/Sn Mol Oranı ve Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil 4.18: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.18’de akım yoğunluğu ve sıcaklığın merkez değerlerinde Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının akım verimi üzerine etkisi görülmektedir. Karıştırma hızının lineer ($p_{x_4} < 0.001$) ve parabolik etkileri ($p_{x_4^2} < 0.001$) pozitif yöndedir. Cu/Sn mol oranının tüm seviyelerinde karıştırma hızının artışı ile akım veriminde ciddi bir artış meydana gelmektedir. Karıştırma hızının maksimum-merkez değerleri arası etki lineer iken minimum-merkez değerleri arası etki parabolik olarak ortaya çıkmaktadır. Artan karıştırma hızına bağlı olarak elektrot-elektrolit arayüzeyindeki artan bağıl hareket ve buna bağlı olarak hızlanan iyon transferi akım verimini arttırmıştır. Cu/Sn mol oranının akım verimi üzerine etkisi ise karıştırma hızına bağlı olmaksızın paraboliktir. En yüksek akım verimi değerleri, her iki parametrenin de maksimum veya Cu/Sn mol oranının minimum, karıştırma hızının maksimum olduğu şartlarda elde edilmiştir.

4.2.1.4. Akım Verimine Akım Yoğunluğu ve Sıcaklığın Etkisi



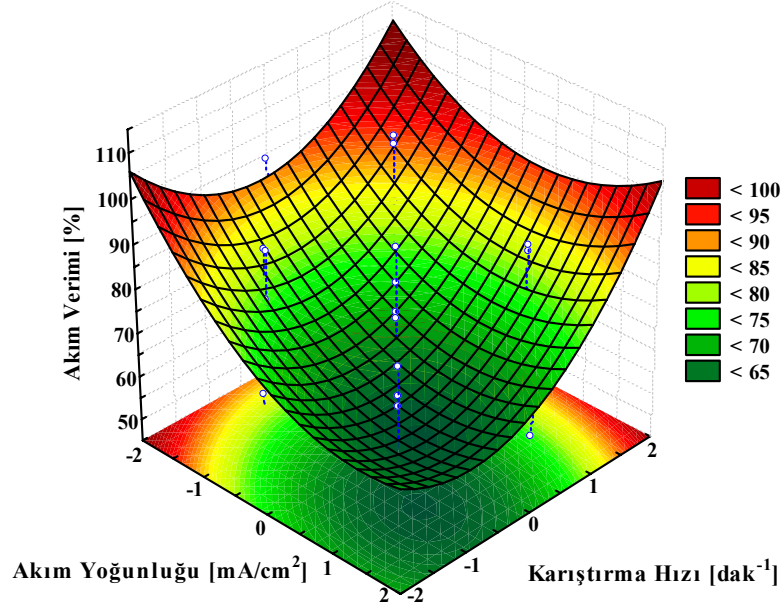
Şekil 4.19: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği

1. Şekil 4.19’da sabit Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızlarında akım yoğunluğu ve sıcaklığın akım verimi üzerine etkisi verilmiştir. Akım yoğunluğunun akım verimine etkisi sıcaklığın yüksek olduğu bölgede negatif lineerdir ($p_{x_2} < 0.001$). Bu bölgede akım yoğunluğunun artışı ile akım veriminde ciddi bir düşüş görülmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde ise akım yoğunluğunun parabolik etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğuna bağlı olarak sıcaklığın akım verimi üzerine iki farklı etkisi bulunmaktadır. Yüksek akım yoğunluğunda sıcaklığın artışı ile akım veriminde düşüş görülürken, düşük akım yoğunluğunda sıcaklığın artışı ile akım veriminde de ciddi bir artış meydana gelmektedir. Düşük akım yoğunluklarında sıcaklığın artması iyon mobilitesi artmakta, kinematik viskozite (ν) düşmekte, böylece hidrodinamik şartlar iyileşmekte ve yan reaksiyonları bastırabilmekte ve akım verimi artmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında ise sıcaklığın artması hidrodinamik şartlardaki iyileşme yan reaksiyonların bastırılması için yeterli olmamakta ve akım veriminde düşüş gerçekleşmektedir. Akım verimi üzerine akım yoğunluğu-sıcaklık ortak etkisi negatiftir ($p_{x_2x_3} < 0.005$), akım veriminin en düşük olduğu bölge; her iki parametrenin de maksimum değerlerinde olduğu bölgedir.

%100 ün üzerinde akım verimi yanıt yüzey diyagramında görünmesine rağmen böyle bir sonuç fen bilimleri açısından anlamlı değildir. Kullanıcı diyagram üzerindeki

çalışma alanını ve buna bağlı olası sonuçları bu gerçeği dikkate alarak değerlendirmelidir.

4.2.1.5. Akım Verimine Akım Yoğunluğu ve Karıştırma Hızının Etkisi



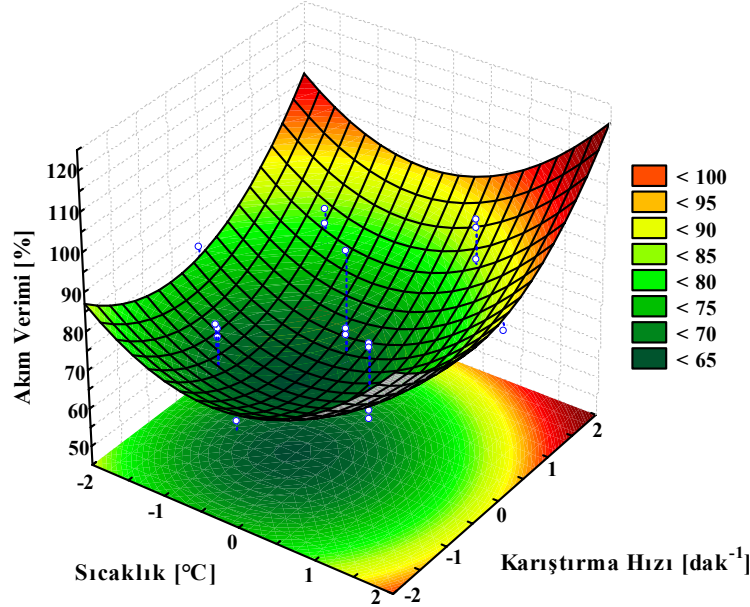
Şekil 4.20: Akım yoğunluğu ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği

Çözelti Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın merkez değerlerinde, akım yoğunluğu ve karıştırma hızının akım verimi üzerine etkileri Şekil 4.20’de görülmektedir. Düşük akım yoğunluklarında, karıştırma hızının etkisi parabolik ($p_{x_4^2} < 0.001$) ve belirgindir.

Yüksek akım yoğunluklarında ise akım verimi üzerine karıştırma hızının lineer etkisi ($p_{x_4} < 0.001$) baskındır. Akım yoğunluğunun karıştırma hızına bağlı olarak akım verimine etkisi; karıştırma hızının düşük olduğu bölgede, artan akım yoğunluğu ile akım veriminin lineer olarak düşüşü, yüksek karıştırma hızlarında ise bu düşüşün parabolik seyretmesi şeklindedir. Karıştırma hızının artması ile iyileşen madde transferi ve bunun sonucu özellikle akım yoğunluğunun yüksek değerlerinde karıştırma hızının artırılması akım veriminin yükselmesinde önemli rol oynamaktadır. Şekil 4.19’den da görüldüğü gibi, akım yoğunluğunun yüksek değerlerinde sıcaklığın artması ile akım veriminde düşüş gözlenirken, Şekil 4.20’de akım yoğunluğunun yüksek değerlerinde karıştırma hızının artışı ile akım veriminde görülen artış hidrodinamik şartların iyileştirilmesi ile yan reaksiyonların bastırıldığını ve sıcaklığın gerçekleştiremediği etkiyi, karıştırma hızının gerçekleştirdiğini göstermektedir. Akım verimi üzerine akım

yoğunluğu-karıştırma hızı ortak etkisi ise pozitif yöndedir ($p_{x_2x_4} < 0.154$). Akım yoğunluğunun düşük, karıştırma hızının yüksek veya her iki parametrenin de düşük veya yüksek olduğu koşullarda elde edilen akım verimi değerleri yüksek olmaktadır.

4.2.1.6. Akım Verimine Sıcaklık ve Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil 4.21: Karıştırma hızı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.21’de Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğu parametreleri merkez değerlerindeyken, karıştırma hızı ve sıcaklığın akım verimi üzerine etkisi görülmektedir. Karıştırma hızının akım verimi üzerine hem lineer hem de parabolik etkisi pozitif yöndedir. Sıcaklığın akım verimi üzerine etkisi ise paraboliktir Akım verimine sıcaklık-karıştırma hızı ortak etkisi bulunmamakla birlikte en yüksek akım verimi değerleri her iki parametrenin de yüksek veya sıcaklığın düşük ve karıştırma hızının yüksek olduğu bölgede elde edilmektedir.

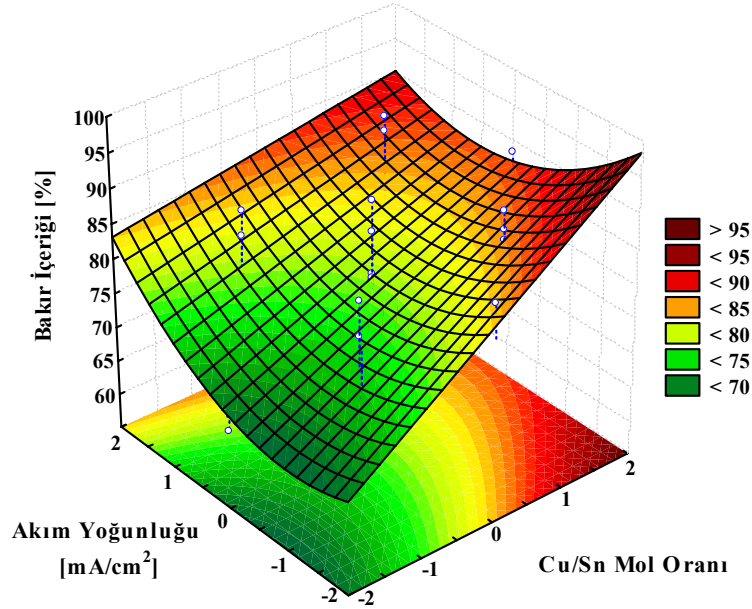
4.2.2. Çalışma Şartlarının Alaşım Bileşimine Etkisi

Çalışmada incelenmiş olan Cu/Sn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi parametrelerin, tek başlarına ve birbirleriyle etkileşimleri göz önüne alınarak alaşımın bakır içeriği üzerine etkisini gösteren uygun yüzey modeli Eşitlik 4.8’de verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 y_2 (\%Cu) = & 77.8274 + 4.6292 x_1 + 0.8008 x_2 + 0.9592 x_3 + 4.2783 x_4 \\
 & + 1.8178 x_2^2 + 1.0428 x_3^2 + 1.6490 x_4^2 - 1.42 x_1x_2 - 1.6325 x_1x_4 \\
 & - 1.5563 x_3x_4
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Yanıt yüzey analizi sonuçlarına göre alaşım bileşimini belirlemede çözelti Cu/Sn mol oranı ($p_{x_1} < 0.001$) ve karıştırma hızı ($p_{x_4} < 0.001$) oldukça etkindir. Sıcaklık ($p_{x_3} < 0,135$) ve akım yoğunluğunun ($p_{x_2} < 0,207$) alaşım bileşimine etkileri ise düşüktür. Akım yoğunluğunun ($p_{x_2} < 0.009$) alaşım bileşimi üzerine pozitif parabolik etkisi bulunmaktadır. Akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızının hem lineer hem de parabolik etkileri pozitifdir, Cu/Sn mol oranının ise lineer etkisi pozitif yöndedir, fakat parabolik etkisi bulunmamaktadır. Şekil 4.22-4.27’de tripolifosfat esaslı çözeltiler ile Cu-Sn alaşım tozu üretiminde çalışma şartlarına bağlı olarak alaşım bileşiminin değişimini gösteren yanıt yüzey grafikleri verilmiştir.

