



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

**Metalurji ve Malzeme Müh. Gökçe HAPÇI
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Doç. Dr. Gökhan ORHAN**

Aralık, 2008

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

**Metalurji ve Malzeme Müh. Gökçe HAPÇI
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Doç. Dr. Gökhan ORHAN**

Aralık, 2008

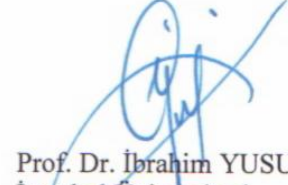
İSTANBUL

Bu çalışma 12/01/2009 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. T. Osman ÖZKAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Enver OKTAY
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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

Bu çalışmanın bir kısmı İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-1613 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda ve her konuda bana yol gösteren ve yönlendiren başta çok değerli ve saygıdeğer hocam Sayın Doç.Dr. Gökhan ORHAN' a çok teşekkür ederim. Taramalı Elektron Mikroskop ve ICP Analizlerindeki yardımları başta olmak üzere tüm desteği için değerli hocam Yard. Doç.Dr Cem KAHRUMAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmaların yapılabilmesi için gerekli yardımı, desteği ve çalışma ortamını sağlayan başta çok değerli hocam Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU olmak üzere, bugünlere gelmemde emeği geçen tüm değerli hocalarıma ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Hayatım boyunca attığım her adımı destekleyen ve her zaman varlığını hissettiren değerli aileme ve tüm dostlarıma çok teşekkür ederim.

Aralık, 2008

Gökçe HAPÇI

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.....	6
2.2.1. Bakır-Çinko (Pirinç) Alaşımları	7
2.3. BAKIR VE PİRİNÇ TOZLARININ KULLANIM ALANLARI	10
2.4. METAL VE ALAŞIM TOZU ÜRETİM YÖNTEMLERİ	12
2.4.1. Mekanik Üretim Yöntemleri.....	13
2.4.2. Kimyasal Üretim Yöntemleri	14
2.4.3. Atomizasyon Yöntemleri	14
2.4.4. Buharlaştırma Yöntemleri	16
2.4.5. Elektrokimyasal Üretim Yöntemi.....	16
2.4.5.1. Elektroliz Sisteminde Madde Transferi	17
2.4.5.2. Limit Akım Kavramı	19
2.4.5.3. Hidrojen Deşarjı ve Tafel Bağıntısı	24
2.5. TOZ KARAKTERİZASYONU	25

2.5.1. Partikül Boyutu ve Dağılımı.....	25
2.5.2. Partikül Şekli.....	26
2.5.3. Spesifik (Özgül) Yüzey.....	27
2.5.4. Görünür Yoğunluk (Yığılma Yoğunluğu)	27
2.5.5. Akış Hızı.....	28
2.6. DENEY SİSTEMLERİNİN TASARIMI	29
2.6.1 Yanıt Yüzey Analizi (RSM) Deneyisel Tasarım Metodu	29
2.7. KONUyla İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	32
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	42
3.1. BAKIR TOZU ÜRETİM DENEYLERİ.....	42
3.2. BAKIR-ÇİNKO ALAŞIM TOZU ÜRETİM DENEYLERİ	44
3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN TEÇHİZATLAR	46
3.4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ANALİZ TEKNİKLERİ	46
3.4.1. Kimyasal Analiz	46
3.4.1.1. Bakır Analizi	46
3.4.1.2. Asit Analizi	47
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi	47
3.4.3. X-Işını Toz Difraksiyon (XRD) Analizi.....	47
3.4.4. Spesifik Yüzey (BET) Alan Analizi	47
3.4.5. Elektrokimyasal Analiz (Çevrimsel Voltametri)	48
4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ.....	49
4.1. ELEKTROKİMYASAL BAKIR TOZU ÜRETİMİ DENEY SONUÇLARI.....	49
4.2. ELEKTROKİMYASAL BAKIR-ÇİNKO ALAŞIM TOZU ÜRETİMİ DENEY SONUÇLARI.....	63
4.2.1. Çalışma Şartlarının Alaşım Bileşimine Etkisi	63
4.2.2. Çalışma Şartlarının Akım Verimine Etkisi	68
4.2.3. Doğrulama Deneyleri	74

4.2.4. Cu-Zn Alaşım Tozlarına Ait Mikroyapı İncelemeleri, Toz Karakterizasyonu ve Faz Analizleri	76
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	90

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Temel kullanım alanlarına göre bakır tüketiminin dağılımı.	5
Şekil 2.2	: 1960 -2005 yılları arasında dünya rafine bakır ve bakır cevheri üretim – tüketim miktarları.	6
Şekil 2.3	: Alaşım elementlerinin etkileri.	7
Şekil 2.4	: Cu-Zn faz diyagramı.	8
Şekil 2.5	: Gaz (a) ve su (b) atomizasyon yönteminin şematik gösterimi.	16
Şekil 2.6	: Elektrolit/elektrot faz sınırında akım yoğunluğuna bağlı olarak konsantrasyon değişimi.	18
Şekil 2.7	: Çift tabaka yapısı.	19
Şekil 2.8	: Akım yoğunluğu - potansiyel ilişkisine bağlı katot ürün formu.	21
Şekil 2.9	: Akım yoğunluğu - potansiyel ilişkisinin iyon konsantrasyonu ile değişimi.	22
Şekil 2.10	: Tozların partikül şekilleri ve önerilen niteliksel tanımlayıcılar.	26
Şekil 3.1	: Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinin gerçekleştirildiği deney setinin fotoğrafı.	42
Şekil 3.2	: Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinin gerçekleştirildiği deney setinin şematik gösterimi.	43
Şekil 3.3	: Cu-Zn alaşım tozu üretim deneylerinin gerçekleştirildiği deney setine ait fotoğraf.	44
Şekil 4.1	: Farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylere ait katodik polarizasyon değerleri [vs. Cu/CuSO ₄ , 10 g Cu ²⁺ /L, 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	50
Şekil 4.2	: 200 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x 1000, b) x 2000 büyütme [10 g Cu ²⁺ /L, 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	51
Şekil 4.3	: 250 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x 1000, b) x 2000 büyütme [10 g Cu ²⁺ /L, 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	51
Şekil 4.4	: 300 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x 1000, b) x 2000 büyütme [10 g Cu ²⁺ /L, 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	51
Şekil 4.5	: a) 200 mA/cm ² , b) 250 mA/cm ² ve c) 300 mA/cm ² akım yoğunluklarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri [10 g Cu ²⁺ /L, 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	52
Şekil 4.6	: Farklı bakır iyon konsantrasyonlarında de elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a,b) 20 g Cu ²⁺ /L c,d) 5 g Cu ²⁺ /L [200 mA/cm ² , 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	54
Şekil 4.7	: Farklı bakır iyon konsantrasyonlarında elde edilen bakır tozlarına ait SEM görüntüleri a) 10 g Cu ²⁺ /L, b) 5 g Cu ²⁺ /L [200 mA/cm ² , 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	55

Şekil 4.8	: 300 mA/cm ² ve 5 g Cu ²⁺ /L şartlarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x2000, b) x5000, c) x10.000, d) x20.000 büyütme [140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	56
Şekil 4.9	: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen bakır tozlarına ait SEM görüntüleri a,b) 140 dak ⁻¹ c,d) 550 dak ⁻¹ e,f) 1100 dak ⁻¹ [200 mA/cm ² , 5 g Cu ²⁺ /L, 30±0.5 °C].	58
Şekil 4.10	: 140 dak ⁻¹ ve 550 dak ⁻¹ olmak üzere farklı katot devir hızlarında elde edilen bakır tozlarına ait SEM görüntüleri a) 140 dak ⁻¹ , b) 550 dak ⁻¹ [200 mA/cm ² , 10 g Cu ²⁺ /L, 30±0.5 °C].	59
Şekil 4.11	: 200 mA/cm ² ve 60±0.5 °C deney şartlarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri, a) x 1000, b) x 2000 c) x 5000 büyütme [10 g Cu ²⁺ /L, 140 dak ⁻¹].	60
Şekil 4.12	: Sıyırıcının toz morfolojisine etkisi a) x 750 büyütmede, b) x 1500 büyütmede genel yapı [200 mA/cm ² , 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	61
Şekil 4.13	: 200 mA/cm ² , 10 g Cu ²⁺ /L, 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C şartlarında elde edilen bakır tozuna ait XRD analizi.	62
Şekil 4.14	: Akım yoğunluğu ve Cu/Zn mol oranının fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	64
Şekil 4.15	: Pirofosfat esaslı çözeltiden Cu-Zn redüksiyonu için çevrimsel voltametri diyagramı (S: 0.25 mm ²).	65
Şekil 4.16	: Cu/Zn mol oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	65
Şekil 4.17	: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	66
Şekil 4.18	: Cu/Zn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	67
Şekil 4.19	: Karıştırma hızı, akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	68
Şekil 4.20	: Akım yoğunluğu ve Cu/Zn mol oranının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	69
Şekil 4.21	: Cu/Zn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	70
Şekil 4.22	: Karıştırma hızı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	71
Şekil 4.23	: Cu/Zn mol oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	71
Şekil 4.24	: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	72
Şekil 4.25	: Akım yoğunluğu ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.	73
Şekil 4.26	: Karıştırmalı ve karıştırmaz ortamda çevrimsel voltametri diyagramı (S: 1mm ²).	74
Şekil 4.27	: a,b) 75 mA/cm ² c,d) 125 mA/cm ² ve e,f) 175 mA/cm ² akım yoğunluklarında elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri [Cu/Zn:5, 35±0.5 °C, 250 dak ⁻¹].	76
Şekil 4.28	: 75 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen Cu-Zn alaşım tozunun 7500 büyütmedeki SEM görüntüsü [Cu/Zn:5, 35±0.5°C, 250 dak ⁻¹]. ..	77

Şekil 4.29	: 100 ve 150 mA/cm ² akım yoğunluklarında elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri a) 100 mA/cm ² , b) 150 mA/cm ² [Cu/Zn:3, 30±0.5°C, 375 dak ⁻¹].	78
Şekil 4.30	: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri a,b) 0 dak ⁻¹ c,d) 500 dak ⁻¹ [Cu/Zn:5, 35±0.5°C, 125 mA/cm ²].	79
Şekil 4.31	: 250 dak ⁻¹ karıştırma hızında elde edilen Cu-Zn alaşım tozunun 7500 büyütmedeki SEM görüntüsü [Cu/Zn:5, 35±0.5°C, 125 mA/cm ²].	79
Şekil 4.32	: 45 ±0.5 °C’de elde edilen Cu-Zn alaşım tozuna ait SEM görüntüleri a) x2000 b) x7500 c) x10.000 d) x20.000 büyütme [Cu/Zn:5, 125 mA/cm ² , 250 dak ⁻¹].	81
Şekil 4.33	: %60 - %90 arası bakır içeren pirinç tozlarına ait XRD analizi.	82

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	3
Tablo 2.2	: Bakır atomunun özellikleri.....	4
Tablo 2.3	: Bakır iyon konsantrasyonuna bağlı difüzyon limit akım değerlerinin değişimi (120 g/L serbest H ₂ SO ₄ içeren elektrolit).....	22
Tablo 2.4	: Difüzyon tabakasına bağlı değişen limit akım değerleri.....	23
Tablo 2.5	: Bakır ve pirinç tozlarının üretim yöntemine göre tipik özellikleri.	28
Tablo 2.6	: Merkezi kompozit tasarım için α değerleri ve deney sayıları.	30
Tablo 3.1	: Cu-Zn alaşım tozu deneylerinde incelenen parametreler ve seviyeleri.....	45
Tablo 4.1	: Akım yoğunluğunun akım verimi ve spesifik enerji tüketimine etkisi [10 g Cu ²⁺ /L, 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].	49
Tablo 4.2	: 5 g Cu ²⁺ /L iyon konsantrasyonunda ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen elektroliz verileri [5 g Cu ²⁺ /L, 140 dak ⁻¹ , 30±0.5 °C].....	57
Tablo 4.3	: Katot devir hızına bağlı olarak değişen elektroliz verileri [200 mA/cm ² , 5 g Cu ²⁺ /L, 30±0.5 °C].....	59
Tablo 4.4	: Yanıt yüzey analizi 2 ⁴ deney tasarımına göre gerçekleştirilen deneyler ve sonuçlar.	75
Tablo 4.5	: Akım yoğunluğu ve karıştırma hızına bağlı olarak farklı Cu/Zn mol oranlarında elde edilen görünür yoğunluk değerleri.	80

SEMBOL LİSTESİ

A	: Katotta toplanan metalin atom ağırlığı
c_0	: Elektrolit konsantrasyonu
c_i	: Faz sınırındaki konsantrasyon değeri
D	: Difüzyon katsayısı
F	: Faraday sabiti
H_0, H_1	: Hull hipotezine uygunluk
I	: Devreden geçen akım şiddeti
i	: Elektroliz akımı
i_L	: Limit akım
k	: Faktör (değişken) sayısı
K_B	: Boltzmann sabiti
Me	: Metal
m	: Elektroliz süresince katotta teorik olarak toplanan metal miktarı
N	: Metal katyonlarının mol sayısı
n	: Alınan veya verilen elektron sayısı
Pa	: Buhar basıncı
S	: Özgül yüzey Alanı
T	: Sıcaklık ($^{\circ}C$)
t	: Elektroliz işlem süresi
y	: Tepki (yanıt)
z	: Valans sayısı
q	: İyon çapı
W_s	: Spesifik enerji tüketimi
X_n	: Faktör (bağımsız değişken) ($n = 1,2,3,4$)
X_A, X_B	: Alaşımı oluşturan A ve B'nin alaşımdaki % miktarı
Δm	: Toplanan alaşım miktarı
α	: Eksen noktaları
β_0	: $X_n = 0$ olduğu zaman yanıt yüzeyinin alacağı değer
β_n	: Ana etkinin ve iki faktörün etkileşiminin katsayıları ($n = 1,2,\dots$)
δ_N	: Difüzyon tabakası kalınlığı
ε	: Elektrokimyasal ekivalent değeri
η	: Akım verimi
λ_0	: İyon hareketliliği
ν	: Kinematik viskozite