4.2.2.1. Alaşım Bileşimine Cu/Sn Mol Oranı ve Akım Yoğunluğunun Etkisi

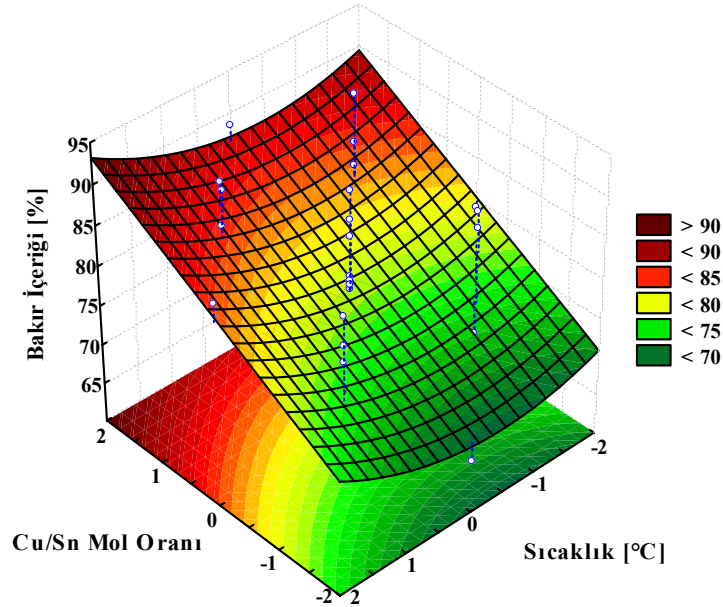


Şekil 4.22: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak alaşım bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.22’de Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun alaşımın bakır içeriği üzerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği verilmiştir. Sabit sıcaklık, sabit karıştırma hızı ve beş ayrı seviyedeki akım yoğunluğu değerlerinde çözeltideki Cu/Sn mol oranının elde edilen alaşımın bakır içeriğine pozitif ve lineer etkisi ($p_{x_1} < 0.001$) olduğu görülmüştür. Çözeltideki Cu/Sn mol oranının artmasına bağlı olarak alaşımın bakır içeriğindeki artış; düşük akım yoğunluklarında daha belirgindir. Akım yoğunluğunun alaşım bileşimi üzerine parabolik etkisi ($p_{x_2} < 0.009$) lineer etkisine ($p_{x_2} < 0.207$) göre daha baskındır ve her iki etki de pozitifdir, Cu/Sn mol oranı- akım yoğunluğu ortak etkisi ise

($p_{x_1x_2} < 0.075$) alaşım bileşimini belirlemede negatif yönde etkiye sahiptir. Ticari olarak yüksek öneme sahip % 90 bakır içeren elektrolitik bronz tozları sıcaklık ve karıştırma hızının merkez değerlerinde, Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun maksimum seviyelerinde (+2) elde edilmektedir. Çözeltide mol oranı olarak Cu/Sn=2 olduğu durumda (seviye -2) ve çözeltideki kalayın 8 katı bakır olduğu durumda (seviye 2) alaşımın bakır içeriği üzerine akım yoğunluğunun iki farklı etkisi görülmektedir. Düşük Cu/Sn mol oranı bölgesinde akım yoğunluğunun artışı ile alaşımın bakır içeriğinde lineere yakın etki gözlenirken, yüksek Cu/Sn mol oranı bölgesinde artan akım yoğunluğu ile alaşım bileşiminin değişimi paraboliktir. Bakır iyonu konsantrasyonunun kalayın 8 katı olduğu çözeltide toplam metal iyonu konsantrasyonu içerisinde bakır iyonu konsantrasyonu çok yüksek olduğundan, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında, katoda yakın bölgede redklenmeye hazır metal iyonu bakır lehine artacağından sonuçta elde edilen tozun bakır içeriği artmıştır.

4.2.2.2. Alaşım Bileşimine Cu/Sn Mol Oranı ve Sıcaklığın Etkisi

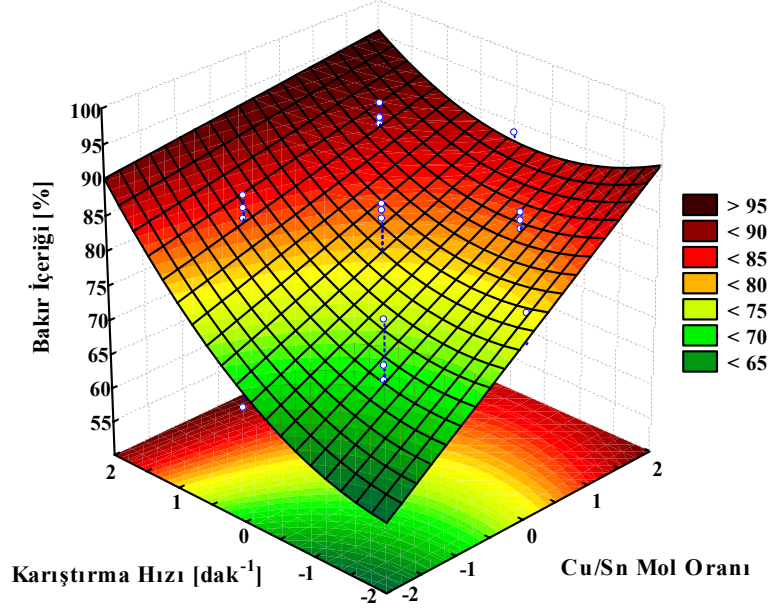


şekil 4.23: Çözeltideki Cu/Sn mol oranının ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşım bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği

şekil 4.23'te çözeltideki Cu/Sn mol oranının ve sıcaklığın alaşımın bakır içeriği üzerine etkisi görülmektedir. Sıcaklığın hem yüksek hem de düşük olduğu şartlarda, çözeltideki Cu/Sn mol oranının alaşımın bakır içeriği üzerine etkisi pozitif lineerdir. Çözelti Cu/Sn mol oranına bağlı olmaksızın, alaşımın bakır içeriği sıcaklık ile parabolik olarak değişmektedir. şekil 4.23'ten de görüldüğü gibi bu parabolik değişim belirgin değildir,

sıcaklığın hem lineer ($p_{x_3} < 0.135$) hem de parabolik etkisi ($p_{x_3^2} < 0.106$) pozitif yönde ve düşüktür.

4.2.2.3. Alaşım Bileşimine Cu/Sn Mol Oranı ve Karıştırma Hızının Etkisi

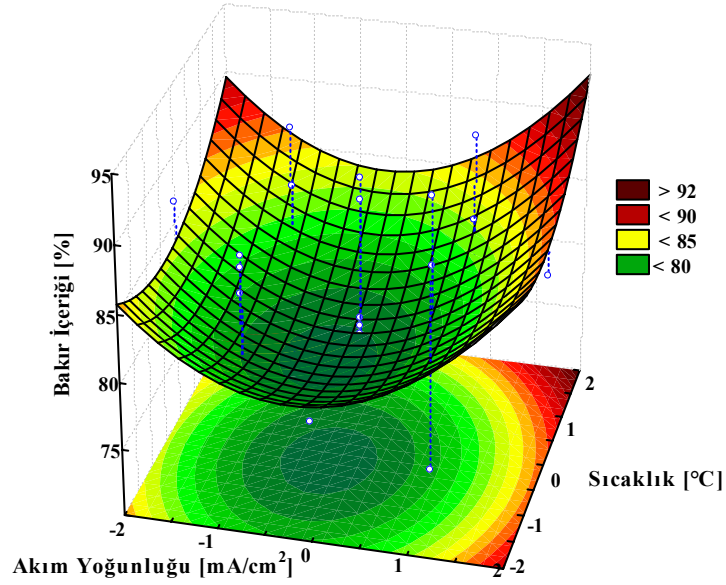


Şekil 4.24: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak alaşım bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.24'te çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının alaşımın bakır içeriği üzerine etkisi verilmiştir. Karıştırma hızının alaşımın bakır içeriği üzerine hem lineer ($p_{x_4} < 0.001$) hem de parabolik etkisi ($p_{x_4^2} < 0.015$) pozitif yöndedir. Cu/Sn mol oranının düşük değerlerinde karıştırma hızı ile bakır içeriği pozitif lineer bir değişim gösterirken, Cu/Sn mol oranının yüksek değerlerinde karıştırma hızının artışı ile bakır içeriği parabolik olarak değişmektedir. Karıştırma hızına bağlı olarak Cu/Sn mol oranının alaşımın bakır içeriğine etkisi incelendiğinde; Cu/Sn mol oranının artmasına bağlı olarak elde edilen alaşım tozunun bakır içeriği lineer artış göstermekte, ancak bu artışın düşük karıştırma hızı bölgesinde çok daha belirgin olduğu görülmektedir. Alaşım bileşimi üzerine Cu/Sn mol oranı- karıştırma hızı ortak etkisi ($p_{x_1x_4} < 0.044$) negatif yöndedir. Cu/Sn mol oranının minimum, karıştırma hızının ise maksimum olduğu durumda alaşım tozunun bakır içeriğinin % 90 seviyelerinde olduğu görülmektedir. Yüksek Cu/Sn mol oranları ve karıştırma hızlarında veya parametrelerden birinin yüksek diğerinin düşük olduğu şartlarda alaşımların bakır içerikleri birbirlerine yakın ve yüksek seviyelerde seyretmektedir.

Karıştırma hızına ve Cu/Sn mol oranına bağlı olarak alaşımın bakır içeriğini belirlemede difüzyon tabakası içerisindeki bakır iyon konsantrasyonunun etkisi önemli rol oynamaktadır. Difüzyon tabakası içerisinde öncelikli olarak redüklenen bakır iyonu konsantrasyonu eğer yeterli hidrodinamik şartlar sağlanamazsa zamana bağlı olarak azalacaktır. Artan karıştırma hızı ile katoda yakın bölgeye iyon transferi hızlanacak, etkin karıştırma koşullarında madde transferi difüzyonun yanı sıra konveksiyonla da gerçekleştiğinden difüzyon tabakası içerisinde elektroda yakın bölgede her zaman redüklenecek bakır iyonu bulunacaktır. Buna bağlı olarak da her Cu/Sn mol oranında karıştırma hızının artmasıyla alaşımın bakır içeriği artacaktır.