ÖZET

ELEKTROMETALURJİK YÖNTEMLE METALİK BAKIR VE BAKIR ÇİNKO ALAŞIM TOZLARININ ÜRETİMİ VE ÜRETİM KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

Bakır ve bakır-çinko alaşım tozları yüksek elektriksel ve termal iletkenliği, iyi korozyon dayanımı ve kolay şekillendirilebilir olmasından dolayı endüstrinin pek çok alanında kullanılmaktadır.

Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinde; üretim parametreleri ve parametrelerin toz morfolojisine etkileri araştırılmıştır. Deneylerde incelenen parametreler ve seviyeleri aşağıda verilmektedir.

- Akım yoğunluğu: 200, 250 ve 300 mA/cm²
- Bakır iyon konsantrasyonu: 5, 10 ve 20 g/L
- Katot devir hızı: 140, 550 ve 1100 dak⁻¹
- Sıcaklık: 30, 45 ve 60°C

Döner silindir katotlu hücrede gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bakır tozlarının akım verimleri, çalışma koşullarına bağlı olarak, %70–100 aralığında, spesifik enerji tüketimleri ise 2.72–4.10 kWh/kg_{Cu} aralığında elde edilmiştir.

Elektrolitik bakır-çinko alaşım tozu üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonuna yönelik gerçekleştirilen deneylerde çalışma şartlarının alaşım bileşimi, akım verimi ve alaşım tozunun morfolojisi üzerine etkileri yanıt yüzey analizi (RSM) deneysel tasarım metoduna göre incelenmiştir. Deneylerde incelenen parametreler ve seviyeleri aşağıda verilmektedir.

- Akım yoğunluğu: 75, 100, 125, 150 ve 175 mA/cm²
- Cu/Zn mol oranı: 1, 3, 5, 7 ve 9
- Karıştırma hızı: 0, 125, 250, 375 ve 500 dak⁻¹
- Sıcaklık: 25, 30, 35, 40 ve 45 °C

Elde edilen elektrolitik Cu-Zn alaşım tozlarının akım verimleri, çalışma şartlarına bağlı olarak % 68.5–99.4 aralığında, spesifik enerji tüketimleri ise 2.74–4.15 kWh/kg_{alaşım} aralığında değişmektedir. Endüstriyel anlamı olan farklı bileşimindeki bakır-çinko alaşım tozları değişik çalışma şartlarında elektroliz yöntemi ile elde edilebilmiştir.

SUMMARY

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

Copper and copper-zinc alloy powders are widely used in many industrial areas because of their high electrical and thermal conductivity, good corrosion resistance and formability properties.

In production of copper powders, the effect of the production parameters listed below were studied on the morphology.

- Current Density: 175, 200, 250 and 300 mA/cm²
- Concentration of copper ion: 5, 10 and 20 g/L
- Rotational speed of the cathode: 140, 550 and 1100 rpm
- Temperature: 30, 45 and 60°C

The current efficiency values of copper powders produced in a rotating cylindrical cathode cell ranged from 70 to 100 % which correspond to the specific energy consumption values of 2.72 to 4.10 kWh/kg_{Cu}.

“Response Surface Methodology” experimental design method was used in all experiments carried out to produce electrolytic Cu-Zn alloy powders. In production of Cu-Zn powder, the effect of the production parameters listed below were studied on alloy composition, current efficiency and morphology.

- Current Density: 75, 100 125, 150 and 175 mA/cm²
- Cu/Zn mole ratio: 1, 3, 5, 7 and 9
- Stirring speed: 0, 125, 250, 375 and 500 rpm
- Temperature: 25, 30, 35, 40 and 45 °C

Electrolytic Cu-Zn alloy powders in different composition including some commercial ones were obtained in the current efficiency range of 68.5 to 99.4 % which correspond to the specific energy consumption range of 2.74 to 4.15 kWh/kg_{alloy}.

1. GİRİŞ

Toz Metalurjisi, tozların üretimi, karakterize edilmesi ve kullanışlı parçalara dönüştürülmesi çalışmalarını içermektedir. Toz metalurjisi yöntemi kompleks şekilli parçaların yüksek kalite ve düşük boyutsal aralıkta üretimine olanak sağladığı için diğer metal üretim yöntemlerine göre avantajlı bir prosestir. 1800’lü yıllarda preslenme ve sinterlenme yöntemlerinin kullanılarak platin, bakır, gümüş ve kurşun tozlarından üretilen madeni paralar toz metalurjisinin ilk endüstriyel uygulaması olarak görülmektedir [1]. Sanayinin birçok alanında toz metalurjisi ile üretilmiş parçaların kullanımı ve pazar payları, yıllar içinde artan bir ivme ile yükselerek günümüz koşullarına ulaşmıştır.

Bakır ve bakır alaşım tozları, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, iyi korozyon dayanımı, iyi ham mukavemet ve kolay şekillendirilebilir özellik göstermeleri nedeniyle uzun yıllardır endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [2]. Bakır tozlarının ilk temel toz metalurjisi uygulaması, %70 oranında granüle bakır içeren kendinden yağlamalı yataklar olduğu tahmin edilmektedir. Elektrolitik bakır tozları yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olduğundan elektrik ve elektronik endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır tozları, nikel ve gümüş tozlarına göre daha ucuzdur ve nikel, çinko, kalay ve diğer elementlerle alaşımlandırılarak fren sistemleri, ev gereçleri, yapısal parçalar, iletken ve kıvılcımsız zemin kaplamalar, spreycaplamalar, iletken boya ve plastikler, bağlayıcılar, çeşitli madeni eşyalar, metalik baskı mürekkepleri, sürtünme, ofis, ordu ve denizcilik malzemeleri gibi çok farklı uygulamalarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [3, 4].

Bakırın çinko ile alaşımlarına bakıldığında ise birbirleriyle her oranda birleşerek alaşım yaptıkları görülür. Ancak % 54’den daha yüksek oranlarda bakır içeren pirinç alaşımları endüstriyel anlamda demir dışı mühendislik alaşımlarının en önemli gruplarından birini oluşturmaktadırlar [2]. Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan Cu-Zn alaşım tozlarında yüzde Cu/Zn oranları sırasıyla, 90/10, 80/20 ve 70/30 olarak verilmektedir [5].