4.2.2.4. Alaşım Bileşimine Akım Yoğunluğu ve Sıcaklığın Etkisi

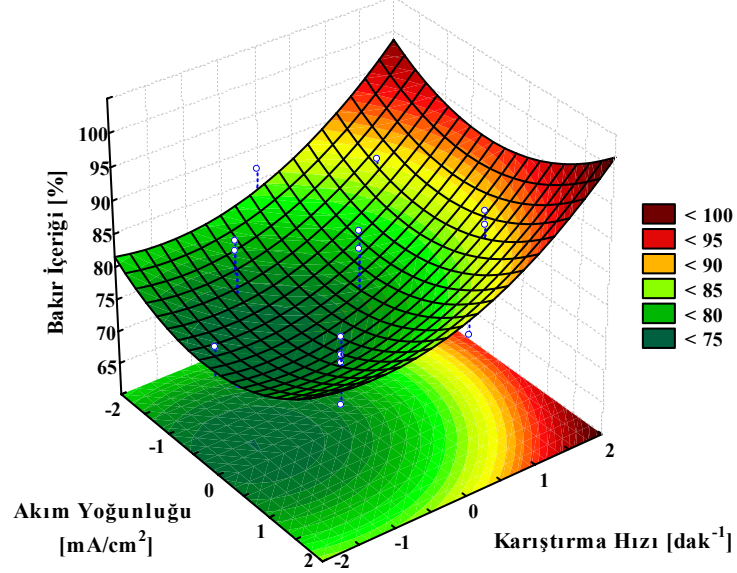


Şekil 4.25: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşım bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.25'te çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızı merkez değerlerinde olmak üzere akım yoğunluğu ve sıcaklığın alaşımın bakır içeriği üzerine etkisi görülmektedir. Sıcaklığın düşük ve yüksek değerlerinde akım yoğunluğunun alaşım bileşimi üzerine etkisi paraboliktir ($p_{x_2} < 0.009$). Sıcaklığın alaşım tozunun bakır içeriği üzerine parabolik etkisi lineer etkisinden daha belirgindir. Tüm parametreler merkez değerlerindeyken elde edilen alaşım tozunun bakır içeriği % 80-85 seviyelerine düşmektedir. Alaşım bileşimi üzerine akım yoğunluğu-sıcaklık ortak etkisi

bulunmamakla birlikte en yüksek bakır içeriği değerlerine her iki parametrenin de maksimum değerlerinde ulaşılmaktadır.

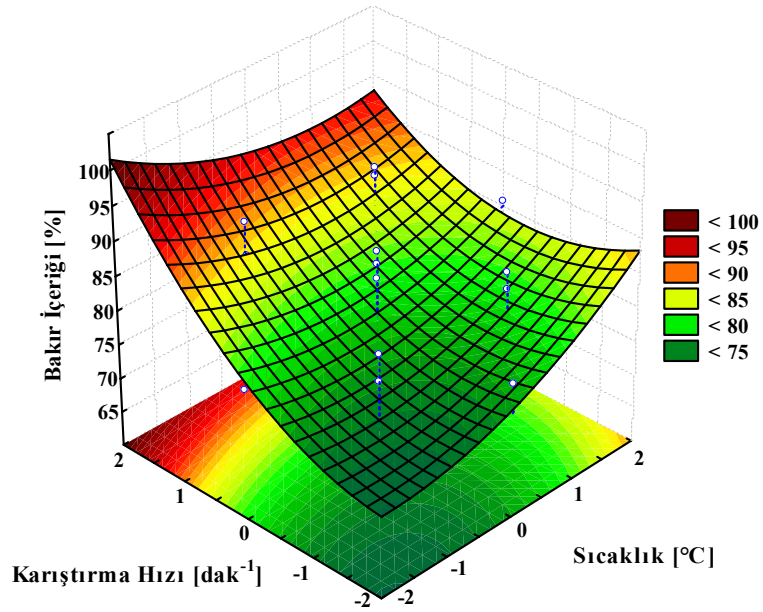
4.2.2.5. Alaşım Bileşimine Akım Yoğunluğu ve Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil 4.26: Akım yoğunluğu ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak alaşım bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.26’da Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın merkez değerlerinde akım yoğunluğu ve karıştırma hızının alaşımın bakır içeriği üzerine etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun alaşım tozunun bakır içeriği üzerine etkisi paraboliktir. Tüm karıştırma hızlarında akım yoğunluğunun merkez değerinde elde edilen bakır içeriği akım yoğunluğunun uç değerlerinde elde edilenlere göre daha düşüktür. Sıcaklık ve Cu/Sn mol oranının merkez değerlerinde, tüm akım yoğunluğu çalışma şartlarında karıştırma hızının artışı ile alaşımın bakır içeriği de artmaktadır. Bunun nedeni; çözelti bulk konsantrasyonu değişmemekle birlikte, karıştırma hızının artırılması ile bakırın iyon yarıçapı (0.73 Å) kalayınkinden (1.12 Å) küçük olduğundan, daha hızlı olarak hareket edebilmesi ve iyileşen hidrodinamik şartlar nedeniyle difüzyon tabakasında bakır iyon konsantrasyonunun artmasıdır.

4.2.2.6. Alaşım Bileşimine Sıcaklık ve Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil.4.27: Sıcaklık ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak alaşım bakır içeriğinin yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.27’de sıcaklık ve karıştırma hızının alaşımın bakır içeriği üzerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği verilmiştir. Karıştırma hızının artışı ile alaşımın bakır içeriğinde artış meydana gelmekte, bu artış yüksek sıcaklık bölgesinde parabolik iken düşük sıcaklık bölgesinde lineer ve daha belirgindir. Karıştırma hızına bağlı olarak sıcaklığın bakır içeriği üzerine iki farklı etkisi bulunmaktadır. Yüksek karıştırma hızlarında sıcaklığın artması ile bakır içeriği düşmekte ve bu düşüş parabolik seyretmektedir. Düşük karıştırma hızı bölgesinde ise sıcaklık artışının bakır içeriği üzerine pozitif lineer etkisi vardır. Alaşımın bakır içeriği üzerine sıcaklık- karıştırma hızı ortak etkisi ($p_{x_3x_4} < 0,053$) negatif yöndedir. Sıcaklığın düşük ve karıştırma hızının yüksek değerlerinde alaşım bileşimi % 100’e yaklaşmaktadır.

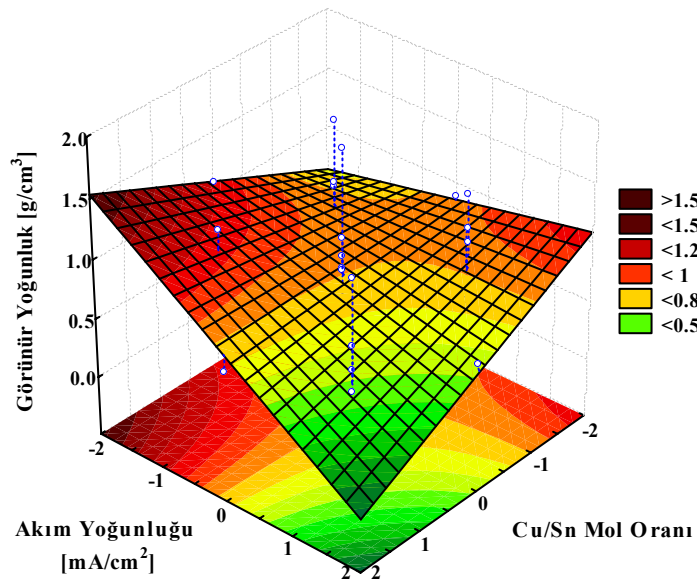
4.2.3. Çalışma Şartlarının Görünür Yoğunluğa Etkisi

Gerçekleştirilen deneyler ile incelenen Cu/Sn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerinin, tek başlarına ve birbirleriyle etkileşimleri göz önüne alınarak görünür yoğunluk üzerine etkisini gösteren uygun yüzey modeli Eşitlik 4.9’da verilmiştir.

$$\begin{aligned}
y_3 \text{ (Görünür Yoğunluk)} = & 0.79988 - 0.02766 x_1 - 0.14067 x_2 + 0.08151 x_3 \\
& + 0.26349 x_4 + 0.07186 x_3^2 + 0.15186 x_4^2 \\
& - 0.12726 x_1 x_2 + 0.16726 x_1 x_3 - 0.10726 x_2 x_3 \\
& + 0.11024 x_3 x_4
\end{aligned} \quad (4.9)$$

Yapılan incelemelerde; akım yoğunluğu ($p_{x_2} < 0.001$), karıştırma hızı ($p_{x_4} < 0.001$) ve sıcaklığın ($p_{x_3} < 0.009$) görünür yoğunluğu önemli derecede etkilemekteyken Cu/Sn mol oranının lineer etkisi ($p_{x_1} < 0.318$) önemli düzeyde değildir. Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun lineer etkileri negatif yönde, sıcaklık ve karıştırma hızının lineer etkileri ise pozitif yöndedir. Görünür yoğunluk üzerine sıcaklık ($p_{x_3^2} < 0.014$) ve karıştırma hızının ($p_{x_4^2} < 0.001$) parabolik etkisi pozitif yöndedir.

4.2.3.1. Görünür Yoğunluğa Cu/Sn Mol Oranı ve Akım Yoğunluğunun Etkisi

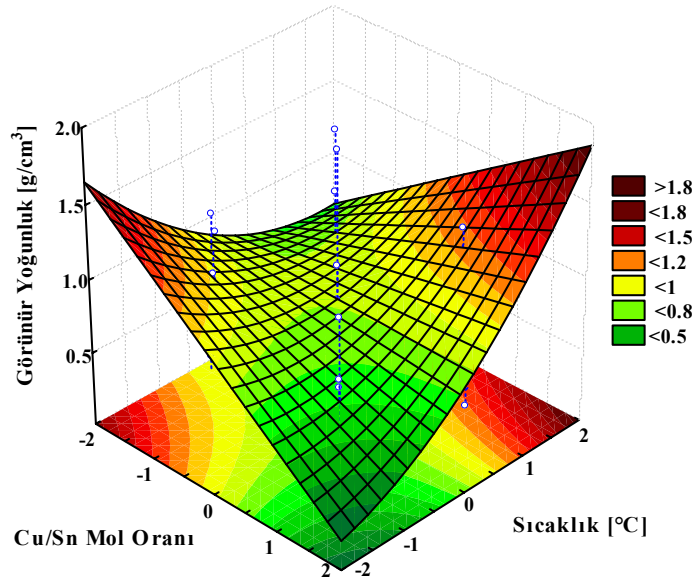


Şekil 4.28: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.28’de sıcaklık ve karıştırma hızı merkez değerlerinde iken, Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun görünür yoğunluk üzerine etkisi verilmektedir. Cu/Sn mol oranının düşük değerlerinde, artan akım yoğunluğu ile görünür yoğunlukta minimal de olsa bir artış görülürken, Cu/Sn mol oranının yüksek değerlerinde akım yoğunluğunun artışı ile görünür yoğunluk değerlerinde belirgin bir düşüş meydana gelmektedir. Elde edilen alaşım tozunun görünür yoğunluğu üzerine akım yoğunluğunun ($p_{x_2} < 0.001$) etkisi

negatif lineerdir. Benzer şekilde, Cu/Sn mol oranının artırılması ile görünür yoğunluk, akım yoğunluğunun düşük olduğu bölgede artış gösterirken, akım yoğunluğunun yüksek değerlerinde düşmektedir. Cu/Sn mol oranının görünür yoğunluk üzerine etkisi belirgin değildir ($p_{x_1} < 0.318$). Şekilden de görüldüğü gibi, Cu/Sn mol oranı veya akım yoğunluğunun parabolik etkisi yoktur. Cu/Sn mol oranı- akım yoğunluğu ortak etkisi ($p_{x_1x_2} < 0.002$) görünür yoğunluğu belirlemede etkin ve negatif yöndedir.