Mühendislikte kullanılan hemen her malzeme toz haline getirilebilir, fakat belirli bir malzemeyi toz haline getirmek için seçilen yöntem; maliyet, gerçekleşen reaksiyonlar ve istenen özellikler gibi faktörlere bağlıdır. Toz üretimini esas olarak mekanik, fizikokimyasal, kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere dört ana grupta toplamak mümkündür. Endüstriyel uygulamalarda başta sıvı atomizasyon olmak üzere atomizasyon teknikleri, üretim miktarları açısından kullanılan en yaygın toz üretim yöntemleridir [1].

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 safiyete, düşük oksijen içeriğine ve iyi ham mukavemete sahip toz üretimine olanak vermesi elektrokimyasal yöntemin diğer toz üretim yöntemlerine göre avantajlarıdır. Bundan başka elektrolitik yöntem, üretilen nihai alaşımların bileşiminin geniş bir aralıkta olmasına izin vermektedir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemiz teknolojisinin ve dolayısıyla pazarının ihtiyaçlarından olan bakır tozlarının sülfürik asit içeren kaplama çözeltilerinden ve bakır-çinko alaşım tozlarının pirofosfat esaslı elektrolitlerden elektrokimyasal olarak üretimidir.

Tez çalışmasının birinci adımında, elektrolitik bakır üretimi döner silindir katotlu elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen sistematik deneyler ile elektrolit bileşimi, elektrolit sıcaklığı, akım yoğunluğu ve katot devir hızının proses verilerine ve bakır tozunun mikro yapısına etkileri incelenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci adımında ise elektrolit bileşimi, elektrolit sıcaklığı, uygulama akım yoğunluğu ve çözelti karıştırma hızı gibi dört işlem parametresinin akım verimi, toz bileşimi ve toz morfolojisi üzerine etkileri, beş ayrı seviyede istatistiksel ve matematiksel tekniklerin toplamı olan yanıt yüzey analizi (Response Surface Methodology) deneysel tasarım metodu kullanılarak incelenmiştir. Bu yöntemin kullanılmasıyla gerçekleşen deneylerin sonunda alaşım bileşimini ve akım verimini deney şartlarına göre veren iki matematiksel bağıntı elde edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BAKIR VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Bakır kırmızımsı renkli, gümüşten sonra en iyi elektrik iletkenliğine ve gümüş ile altın arasında çok yüksek ısı iletkenliğine sahip, kullanım alanı çok geniş bir metaldir. Periyodik tabloda, 11.grup, 4. periyotta yer alır ve atom numarası 29 olan geçiş metalidir [2,6].

Bakır doğada az miktarda nabit, genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks halde bulunmaktadır [7]. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile bakır atomunun özellikleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de verilmektedir.

Tablo 2.1: Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri [6,8].

Simgesi	:	Cu
Ortalama atomik Kütle	:	63.546 g
Sertliği	:	Brinell: 874 MN m ⁻² Mohs: 3 Vickers: 369 MN m ⁻²
Yoğunluğu	:	8.94 g/cm ³
Ergime noktası	:	1084.6 °C
Kaynama noktası	:	2567 °C
Ergime ısısı	:	43kcal
Elektrik iletme Özelliği	:	%99.95
İletkenlik	:	Elektrik: 0.596 10 ⁶ /cm Ω Isı: 4.01 W/cm K
Isınma ısısı	:	0.38 J/g K
Buhar basıncı	:	0.0505Pa (1084.6°C)
Fiziki hali (20°C ,1atm)	:	Katı

Bakırın metal malzemeler arasındaki önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır. Bunlar; dünya’nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi, elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması ve endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar oluşturmastır [2].

Tablo 2.2: Bakır atomunun özellikleri [6,8].

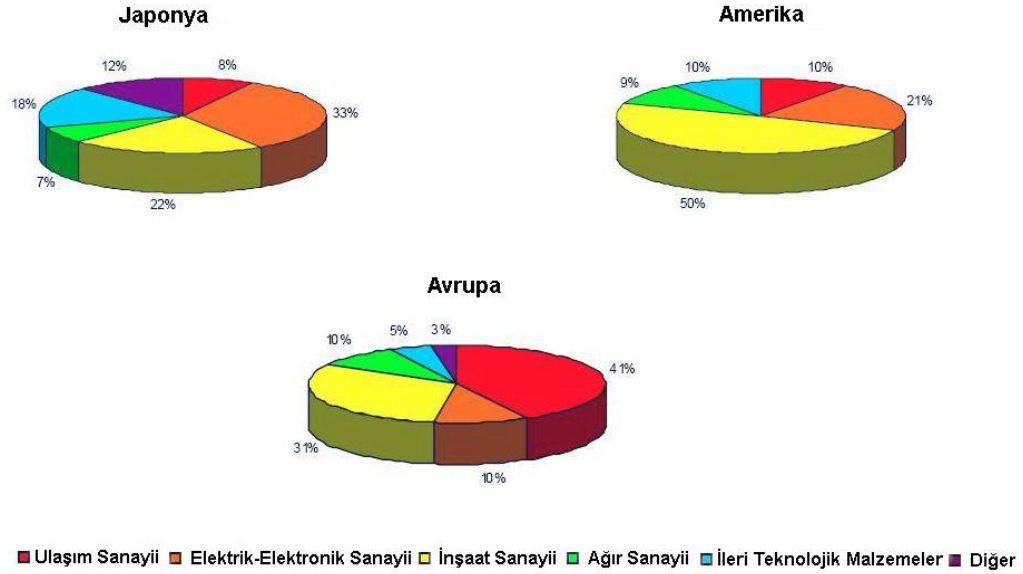
Atomik yarıçap	:	1.57Å
Atomik hacim	:	7.1cm ³ /mol
Kovalent yarıçap	:	1.17Å
Kristal yapısı	:	Yüzey merkezli kübik
İyonik yarıçap	:	0.73Å
İyonlaşma enerjisi	:	745.5 kJ/mol

Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Simyacılar tarafından Venüs aynası ile gösterilmiştir. Bakır ve bronz insanların ilk kullandıkları metal malzemelerdir. Bakır, tarih öncesi dönemde bulunmuştur ve yaklaşık M.Ö. 4000'den, hatta daha önceden başlayarak kullanıldığı düşünülmektedir. Bakırdan daha yüksek dayanımlı olan bakır-kalay bronzunun M.Ö. 2500 yıllarında üretilmesiyle, günlük kullanım araçlarında metal malzemelerin üstün tokluk özelliklerinden tam anlamıyla yararlanılmaya başlanmıştır [2,9]. Bakır-çinko alaşımı olan pirincin ise Roma imparatorluğundan önce kullanılmaya başlandığı tahmin edilmektedir [2]. Bakır, insanlar tarafından kullanılan ilk metal, çağlar boyunca kullanım açısından da demirden sonra ikinci metaldir. 15.000 yıl önce mısırlılar, bakırı renklendirici sırlarda kullanırken, Avrupa'da ilk bakır üretimi 6000 yıl önce bıçak ve mızrak üretimi ile başlamıştır [10].

Günümüzde dünyanın pek çok yerinde çıkarılsa da, dünyada bakır rezervlerinin yoğun olduğu en büyük cevher kuşağı Amerika'nın batısı boyunca Şili'den geçerek Peru, Meksika'dan sonra, Arizona, New Mexico, Nevada, Utah (ABD) ve Kanada'yı içine alan jeolojik bir zondur. Türkiye'nin dünya üretimindeki payı ise, % 0.40'ın altındadır [2,7].

Bakır; tel, levha, granüle, çubuk, köşeli veya silindirik başta olmak üzere tabi tutulacağı işleme göre çeşitli şekillerde döküm, dövme veya toz metalurjisi teknikleri ile ticari olarak üretilmektedir [11,12]. Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği bakırı, elektrik santralleri ve iletken malzemelerin vazgeçilmez malzemesi haline getirmiştir. Bilişim, elektronik başta olmak üzere enerjiye bağlı endüstrinin birçok kolu yüksek kalitede

bakır üretimine bağlı olarak artan bir ivmeyle gelişmektedir. Bu özelliklerinin yanında dış etkenlere karşı davranışı nedeniyle bakır, asil metallere yakın olan yarı soy bir metaldir. Yüksek çekme ve kırılma dayanımına sahip olduğundan kolaylıkla şekillendirilerek tel ve levha halinde kullanılabilir [12]. Bakır, üstün fiziksel ve kimyasal özelliğinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Temel kullanım alanlarına göre bakır tüketiminin 2003 yılına ait dağılımı Şekil 2.1’de verilmektedir.

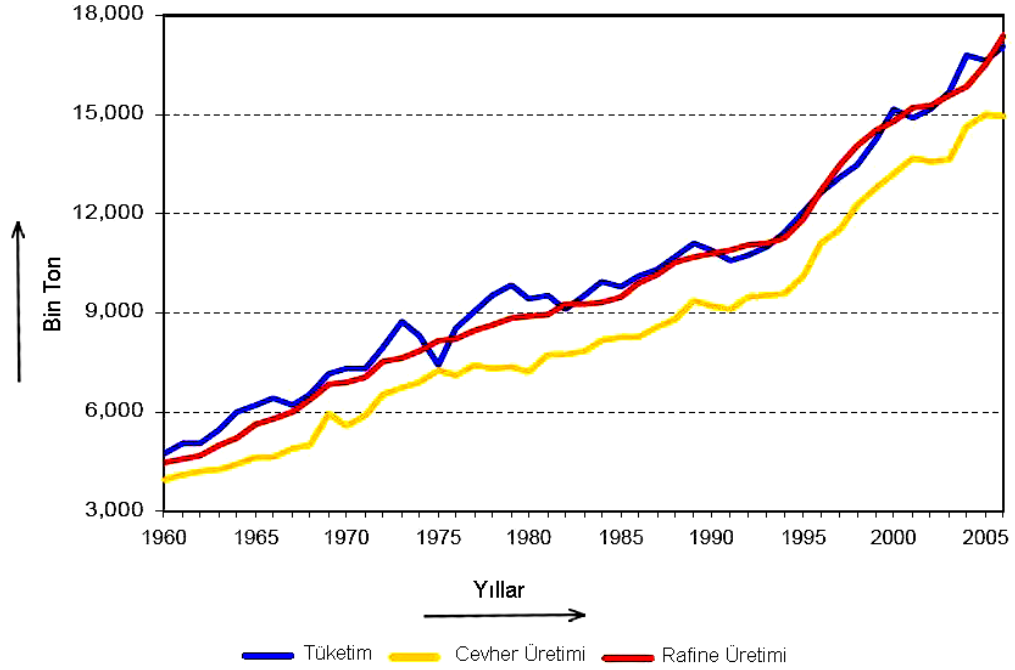


Şekil 2.1: Temel kullanım alanlarına göre bakır tüketiminin dağılımı [13].

Ticari bakır ürünleri; tüvanan cevher, konsantre bakır cevheri, blister bakır, katot bakır ve rafine bakırdır [7]. 1960 – 2005 yılları arasında dünya rafine bakır ve bakır cevheri üretimleri ile tüketimleri Şekil 2.2’de verilmektedir. Dünya rafine bakır üretimi, 2007 yılında 18,016 bin ton ve bakır cevheri üretimi 15,541 bin ton iken, tüketimi 17,722 bin ton olmuştur [13].

2006 yılında ABD’de, alaşımlandırılmamış bakır ürünlerinin (rafine bakır, bakır döküm ve toz bakır) toplam üretimi 45,500 ton seviyelerindedir. Bu ürünlerin 134 tonunu bakır tozları oluşturmaktadır. Bununla birlikte alaşımlandırılmış bakır ürünlerinden pirinç ve bronz ingotların toplam üretimi 128,000 ton, pirinç hadde ve çubuk tel üretimi 880,000 ton, pirinç ve bronz döküm ürünlerinin üretimi 43,100 ton seviyelerindedir. Yine aynı yıllarda, pirinç tozu üretimi 68 ton seviyelerine ulaşmıştır [14]. Türkiye’de ise bakır

cevheri ve rafine bakır üretimi 2006 yılında, sırasıyla, 46 bin ton ve 105 bin ton seviyelerine ulaşmaktadır [13].

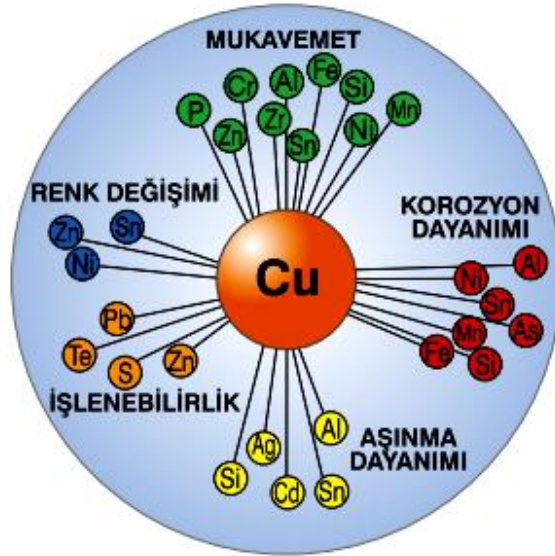


Şekil 2.2: 1960 -2005 yılları arasında dünya rafine bakır ve bakır cevheri üretim – tüketim miktarları [13].

2.2. BAKIR ALAŞIMLARI

Bakırın en yaygın kullanım alanlarından biride diğer metaller ile yaptığı pirinç, bronz vb. alaşımlarıdır. Saf bakıra alüminyum, berilyum, kadmiyum, krom, kobalt, demir, kurşun, mangan, nikel, oksijen, fosfor, silisyum, gümüş, kükürt, tellür, kalay, çinko ve zirkonyum gibi elementler ya tek başlarına ya da kombinasyonları şeklinde ilave edilebilmektedirler [2].