4.2.3.2. Görünür Yoğunluğa Cu/Sn Mol Oranı ve Sıcaklığın Etkisi

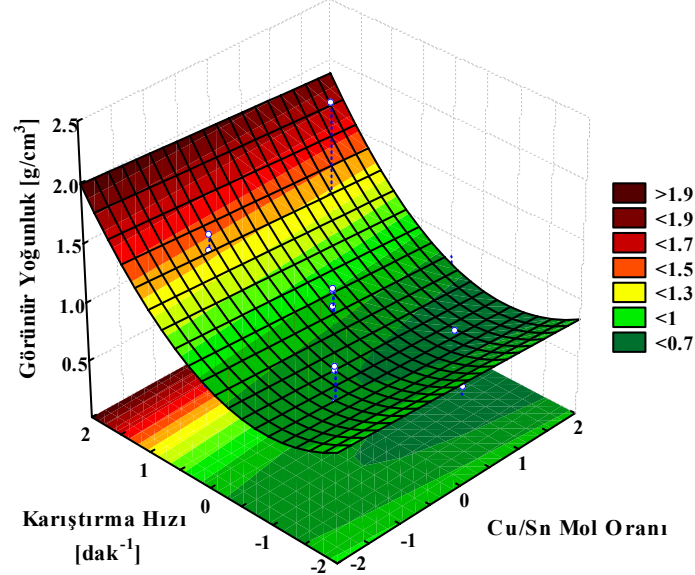


Şekil 4.29: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.29'da çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın alaşım tozunun görünür yoğunluğu üzerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği verilmektedir. Çözeltideki Cu/Sn mol oranının düşük değerlerinde sıcaklığın artışı ile görünür yoğunlukta parabolik bir düşüş görülmekte, Cu/Sn mol oranının yüksek olduğu bölgede ise sıcaklığın artışı ile görünür yoğunlukta lineer artış çok belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Sıcaklığın görünür yoğunluk üzerine hem lineer ($p_{x_3} < 0.009$) hem de parabolik etkisi ($p_{x_3^2} < 0.014$) pozitif yöndedir. Sıcaklığın düşük olduğu bölgede Cu/Sn mol oranının görünür yoğunluk üzerine etkisi negatif yönde iken, sıcaklığın yüksek değerlerinde bunun aksine pozitif yönde etkiye sahiptir. Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın görünür yoğunluk üzerine ortak etkisi ($p_{x_1x_3} < 0.001$) ise pozitif yöndedir. Grafikte boyun bölgesi bulunduğundan, yüksek Cu/Sn mol oranı-yüksek sıcaklık bölgesinde

veya düşük Cu/Sn mol oranı-düşük sıcaklık bölgesinde yüksek görünür yoğunluk değerleri elde edilmektedir.

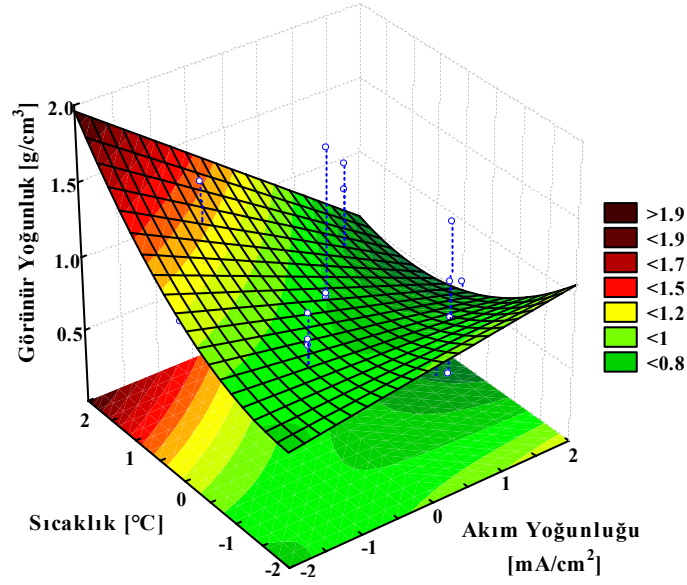
4.2.3.3. Görünür Yoğunluğa Cu/Sn Mol Oranı ve Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil 4.30: Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.30'da çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının alaşım tozunun görünür yoğunluğu üzerine etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu ve sıcaklığın merkez değerlerinde, çözeltideki Cu/Sn mol oranının görünür yoğunluk üzerine kayda değer bir etkisi bulunmamaktadır. Cu/Sn mol oranına bağlı olmaksızın karıştırma hızının artırılması ile elde edilen tozların görünür yoğunlukları da artmaktadır. Karıştırma hızının düşük değerlerinden merkez değerlerine arttırılmasında etki parabolikken ($p_{x_4^2} < 0.001$), merkez değerden yüksek değerlere arttırıldığı bölgede etki lineerdir ($p_{x_4} < 0.001$). Karıştırma hızının görünür yoğunluğa hem lineer hem de parabolik etkisi pozitif yöndedir.

4.2.3.4. Görünür Yoğunluğa Akım Yoğunluğu ve Sıcaklığın Etkisi



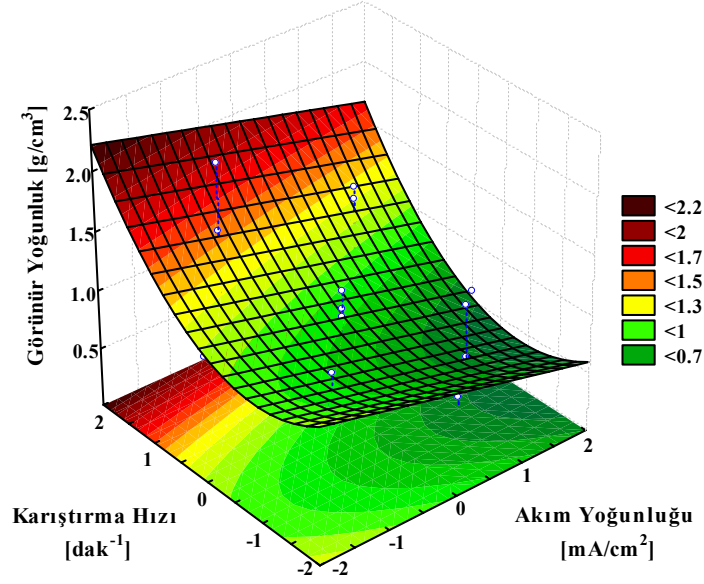
Şekil 4.31: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği

Şekil 4.31’de Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve karıştırma hızının merkez değerlerinde akım yoğunluğu ve sıcaklığın alaşım tozunun görünür yoğunluğu üzerine etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğunun düşük değerlerinde sıcaklığın artışı ile görünür yoğunluk değerleri de lineer artış gösterirken, akım yoğunluğunun yüksek olduğu bölgede sıcaklık artışının görünür yoğunluk üzerine parabolik etkisi ortaya çıkmaktadır. Akım yoğunluğunun görünür yoğunluk üzerine etkisi lineerdir, yüksek sıcaklıkta bu etki negatifken, düşük sıcaklık bölgesinde pozitifdir. Akım yoğunluğunun görünür yoğunluk üzerine etkisi yüksek sıcaklıklarda daha belirgindir. Görünür yoğunluk üzerine akım yoğunluğu-sıcaklık ortak etkisi ($p_{x_2x_3} < 0.006$) negatif yöndedir. En düşük görünür yoğunluk değerlerine her iki parametrenin de minimum veya maksimum olduğu bölgelerde ulaşılmaktadır.

4.2.3.5. Görünür Yoğunluğa Akım Yoğunluğu ve Karıştırma Hızının Etkisi

Şekil 4.32’de akım yoğunluğu ve karıştırma hızının alaşım tozunun görünür yoğunluğu üzerine etkisi görülmektedir. Çözeltideki Cu/Sn mol oranı ve sıcaklığın merkez değerlerinde, karıştırma hızına bağlı olmaksızın akım yoğunluğunun görünür yoğunluğa etkisi negatif lineerdir. Görünür yoğunluk üzerine karıştırma hızının pozitif parabolik ve pozitif lineer etkisi bulunmaktadır. Karıştırma hızının minimum ve merkez değerleri arası parabolik etki öne çıkarken, merkez ve maksimum değerleri arası lineer etki

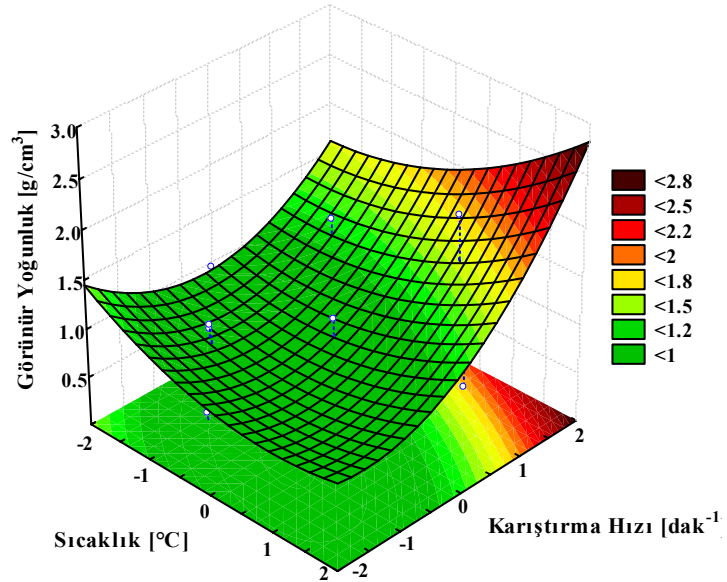
baskındır. En düşük görünür yoğunluk değerleri akım yoğunluğunun maksimum, karıştırma hızının ise minimum olduğu bölgede elde edilmektedir.



Şekil 4.32: Akım yoğunluğu ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği

4.2.3.6. Görünür Yoğunluğa Sıcaklık ve Karıştırma Hızının Etkisi

Şekil 4.33'te Cu/Sn mol oranı ve akım yoğunluğunun merkez değerlerinde sıcaklık ve karıştırma hızının alaşım tozunun görünür yoğunluğu üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.33: Sıcaklık ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak görünür yoğunluğun yanıt yüzey grafiği

Karıştırma hızına bağlı olarak sıcaklığın görünür yoğunluk üzerine iki farklı etkisi görülmektedir. Karıştırma hızının düşük olduğu bölgede sıcaklığın görünür yoğunluk üzerine etkisi negatifken, karıştırma hızının yüksek olduğu bölgede bu etki pozitifdir. Sıcaklık ve karıştırma hızının ($p_{x_3x_4} < 0.005$) görünür yoğunluk üzerine ortak etkisi pozitif yöndedir. Her iki parametrenin de maksimum olduğu durumda alaşım tozunun görünür yoğunluğu 2.5 g/cm^3 değerini aşmaktadır.

Yanıt Yüzey Yöntemi ile tasarlanan deneyler ve bu deneylere ait elde edilen tüm sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir. Cu/Sn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerine bağlı olarak incelenen yanıtlar akım verimi, bakır miktarı ve görünür yoğunluktur.

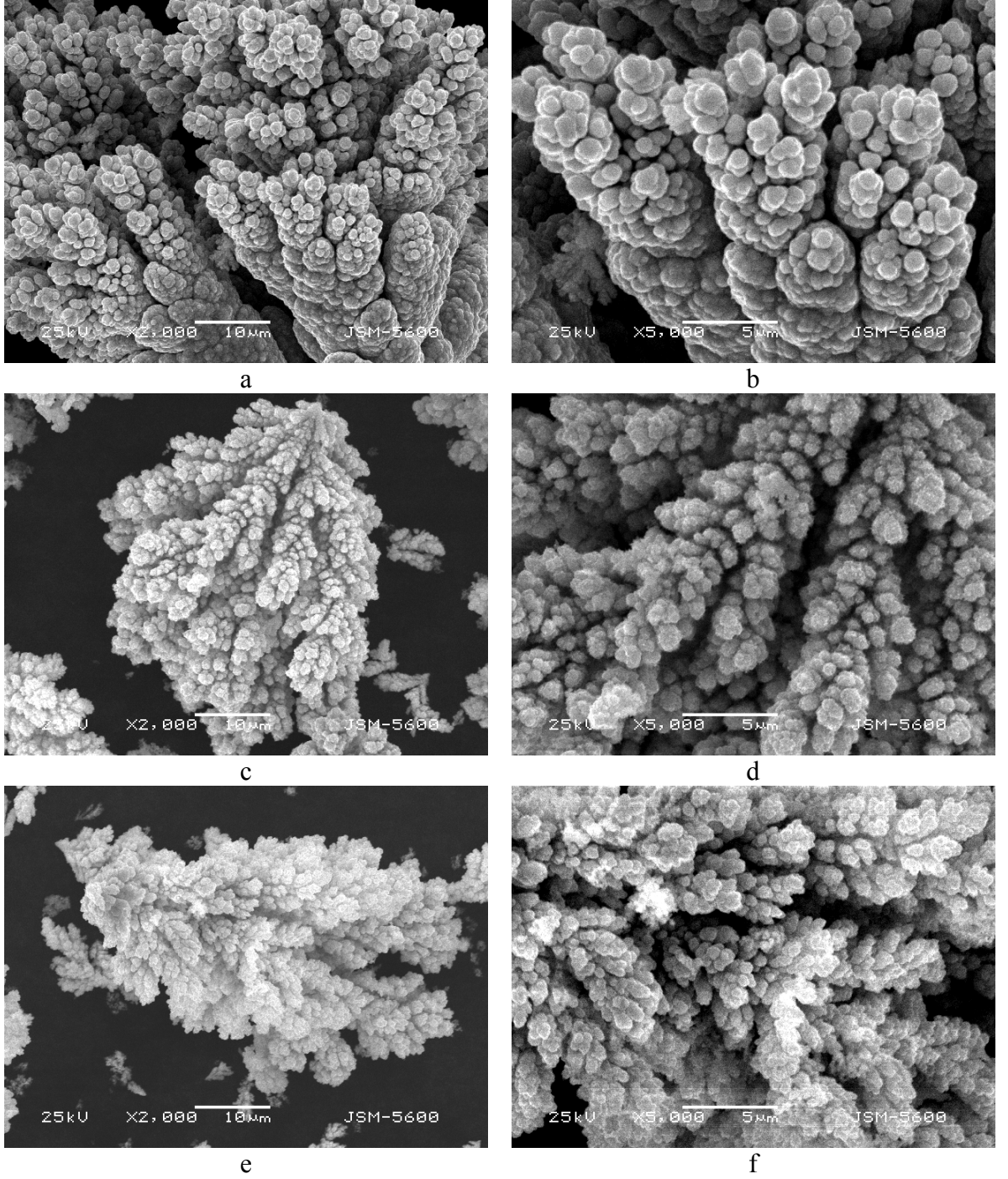
Tablo 4.4. Yanıt yüzey analizinde 2⁴e göre deney tasarımı ve elde edilen sonuçlar

Deney No	Cu/Sn Mol Oranı (x ₁)	Akım Yoğunluğu (x ₂)	Sıcaklık (x ₃)	Karıştırma Hızı (x ₄)	Akım Verimi (%)	Bakır Miktarı (%)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)
1	2	0	0	0	74.36	88.34	0.60
2	1	1	1	-1	71.73	82.56	0.58
3	-1	-1	-1	-1	75.38	63.18	1.00
4	-1	-1	-1	1	84.07	85.83	1.04
5	-1	-1	1	1	99.00	80.94	1.76
6	0	0	-2	0	80.98	79.03	0.95
7	0	0	0	0	65.11	77.79	0.58
8	0	0	0	0	66.20	78.85	-
9	0	0	0	0	65.55	78.25	0.83
10	-1	1	-1	1	87.79	87.72	1.43
11	1	-1	1	-1	88.12	85.23	-
12	1	-1	1	1	97.15	89.53	2.12
13	0	0	0	-2	72.39	79.53	0.85
14	0	2	0	0	62.77	84.34	0.58
15	1	1	1	1	89.04	90.61	1.33
16	1	-1	-1	-1	77.57	83.87	0.73
17	-2	0	0	0	72.73	66.55	0.88
18	1	1	-1	1	78.66	92.62	0.78
19	0	-2	0	0	93.98	86.50	1.08
20	-1	1	1	-1	69.55	78.84	0.55
21	-1	1	1	1	74.39	84.32	1.15
22	0	0	2	0	88.89	85.61	1.10
23	1	1	-1	-1	58.96	80.00	0.40
24	0	0	0	2	95.20	89.96	1.84
25	-1	-1	1	-1	88.81	70.31	0.73
26	1	-1	-1	1	71.08	86.75	1.20
27	-1	1	-1	-1	78.58	72.51	1.03

4.2.4. Elde Edilen Tozların SEM Analizleri

4.2.4.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

YYY deney tasarım yönteminin kullanıldığı deneylerde; diğer tüm deney şartlarının sabit ancak farklı akım yoğunluklarının uygulandığı iki farklı deney grubu bulunmaktadır. Birinci deney grubunda; Cu/Sn mol oranı 5, sıcaklık 40 °C ve karıştırma hızı 200 dak⁻¹ sabit koşullarında 50, 100 ve 150 mA/cm² olmak üzere üç farklı akım yoğunluğunda çalışılmış ve elde edilen alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.34'te verilmiştir.

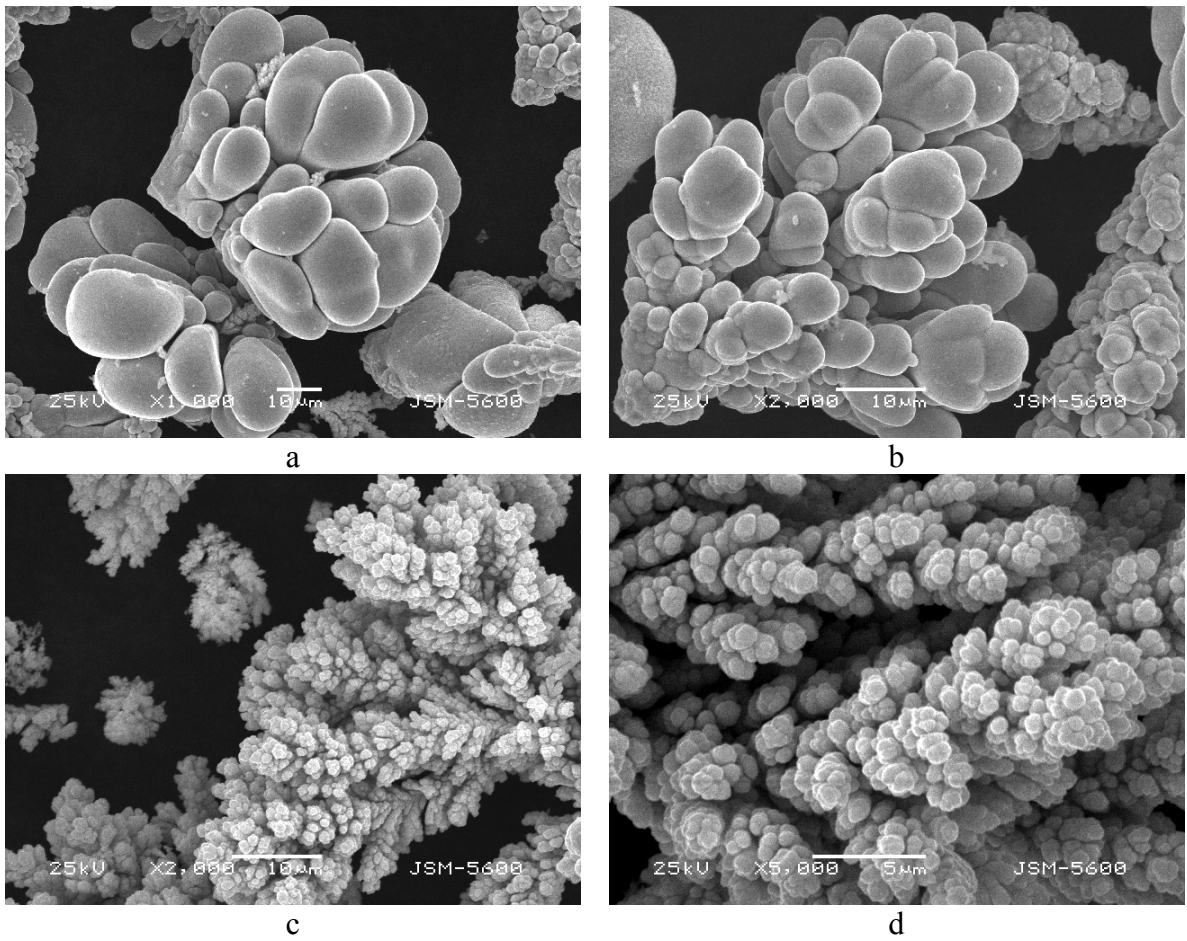


Şekil 4.34: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Cu-Sn tozlarına ait SEM görüntüleri
a) ve b) 50 mA/cm², c) ve d) 100 mA/cm², e) ve f) 150 mA/cm²
[Cu/Sn mol oranı 5, 40±0.5 °C ve 200 dak⁻¹]

Diğer şartlar sabit olmak üzere 50 mA/cm²'de elde edilen tozun yapısı Şekil 4.34 a ve b'de görüldüğü gibi tek gövde üzerinden çıkan ana kollar şeklindedir. Akım yoğunluğunun 100 mA/cm²'ye artırılması ile (Şekil 4.34 c ve d) tozun tane boyutunda belirgin bir küçülme gözlenmiş ve elde edilen yapı dendritik formu zorlayan süngerimsi görünümündedir. Yüksek büyütmede bakıldığında, ikincil kolların gelişemediği

görülmektedir. Akım yoğunluğunun 150 mA/cm^2 olduğu durumda ise tozun daha da ince tane yapısına sahip olduğu gözlenmiştir. Düşük büyütme ölçeklerinde yapı disperse - poroz bir görüntü sergilemekte (Şekil 4.34 e), yüksek büyütme ölçeklerinde (Şekil 4.34 f) ikincil kolların oluştuğu görülmektedir.