Bu alaşım elementlerinin saf bakıra ilavesinin temel amacı elektrik ve ısı iletkenliği ile korozyon dayanımını çok fazla düşürmeden mekanik özellikleri arttırmaktır [11]. Ayrıca bu gibi elementlerin ilavesi erimde kalıplama kolaylıkları sağlar ve özellikle de tuzlu ortamlarda, aşındırmaya karşı dayanımı arttırmaktadır. Alaşım elementlerinin saf bakıra olan etkilerinin şematik gösterimi Şekil 2.3’ de verilmektedir [2,10].



Şekil 2.3: Alaşım elementlerinin etkileri [2].

Bakır ve bakır alaşımları, yüksek ısı ve elektriksel iletkenliği, yüksek korozyon dayanımı, iyi görünüşü, sünekliliği, şekillendirme kolaylığı ve zehirsiz olması gibi özellikleri birleştirilerek endüstrinin hemen her alanında kullanılan önemli mühendislik malzemeleridir [12].

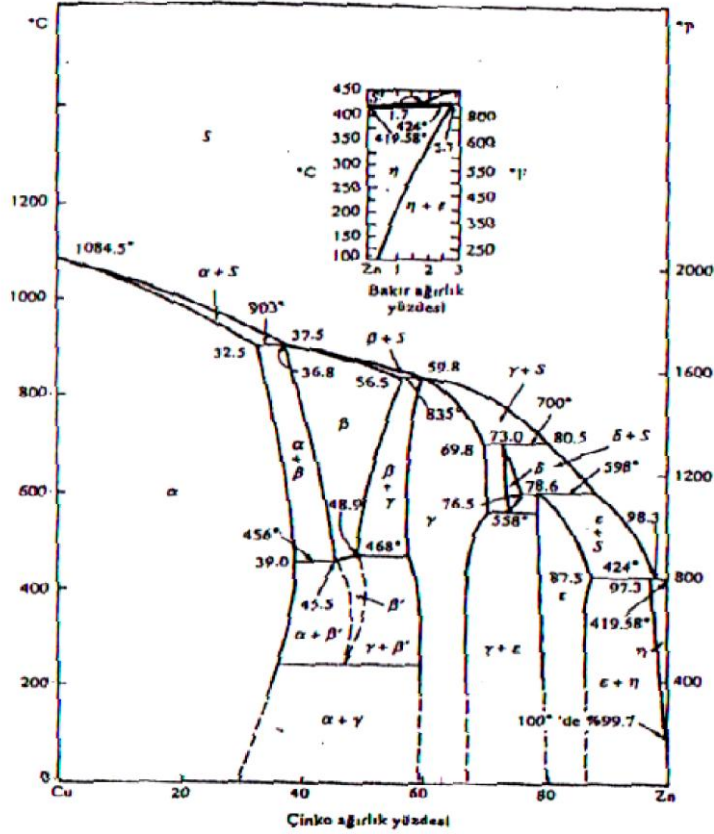
2.2.1. Bakır-çinko (Pirinç) alaşımları

Bakır çinko ile her oranda alaşım yapabilmektedir. Ancak yaklaşık % 45 'e kadar çinko içeren pirinç alaşımları endüstriyel anlamda demir dışı mühendislik alaşımlarının en önemli gruplarından birini oluşturmaktadırlar (Şekil 2.4). Artan çinko miktarına bağlı olarak alaşımın rengi kırmızıdan sarıya doğru değişmektedir. Bununla birlikte, endüstriyel pirinçlere bakır ve çinkonun yanı sıra mekanik özelliklerini ve korozyon dayanımını arttırmak için diğer alaşım elementleri de ilave edilebilmektedir [2,10].

Pirinçlerin en önemli özellikleri, atmosferik korozyona dirençli olması, sıcak ve soğuk olarak şekillendirilebilmesi, derin çekme, sıcak dövme ve preslenmeye uygunluğu ile kolay lehimlenme özelliğine sahip olmalarıdır. Bu özelliklerinin yanı sıra pirinçlerin, üstün işleme ve çekici renk özelliği, iyi ısı ve elektrik iletkenliği, iyi mukavemet ve iyi korozyon dayanımı, aşınma dayanımı, tekrar kullanılabilirliği, 200°C altında özelliklerinde azalma gözlenmemesi, kolay kaynak olma ve dövülebilirliği, kıvılcım çıkarmaması, uygun maliyette değişik şekil ve ebatlarda temin kolaylığı gibi özellikleri

mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bakır alaşımı olmasının nedenleridir [2].

Bakır, ~ %35 çinkoya kadar çinko ile YMK yapıda olan α -katı çözeltisi yapar. Çinko miktarı yaklaşık %40'a ulaştığında ise α ve β fazları olan iki fazlı alaşımlar meydana gelmektedir.



Şekil 2.4: Cu-Zn faz diyagramı [10].

Katı çözelti, bakır ve çinko atomlarının iyon yarıçapları birbirine yakın olduğundan, yer alan katı çözeltisi oluşturarak ve kafeste bakırın yerine çinko geçebilmektedir [9]. Çinko içeriği %50'nin üzerine çıkarıldığında ise yapıda γ fazı oluşur. Bu fazın oluşumu alaşımı kırılganlaştırdığından, bu fazı içeren alaşımlar mühendislik uygulamaları için uygun değildir. α fazı oda sıcaklığında oldukça yumuşak ve kırılgandır. Bu nedenle tamamen α fazından oluşan pirinçler çok iyi soğuk işlem alaşımlarıdır. Ancak, kırılganlık durumunda sıcak işlem uygulanabilir. β fazının varlığı pirinci sertleştirir ve soğuk işlem için düşük kapasitelidir. Bu nedenle, özellikle yaklaşık %60'a kadar bakır içeren $\alpha+\beta$

pirinçleri dövme ekstrüzyon gibi sıcak işlem yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilmektedirler [10].