Akım yoğunluğunun toz morfolojisine etkisi görebileceğimiz ikinci grup deneylerde sabit şartlar; Cu/Sn mol oranı 6.5, sıcaklık 45°C ve karıştırma hızı 300 dak^{-1} şeklindedir. Bu şartlar altında uygulanan akım yoğunluğu ise 75 ile 125 mA/cm^2 'dir. Deneylere ait SEM görüntüleri Şekil 4.35'te verilmiştir.



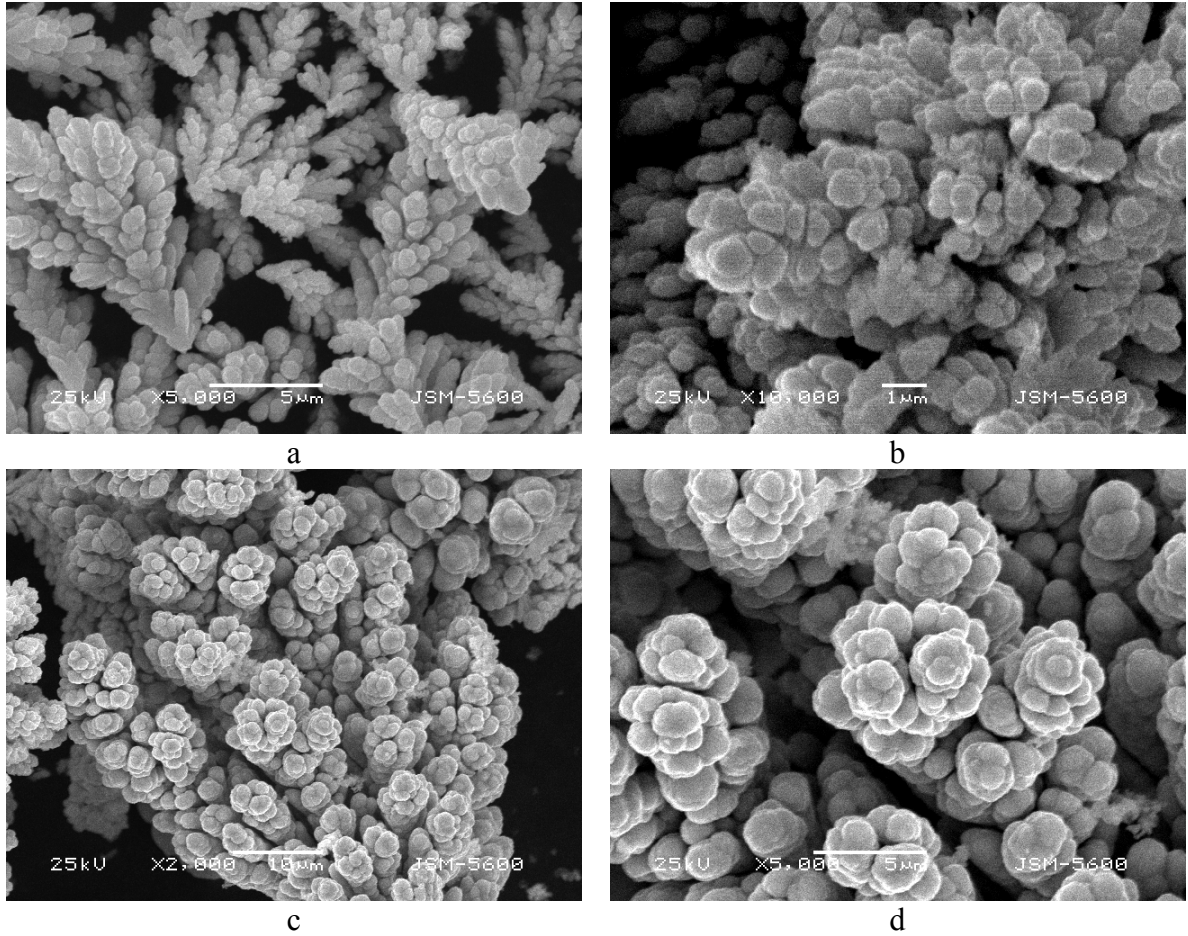
Şekil 4.35: Farklı akım yoğunluklarında elde edilen Cu-Sn tozlarına ait SEM görüntüleri a) ve b) 75 mA/cm^2 , c) ve d) 125 mA/cm^2 , a) x1000, b) ve c) x2000, d) x5000 büyütme [Cu/Sn mol oranı 6.5, $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 300 dak^{-1}]

75 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen toz yapısı (Şekil 4.35a ve b) oldukça iri taneli ve kaba taneciklerden oluşurken, 125 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen tozun yapısı (Şekil 4.35c ve d) sık dendrit kolları üzerine aglomere olmuş tanecikler şeklindedir. Düşük akım yoğunluğunda; tanelerin büyüme hızının çekirdeklenme

hızından daha yüksek olması nedeniyle genel yapı; tanelerin birleşerek oluşturduğu iri/kaba tanelerden oluşan bir görüntü vermektedir (Şekil 4.35 b). Akım yoğunluğunun 125 mA/cm^2 olduğu durumda (Şekil 4.35 c ve d), artan akım yoğunluğuna bağlı olarak ikincil kollara sahip, dendritik formu zorlayan bir yapı ortaya çıkmış ve tozun tane boyutunda önemli bir düşüş gözlenmiştir. Sonuç olarak; akım yoğunluğunun 75 mA/cm^2 'den 125 mA/cm^2 'ye artırılması ile tozun tane boyutunda ciddi bir küçülme olduğu görülmektedir.

4.2.4.2. Karıştırma Hızının Etkisi

YYY deney tasarım yöntemine göre gerçekleştirilen deneylerde karıştırma hızının toz morfolojisine etkisini görebileceğimiz deney şartları; Cu/Sn mol oranı 5, akım yoğunluğu 100 mA/cm^2 ve sıcaklığın 40°C olduğu sabit şartlar altında; karıştırmasız, 200 dak^{-1} ve 400 dak^{-1} karıştırma hızlarındadır. Deneylere ait SEM görüntüleri Şekil 4.36'da verilmiştir.



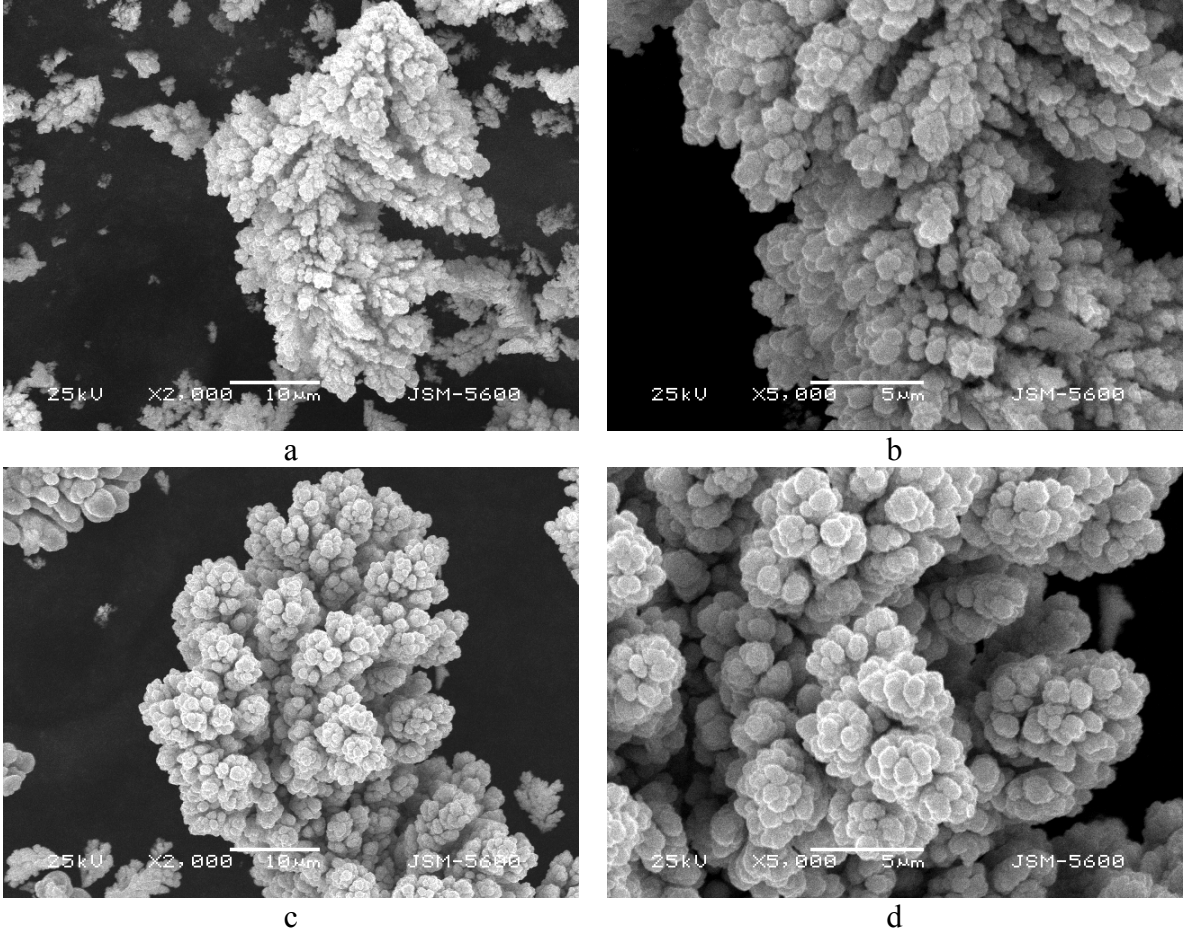
Şekil 4.36: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen Cu-Sn tozlarına ait SEM görüntüleri
a) ve b) karıştırmasız ortam, c) ve d) 400 dak^{-1} a) ve d) $\times 5000$, b) $\times 10.000$, c) $\times 2000$
[Cu/Sn mol oranı 5, 100 mA/cm^2 ve $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$]

Karıştırma olmayan deney şartlarında elde edilen bronz tozu (Şekil 4.36 a ve b) dağınık yapıya sahiptir ve bir gövde üzerinden uzamış, dallanmış bir görüntü sergilemektedir. 200 dak^{-1} karıştırma hızında ise elde edilen tozun yapısı ise daha sık ve yoğundur (Şekil 4.34 c ve d). Karıştırma hızının 400 dak^{-1} olduğu durumda elde edilen bronz tozunun (Şekil 4.36 c ve d) SEM görüntülerine bakıldığı zaman tozun genel yapısının 200 dak^{-1} 'de elde edilen toz ile aynı olduğu ancak tane boyutunun artan karıştırma hızı ile birlikte artış gösterdiği görülmektedir. Karıştırma hızının artmasına paralel olarak hidrodinamik şartlar iyileşmekte (elektrot/elektrolit arayüzeyindeki madde transferi hızlanmakta) ve böylece limit akım yoğunluğu değerinde artış olmaktadır. Bu nedenle, sabit akım yoğunluğunda çalışılmasına ve sabit elektrolit bileşiminde artan karıştırma hızı ile birlikte katotta ayrılan tozun tane yapısı irileşmiştir. Karıştırma olmadan gerçekleştirilen deneyde ise; sistem karıştırma olan deneylere göre daha kolay limit akım yoğunluğuna ulaştığı için çekirdeklenme hızı daha yüksek olmakta, sonuçta daha ince taneli bir yapı elde edilmektedir.

4.2.4.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın toz morfolojisine üzerine etkisini incelemek amacıyla YYY deney tasarım yöntemine göre gerçekleştirilen tüm deneyler içerisinde sabit şartlar altında sıcaklık değişiminin görüldüğü deney grubu seçilmiş ve bu deney grubuna ait SEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Serideki sabit şartlar; Cu/Sn mol oranı 5, akım yoğunluğu 100 mA/cm^2 ve karıştırma hızı 200 dak^{-1} iken, değişken olarak incelenen elektrolit sıcaklığı 30, 40 ve 50°C 'dir. Deneylere ait SEM görüntüleri Şekil 4.37'de verilmiştir.

Sıcaklığın 30°C 'den 40°C 'ye arttırılmasıyla elde edilen tozun tane boyutunda minimal oranda düşüş olduğu söylenebilir ancak sıcaklığın 50°C olduğu deney şartlarında elde edilen tozun tane boyutunda ise artış görülmüştür. Sıcaklığın elde edilen Cu-Sn tozu morfolojisi üzerine etkisi bakır tozu deneyleri ile benzerlik arz etmektedir.



Şekil 4.37: Farklı elektrolit sıcaklıklarında elde edilen Cu-Sn tozlarına ait SEM görüntüleri
a) ve b) 30±0.5 °C’de, c) ve d) 50±0.5 °C, [Cu/Sn mol oranı 5, 100 mA/cm² ve 200 dak⁻¹]

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamı içerisinde gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinde; üretim parametreleri ve parametrelerin toz morfolojisine etkileri modifiye edilmiş düşey elektrotlu hücrede araştırılmıştır. Çalışmada incelenen parametreler; bakır iyon konsantrasyonu (7.5, 10, 20, 30 ve 40 g/l), akım yoğunluğu (100, 125, 130, 140, 150, 160 175, 200 ve 210 mA/cm²) ve sıcaklıktır (30, 45 ve 60°C). Artan akım yoğunluğu ve azalan bakır iyon konsantrasyonu ile akım verimi düşmüş, buna bağlı olarak da spesifik enerji tüketimi artmıştır. Sıcaklığın artması 45 °C'ye kadar akım verimi üzerine olumlu etki ederken, daha da arttırılması akım verimini düşürmüştür. Tüm çalışma şartları dikkate alındığında akım verimleri % 31.72–100 aralığında, spesifik enerji tüketimleri ise 1.73–6.86 kWh/kg_{Cu} aralığındadır.

2. Artan akım yoğunluğu ve azalan bakır iyon konsantrasyonu ile elde edilen tozların tane yapısını incelemektedir. Düşük konsantrasyonlarda elde edilen yapı dendritikken, artan konsantrasyonla birlikte aglomere bakır tanelerinin boyutunda artış meydana gelmiş ve yapı kabalaşmıştır. Sıcaklığın arttırılması ile elde edilen toz morfolojileri de benzer olmakla birlikte, sıcaklığın artışı ile kollar sıklaşmış ve taneler minimal oranda incelmıştır.

3. Çalışma şartlarına bağlı olarak bakır tozlarının görünür yoğunlukları 0.59–3.38 g/cm³ arasında değişmiştir. Bu değerler metalik bakırın teorik yoğunluğunun yaklaşık % 6.58 ve %37.72' sidir.

4. Elektrolitik bakır-kalay alaşım tozu üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonuna yönelik gerçekleştirilen deneylerde deneysel tasarım yöntemi olarak Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) kullanılmıştır. Cu/Sn mol oranı (2, 3.5, 5, 6.5 ve 8), akım yoğunluğu (50, 75, 100, 125 ve 150 mA/cm²), sıcaklık (30, 35, 40, 45 ve 50 °C) ve karıştırma hızı (0, 100, 200, 300 ve 400 dak⁻¹) incelenen parametrelerdir. Akım verimi, alaşım bakır içeriği ve elde edilen alaşım tozlarının görünür yoğunlukları gerçekleştirilen matematiksel modelleme çalışması ile aşağıdaki gibi formülize edilmiştir.

$$\begin{aligned}
y_1 (\% \eta) = & 65.62 - 0.9167 x_1 - 5.6208 x_2 + 3.3967 x_3 + 4.9208 x_4 + 2.0571 x_1^2 \\
& + 3.2646 x_2^2 + 4.9046 x_3^2 + 4.6196 x_4^2 + 3.3650 x_1 x_3 - 4.0163 x_2 x_3 \\
& + 1.8525 x_2 x_4
\end{aligned} \tag{5.1}$$

$$\begin{aligned}
y_2 (\% Cu) = & 77.8274 + 4.6292 x_1 + 0.8008 x_2 + 0.9592 x_3 + 4.2783 x_4 \\
& + 1.8178 x_2^2 + 1.0428 x_3^2 + 1.6490 x_4^2 - 1.42 x_1 x_2 - 1.6325 x_1 x_4 \\
& - 1.5563 x_3 x_4
\end{aligned} \tag{5.2}$$

$$\begin{aligned}
y_3 (Görünür Yoğunluk) = & 0.79988 - 0.02766 x_1 - 0.14067 x_2 + 0.08151 x_3 \\
& + 0.26349 x_4 + 0.07186 x_3^2 + 0.15186 x_4^2 \\
& - 0.12726 x_1 x_2 + 0.16726 x_1 x_3 - 0.10726 x_2 x_3 \\
& + 0.11024 x_3 x_4
\end{aligned} \tag{5.3}$$

5. Gerçekleştirilen deneyler ile % 80, 85 ve 90 oranında bakır içeren bronz tozları farklı çalışma şartlarında üretilmişlerdir. Tüm çalışma şartları dikkate alındığında, akım verimleri, % 58.96–99 aralığında, spesifik enerji tüketimleri ise 2.54–7.05 kWh/kg alaşım aralığında elde edilmiştir.

6. Bronz tozlarının mikro yapı karakterleri çalışma şartlarına bağlı değişim göstermiş ve artan akım yoğunluğu ve azalan karıştırma hızına bağlı olarak toz partiküllerinin tane yapıları incelmıştır. Elde edilen bronz tozlarının genel morfolojisi bakır-kalay tanelerinin dendritik formu zorlamasıyla oluşan yapılardır.

7. Cu–Sn alaşım tozlarının görünür yoğunlukları çalışma şartlarına bağlı olarak 0.40 ile 2.12 g/cm³ değerleri arasında değişim göstermiştir

8. Bu tez kapsamındaki gerçekleştirilen çalışmalara öneriler:

- Elde edilen tozların toz metalurjisine uygunluğunun bu tez kapsamında gerçekleştirilen testlere ek olarak gerçekleştirilecek daha kapsamlı testler ile belirlenmesi,

- Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinde sıcaklığa bağlı olarak toz yüzeyindeki kadifemsi görüntünün araştırılması şeklindedir.

KAYNAKLAR

- [1]. BAKSAN, B. ve GÜRLER R., 2003, *Toz Metalurjisinin Savunma Sanayiinde Uygulanması* [online], Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Enstitüsü, <http://www.muhendisiz.net/viewtopic>, [Ziyaret Tarihi: 26 Kasım 2007].
- [2]. GERMAN, R.M., 2007, *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*, Çev: Sarıtaş S., Türker M., Durlu M., Vol:1, Türk Toz Metalurjisi Derneği, 978-975-92463-2-7
- [3]. DAVIS, J.R., 2001, *Asm Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys*, ASM International, Ohio, 087-1707-268
- [4]. PAVLOVIC, M.G., PAVLOVIC L.J., DOROSLOVACKI, I.D. ve NIKOLIC N.D., 2004, The Effect of Benzoic Acid on The Corrosion and Stabilisation of Electrodeposited Copper Powder, *Hydrometallurgy*, 73, 155-162
- [5]. ARSLAN, O., 2006, *Bakır Sektör Profili*, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul
- [6]. KOÇAK, H., 2006, *Bakır Alaşımları El Kitabı*, Sağlam Metal, İstanbul
- [7]. Wikipedia-Copper, <http://en.wikipedia.org/wiki/copper>, [Ziyaret Tarihi: 29 Ocak 2009]
- [8]. Wikipedia-Bakır, <http://tr.wikipedia.org/wiki/bak%c4%b1r>, [Ziyaret Tarihi: 29 Ocak 2009]
- [9]. CALLCUT, V., Copper Applications in Electrical and Metallurgy of Copper Areas, Copper Development Association, http://www.copperinyourhome.com/publications/newsletters/innovations/2006/09/high_cu_alloys.html, [Ziyaret Tarihi: 29.05.2009]
- [10]. Wikipedia-Bronze, <http://en.wikipedia.org/wiki/Bronze>, [Ziyaret Tarihi: 29 Ocak 2009]
- [11]. BAKER, H., 1992, *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Ohio, 087-1703-815
- [12]. OKAMOTO H., 2000, *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, Ohio, 087-1706-822
- [13]. FEDYUSHKINA, Y.A. ve POMOSOV, A.V., 1971, Electrodeposition of Copper-Tin Alloy Powder from a Sulfamine Electrolyte, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 10 (6), 434–436.
- [14]. KURT, A.O., 2006, *Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme*, Ders Notları, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Sakarya.