α pirinci: % 61'den fazla bakır içeren ve yalnız α katı eriyik kristallerini içeren yumuşak alaşımlardır. Bileşiminde max % 39 Zn vardır. Döküm veya plastik şekil verme sonucu oluşan artık gerilmelerden doğan mevsim kırılabilirliği, α pirinçlerinde sıkça görülür. Bu gruptaki pirinçlerde karşılaşılan diğer bir problem ise çinkosuzlaşma özelliğidir [9]. Ancak % 5 ile 20 arasında çinko içeren pirinçlerin korozyon direnci daha iyi olup, çinkosuzlaşma ve gerilmeli korozyona karşı daha dayanıklı alaşımlardır [2]. Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan düşük çinkolu pirinçler, ticari bronz (% 95 Cu - % 5 Zn), kızıl pirinç (% 90 Cu - % 10 Zn / % 85 Cu - %15 Zn) ve düşük pirinç (% 80 Cu - % 20 Zn) dir. % 95 Cu - % 5 Zn (ticari bronz) alaşımı bakırdan daha yüksek dayanıma sahiptir. Jetonlar, madalyalar, madeni para, amblem, elektrik düğmeleri ve yüksek parlaklıkta altın kaplamaların yapımında kullanılmaktadır. Kızıl pirinç (% 90 Cu - % 10 Zn), iyi soğuk ve sıcak deformasyon özelliğine sahip olan bir alaşımdır. Kostüm, mücevherat, şekillendirme, dövme malzemesi ve vida yapımı gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Kızıl pirinç (%85 Cu - %15 Zn), elektrik iletim parçalarında, vida yuvalarında, soketlerde, pullarda, kondansatörlerde, ısı değiştirici tüplerde, radyatör peteklerinde ve benzeri birçok alanda kullanılmaktadır. Düşük pirinç (%80 Cu - %20 Zn), güzel görünümlü metal işleri, madalyalar, termostat kapları, enstrümanlar, şekillendirilebilir parçalar ve derin çekme parçalarında kullanılmaktadır. %70 Cu - %30 Zn içeren pirinç alaşımları üstün işleme özelliğinden dolayı kovan pirinci olarak da bilinmektedir [2]. Bu bileşime sahip pirinç alaşımının üretiminde yüksek saflıkta bakır ve çinko kullanımına ihtiyaç duyulduğundan oldukça pahalı bir alaşımdır. Yüksek sıcaklıklarda tane büyümesi hızlı ve tavlama sıcaklıklarına karşı hassas olduğundan soğuk haddeleme sonrasında tane yapısının iyileştirilmesi ve mukavemetinin artırılması için 600°C civarında tavlama işlemi uygulanmalıdır. α pirinçlerine, az miktarlarda Sn, Pb, Al gibi elementler ilave edilerek alaşımın mekanik özellikleri ve korozyon direnci artırılabilir [10]. %63 Cu - %37 Zn içeren alaşımlar standart bir pirinç türü olup soğuk presleme uygulamalarında kullanılırlar. Soğuk işlemten sonra tavlama uygulandığında, 70/30 pirincine benzer kristal yapı gözlenmesine rağmen daha ekonomiktir [2].

$\alpha + \beta$ pirinci: % 61'den az bakır içeren pirinç alaşımlarıdır. $\alpha + \beta$ pirinçleri Sert döküm alaşımlarıdır. İlk oluşan faz β dir. Ancak sıcaklık düştükçe 454 °C 'de β' dönüşümü gözlenmektedir. Bu yapıdaki alaşımlar yaklaşık % 38–48 arası çinko içermektedirler. β' fazı α fazından daha sert ve gevrek olduğundan β' fazının varlığı pirinci sertleştirir ve soğuk işlemle şekillendirilmesini zorlaştırmaktadır. Oda sıcaklığında ise yapıda $\alpha + \beta$ fazları bulunmaktadır. %60'dan fazla bakır içermeyen yapısında α ve β fazları içeren alaşımlar sıcak işlemlerle kolaylıkla şekillendirilebilmektedirler. Bu gruptaki en önemli alaşımlar %60 Cu - %40 Zn içeren sarı pirinç veya Muntz metali olarak ta bilinen pirinç alaşımlarıdır. Bu alaşımlar sıcak işlemlerle kolaylıkla şekillendirilebilmektedirler. Alaşım 750 °C ye ısıtıldığında α fazı tamamen β fazına absorblandığından, en uygun sıcak işlem sıcaklık aralığı 650–750°C dir. Ayrıca, %1.5–3.5 oranında kurşun ilavesi ile işlenebilme kabiliyeti arttırılmaktadır [2,10].

Pirincin mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla, bakıra çinko ile birlikte nikel, mangan, demir, kalay ya da silisyum elementleri katılabilir. Özel pirinç olarak adlandırılan bu alaşımlarda ilave edilen elementlerin toplam miktarı % 5'i geçmez. Bu elementler uzama özelliklerini değiştirmeden çekme mukavemetini arttırmaktadır. Birden çok element içeren ve bakır oranı % 56–79 olan bu tip alaşımlar yüksek mukavemete sahip pirinç alaşımlarıdır [2].

2.3. BAKIR VE PİRİNÇ TOZLARININ KULLANIM ALANLARI

Bakır ve bakır alaşım tozları uzun yıllardır endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. En iyi bilinen ve ilk temel uygulaması granüle bakırın %70 kadarının kullanıldığı kendinden yağlamalı yatak parçaları başta olmak üzere, elektrik jeneratörleri ve elektrik motorlarının üretimidir. Toz metalurjisi üretim teknikleri ile üretilen pirinç, bronz ve diğer bakır alaşımları döküm ve dövülmüş benzer parçaların fiziksel veya mekaniksel özelliklerine sahip olduğundan, bakır-demir tozu bileşenlerinde, mekanik özellikleri artırma ve sinterleme süresinde boyutsal değişimin kontrolü için kullanılmaktadır [3,15]. Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan Cu-Zn alaşım tozlarında yüzde Cu/Zn oranları sırasıyla, 90/10, 80/20 ve 70/30 olarak verilmektedir [5]. Elektrolitik bakır tozu üretimi için ilk yöntem Fransa'da geliştirilmiş ve 70 yıldan beri

ticari anlamda üretilebilmektedir. Günümüzde elektrolitik bakır tozları yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olduğundan elektrik ve elektronik endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Toz metalurjisi yöntemleri ile üretilen bakır ve bakır-çinko alaşım tozlarının kullanım alanları aşağıda maddeler halinde verilmiştir [4].

- Kendinden yağlamalı yatak parçalarında (Cu tozu)
- Zımpara taşında bağlayıcı olarak ve soğuk bağlayıcılarda (Cu ve Cu-Zn tozu)
- Tarımda mantar öldürücü ve toprağın iyileştirilmesi amaçlı(Cu tozu)
- Ordu donanım malzemelerinde (Cu ve Cu-Zn tozu)
- Otomobil ve uçak endüstrisinde fren sistemlerinde (Cu tozu),
- Yapı malzemelerinde iletken ve kıvılcımsız zemin kaplamalarda, dekoratif amaçlı plastikler(Cu ve Cu-Zn tozu), boru bağlantı parçalarında(Cu)
- Katalizör olarak kimya endüstrisinde(Cu tozu)
- Kaplama malzemesi olarak, çürümeyi önleyici boyalarda (Cu tozu),iletken boya ve plastiklerde, vernik ve cilalarda, Galvanoteknikte (galvanoplasti), Spray kaplamalarda (Cu ve Cu-Zn tozu) ve yüksek vakumda buharlaştırma ile metal kaplamacılığında
- Görünümüne göre para, madalya, madalyon ve ziynet eşyası yapımında, Metalik baskı mürekkeplerinde (Cu ve Cu-Zn tozu) ve Ofis malzemelerinde (Cu-Zn tozu)
- Elektrik ve elektronik uygulamalarında, yazıcı devre elemanları, ısı dağıtıcıları, elektrik temas elemanları ve telefon parçalarında(Cu ve Cu-Zn tozu)
- Bilgisayar hız elemanlarında ve yazılı devre elemanlarında (Cu ve Cu-Zn tozu)
- Bağlanma amacıyla kaynak tozu (Cu ve Cu-Zn tozu), direnç kaynak elektrotlarında (Cu tozu), lehimleme uygulamalarında (Cu ve Cu-Zn tozu)
- Plastik dolgu metali ve bakır yağlayıcı olarak (Cu tozu)
- Metal-plastik dekoratif ürünlerde (Cu-Zn tozu)
- Elektriksel deşarj ve elektrokimyasal işlemlerde (Cu tozu)