- [15]. X-Stream Science, 2008, Beads [online], http://www.xstreamscience.org/h_glaze/h_glaze_1.htm, [Ziyaret Tarihi: 22 Mart 2008]
- [16]. KOPELIOVICH, D., 2008, *Powder Preparation* [online], http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=powder_preparation, [Ziyaret Tarihi: 22 Mart 2008]
- [17]. NASONOVA, M.N., GALINKER, V.S., GOBATYUK, V.A. ve KLIMUK, L.L., 1976, Production of Bronze Powders from Tripolyphosphate Electrolytes, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 15(2), 83–85
- [18]. BUNSHAH R. F., 1994 *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology (Materials Science and Process Technology Series v.5-6)*, William Andrew Publishing, Park Ridge, 9780815513377
- [19]. ZEREN M. A., 1999, *Elektrokimya*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 975-511-156-5
- [20]. ORHAN, G., 2005, Yüzey İşlemler Ders Notları, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul
- [21]. POPOV, K.I., DJOKIC, S. S. ve GRGUR, B. N., 2002, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Springer, New York, 030-6472-694
- [22]. GRGUR, B. N., KRSTAJIC, N. V., ELEZOVIC, N. ve JOVIC, V. D, 2005, Electrodeposition and Characterization of Fe–Mo Alloys as Cathodes for Hydrogen Evolution in the Process of Chlorate Production, *Journal of The Serbian Chemical Society*, 70(6), 879-889
- [23]. LOWENHEIM, F. A., 1974, *Modern Electroplating*, Wiley, New York, 047-1549-681
- [24]. ORHAN, G. ve DUMAN, İ., 2002, Demetalizasyon Elektrolizinin Temel İlkeleri ve Hücre Dizayn Parametreleri, *Metalurji*, 131, 38-42
- [25]. WALSH, F.C. ve HERRON, M.E., 1991, Electrocrystallization and Electrochemical Control of Crystal Growth: Fundamental Considerations and Electrodeposition of Metals, *Journal of Physics. D, Applied Physics*, 24(2), 217-225
- [26]. WINAND, R., 1992, Electrocrystallization-Theory And Applications, *Hydrometallurgy*, 29(1-3), 567-598
- [27]. WINAND, R., 1994, Electrodeposition of Metals and Alloys – New Results and Perspectives, *Electrochimica Acta*, 39(8-9), 1091-1105
- [28]. BOR, F.Y., 1989, *Ekstraktif Metalurji Prensipleri*, 2, İTÜ Matbaası, İstanbul

- [29]. ORHAN, G., 2001, *Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu*, Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü
- [30]. KURT, A. O., 2006, Üretim Metalurjisi ve Seramik Laboratuvarı Deney Föyü [online], Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, www.sakarya.edu.tr/~aokurt, [Ziyaret Tarihi: 5 Ekim 2008]
- [31]. POPOV, K. I., NIKOLIC, N. D. ve RAKOCEVIC, Z., 2002, The Representative Particle of Copper Powder and Branching of Copper Dendrites, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 67(12), 861-866
- [32]. POPOV, K.I., KECA, D.N. ve MAKSIMOVIC, M.D., 1977, Formation of Powdered Copper Deposits by Constant and Pulsating Overpotential Electrolysis, *Journal of Applied Electrochemistry*, 7(1), 77-80
- [33]. XUE, J., WU, Q., WANG, Z. ve YI, S., 2006, Function of Additives in Electrolytic Preparation of Copper Powder, *Hydrometallurgy*, 82(3-4), 154-156
- [34]. PAVLOVIC M. G., PAVLOVIC L. J., IVANOVIC E. R., RADMILOVIC V. ve POPOV K. I., 2001, The Effect of Particle Structure on Apparent Density of Electrolytic Copper Powder, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 66(11-12), 923-933
- [35]. SEDAHMED, G.H., EL-TAWEEL, Y.A. ve HASSAN, O.A., 1981, The Role of Mass Transfer in the Kinetics of the Electrodeposition of Metal Powder at Gas-Evolving Electrodes, *Surface Technology*, 14(2), 109-117
- [36]. WALKER, R. ve DUNCAN, S.J., 1984, The Morphology and Properties of Electrodeposited Copper Powder, *Surface Technology*, 23(4), 301-321
- [37]. NIKOLIC, N.D., PAVLOVIC, L.J., PAVLOVIC, M.G. ve POPOV, K.I., 2008, Morphologies of Electrochemically Formed Copper Powder Particles and Their Dependence on The Quantity of Evolved Hydrogen, *Powder Technology*, 185(3), 195-201
- [38]. PAVLOVIC, M.G., NIKOLIC, N.D. ve POPOV, K.I., 2003, The Current Efficiency During The Cathodic Period of Reversing Current in Copper Powder Deposition and The Overall Current Efficiency, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 68(8-9), 649-656

- [39]. POPOV, K. I., POPOVIC, L. J., IVANOVIC, E. R., RADMILOVIC, V. ve PAVLOVIC, M. G., 2002, The Effect of Reversing Current Deposition on The Apparent Density of Electrolytic Copper Powder, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 67(1), 61-67
- [40]. POPOV, K. I., KRSTIC, S. B. ve PAVLOVIC, M. G., 2003, The Critical Apparent Density for The Free Flow of Copper Powder, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 68(6), 511-513
- [41]. NIKOLIC, N.D., POPOV, K.I., PAVLOVIC, L.J. ve PAVLOVIC, M.G., 2006, Morphologies of Copper Deposits Obtained by The Electrodeposition at High Overpotentials, *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4), 560-566
- [42]. NIKOLIC, N. D., POPOV, K. I., PAVLOVIC L. J. ve PAVLOVIC, M. G., 2007, Determination of Critical Conditions for The Formation of Electrodeposited Copper Structures Suitable for Electrodes in Electrochemical Devices, *Sensors*, 7(1), 1-15
- [43]. POPOV, K. I., NIKOLIC, N. D. ve RAKOCEVIC Z., 2002, An Estimation of The Interfacial Energy of The Copper - Copper Sulphate Solution Interface and of The Specific Surface of Copper Powder, *Journal of the Serbian Chemical Society* 67(8-9), 635-638
- [44]. NIKOLIC, N. D., PAVLOVIC, L. J., PAVLOVIC, M. G. ve POPOV, K. I., 2007, Effect of Temperature on The Electrodeposition of Disperse Copper Deposits, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(12), 1369-1381
- [45]. POPOV, K. I., NIKOLIC N. D., KRSTIC, S. B. and PAVLOVIC M. G., 2006, Physical Modelling of Representative Particles of Electrodeposited Copper Powders, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 71(4), 397-400
- [46]. WINAND, R., 1998, Contribution to The Study of Copper Electrocristallization in View of Industrial Applications - Submicroscopic and Macroscopic Considerations, *Electrochimica Acta*, 43(19-20), 2925-2932
- [47]. SHEPELEVA, E.V., SAVVATEEV, N.N., TYUTINA, K.M., KOSMODAMIANSKAYA, VERTESH, A. ve KISH L., 1989, Certain Special Features of Copper-Tin Alloy Electrodeposition from Tripolyphosphate Bath, *Èlektrokhimiâ*, 25(11), 1561-1563
- [48]. GALDIKIENE, O. ve MOCKUS Z., 1994, Cathodic Process in Copper-Tin Deposition from Sulphate Solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24(10), 1009-1012
- [49]. CARLOS, I.A., BIDOIA, E.D., PALLONE E. M. J. A., ALMEDIA M. R. H ve SOUZA C. A. C., 2002, Effect of Tartarate Content on Aging and Deposition Condition of Copper-Tin Electrodeposits from a Non-Cyanide Acid Bath, *Surface & Coatings Technology*, 157(1), 14-18

- [50]. BEATTIE, S.D. ve DAHN J.R., 2003, Single Bath Electrodeposition of a Combinational Library of Binary $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ Alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 150(7), C457-C460
- [51]. FINAZZI, G.A., OLIVEIRA, E.M.D. ve CARLOS, I.A, 2004, Development of a Sorbitol Alkaline Cu-Sn Plating Bath and Chemical, Physical and Morphological Characterization of Cu-Sn Films, *Surface & Coatings Technology*, 187(2-3), 377-387
- [52]. SUBRAMANIAN, B., MOHAN, S. ve JAYAKRISHNAN, S., 2006, Structural, Microstructural and Corrosion Properties of Brush Plated Copper-Tin Alloy Coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201(3-4), 1145-1151
- [53]. MEDVEDEV, G. I., MAKRUSHIN, N. A. ve IVANOVA, O. V., 2004, Electrodeposition of Copper-Tin Alloy from Sulfate Electrolyte, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77(7), 1104-1107
- [54]. VOROBYOVA, T.N., BOBROVSKAYA, V.P ve SVIRIDOV V.V., 1997, The Composition and Structure of Electrodeposited Copper-Tin Alloy Films, *Metal Finishing*, 95(11), 14
- [55]. CORREIA, A. N., FAÇANHA M. X. ve DE LIMA-NETO P., 2007, Cu-Sn Coatings Obtained from Pyrophosphate-Based Electrolytes, *Surface & Coatings Technology*, 201(16-17), 7216-7221
- [56]. LOW, C.T.J. ve WALSH, F.C., 2008, Electrodeposition of Tin, Copper and Tin-Copper Alloys from a Methanesulfonic Acid Electrolyte Containing a Perfluorinated Cationic Surfactant, *Surface & Coatings Technology*, 202(8), 1339-1349
- [57]. DEMİR L. ve MUTLU Ö., 2004, Boyahanede Kumaş Rengine Etki Eden Faktörlerin İstatistiksel Deney Tasarımı Yöntemi ile Belirlenmesi, Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü.
- [58]. BAYRAKTAR, T., 2007, Kalite Geliştirmede Deneysel Tasarım ve Bir Uygulama, Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İşletme Anabilim Dalı, Üretim Yönetimi ve Pazarlama Bilim Dalı.
- [59]. Nist/sematech, E-Handbook of Statistical Methods, 2006, *Engineering Statistics Handbook* [Online], <http://www.itl.nist.gov/div898/Handbook>, [Ziyaret Tarihi: 10 Şubat 2009]
- [60]. MYERS, H.R. ve MONTGOMERY, D.C., 1995, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Design Experiments*, John Wiley & Sons, New York, 0-471-58100-3.

- [61]. NIKOLIC, N. D., BRANKOVIC G., PAVLOVIC M. G. ve POPOV, K. I., 2008, The Effect of Hydrogen Co-deposition on the Morphology of Copper Electrodeposits. II. Correlation between the Properties of Electrolytic Solutions and the Quantity of Evolved Hydrogen, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621,13-21
- [62]. NIKOLIC, N. D., POPOV, K. I., PAVLOVIC L. J. ve PAVLOVIC M. G., 2007, Phenomenology of a Formation of a Honeycomb-Like Structure During Copper Electrodeposition, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11, 667-675
- [63]. NIKOLIC N.D., POPOV K.I., PAVLOVIC L.J. ve PAVLOVIC M.G., 2006, The Effect of Hydrogen Codeposition on the Morphology of Copper Electrodeposits, I. The Concept of Effective Overpotential, 588(1), 88-98
- [64]. SCHAB, D. ve PEKOW, D., 1994. Optimierung des Kupferrecyclings Durch Gewinnungselektrolyse mit Rollenden Kathoden Partikeln, 2nd *European Metals Conference, EMC'94: From Agricola to the Present- A Meeting between West and East- Responsibility to the Future*, Freiberg and Dresden, Germany
- [65]. SCHAB, D. ve BOMBACH, H., 1997. Zum Einfluß von Kupfer (I)-Ionen auf die Stromausbeute bei der Kupferraffinationselektrolyse, *Metall*, 51, 625-629

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Ankara’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamladı. 2001 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nden 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına kayıt oldu.