2.4. METAL VE ALAŞIM TOZU ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Toz metalurjisi (TM); çeşitli üretim süreçlerini kullanarak farklı boyut, şekil ve paketlenme özelliğine sahip metal ve alaşım tozlarını dayanımlı, hassas ve yüksek performanslı parçalara dönüştüren modern bir üretim yöntemidir. Toz Metalurjisi, tozların üretimi, karakterize edilmesi ve kullanışlı parçalara dönüştürülmesi çalışmalarını içerir [16]. Genel olarak toz üretiminde istenilen şey işlemin ucuz olması ve tozların istenilen fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlamasıdır. Toz metalurjisi, çok eskilerden beri bilinen ve uygulanan bir yöntem olmasına rağmen uygulama açısından yeni sayılabilecek bir üretim tekniğidir [17,18]. Tarihe baktığımızda tozlardan metal parçaların elde edilmesi İnkalar tarafından mücevher üretimine uygulanmış, mısırlılar ise milattan önce 3000’li yıllarda demir tozlarını kullanmışlardır. Diğer bir tarihsel örnek ise Hindistan’daki 6,5 tonluk Delhi sütunudur, milattan sonra 375 ile 414 yılları arasında indirgenmiş demir tozlarından yapılmıştır. 1800’lü yıllarda tozlar, platinden laboratuvar gereçleri yapımında kullanılmışlardır. Yaklaşık aynı tarihlerde madeni paralar preslenme ve sinterleme ile bakır, gümüş ve kurşun tozlarından üretilmiştir [1]. Tozların ilk önemli kullanımı 1920 yılında tungsten-karbür kesici takımlarının üretimi şeklinde gerçekleştirilmiştir [19]. Tozların kullanımında en önemli dönüm noktalarından biri ise, Edison için, tungsten tozları kullanarak dayanıklı lamba flamanı geliştiren Coolidge’e atfedilmektedir. Hemen ardından 1930’lu yıllarda sert metaller (WC-Co), gözenekli yataklar ve elektrik temas elemanları geliştirilmiştir. 1940’lı yıllara kadar toz teknikleri yeni sert malzemeler, izolatörler, çelik üretim refrakterleri, demir içeren yapısal alaşımlar ve refrakter metallerin üretimini içermişlerdir. İlk uygulamaların çoğunda toz, malzeme türünü genişletmek için kullanılmıştır. Günümüzde ise toz halinde veya sinterlenmiş ürünler hemen her mühendislik sisteminde kullanılmaktadır. Önceleri, toz esaslı parçalar sadece ucuzluk sebebi ile tercih edilirken, günümüzde tercih sebebi kalite, homojenlik, özellikler ve üretilebilirlik gibi hususları da içermektedir [1]. Kalite dağılımının homojen olması, içeriğinin kontrol edilebilir olması, ergime sıcaklığı ve özgül kütlesi farkları yüksek olan malzemelerin de homojen kompozit yapıda üretilebilmeleri, düşük üretim maliyeti ve yüksek performans gibi faktörler nedeni ile toz metalurjisi son yıllarda çok farklı alanlarda büyüme şansı bulmaktadır [1,18].

Metal ve alaşım tozlarının fiziksel, kimyasal ve teknolojik özellikleri toz üretim yöntemine bağlıdır. Mühendislikte kullanılan hemen her malzeme toz haline getirilebilir, bir malzemeyi toz haline getirmek için seçilen yöntem; maliyet, tepkimeler ve istenen özellikler gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Toz üretim yöntemi üretilen tozun boyutu, şekli, saflığı, mikro yapısı, maliyeti ve diğer özelliklerini belirler [1,16].Toz üretim yöntemleri temel olarak;

1. Mekanik üretim yöntemleri
2. Kimyasal üretim yöntemleri
3. Atomizasyon yöntemleri
4. Buharlaştırma yöntemleri
5. Elektrokimyasal üretim yöntemi

şeklinde sınıflandırılabilirler. Bu yöntemlerin içinde toz üretiminde genel olarak, mekanik öğütme, kimyasal tepkime, elektrolitik biriktirme, sıvı atomizasyonu ve buhar yoğuşturma teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin yanı sıra özel malzemeler (nano-ölçekli tozlar gibi) için özel üretim yöntemleri de mevcuttur [1,16]. Bir toz üretim yönteminin diğerlerine göre seçilmesi, yöntemin anlaşılmasına, ekonomikliğine elde edilen tozların özelliklerine ve bu özelliklerin kullanım yeri ihtiyaçlarını ne ölçüde karşılayabildiğine bağlıdır [1].

2.4.1. Mekanik Üretim Yöntemleri

Darbe, aşındırarak öğütme ve mekanik alaşımlama, kesme (talaşlı imalat) ve basma olmak üzere dört temel mekanik öğütme yöntemi bulunmaktadır. Bu öğütme mekanizmaları, mekanik toz üretim yöntemlerinde birlikte oluşmaktadır. Mekanik yöntemlerle üretilen tozlar düzensiz şekle sahiptirler. Öğütme sistemin verimi düşük olup (%1-3 arasında), gevrek malzemeler daha kolay öğütüldüklerinden malzemeleri gevrekleştirilmiş olarak öğütmek gerekmektedir [1].

Mekanik alaşımlama yöntemi, kuru ve katı haldeki tozların birbirlerine periyodik olarak kaynaklanmasını ve tekrar bu kaynakların kırılmasını sağlayarak daha ince ve homojen bir mikro yapıya sahip yüksek dayanımlı kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılır [20]. Bu teknik, enerji açasından verimli olmamakla birlikte, ürün özel bir kompozit olabilmektedir. Belirli şartlar altında; yarı kararlı, tane boyutu 100 nm altında

veya amorf tozlar mekanik alaşımlama ile elde edilebilmektedir. Diğer mekanik toz üretim yöntemlerinde olduğu gibi mekanik alaşımlamada da kirlilik önemli bir problemidir [1].

2.4.2. Kimyasal Üretim Yöntemleri

Kimyasal üretim yöntemleri metal oksit, karbonatlar, nitratlar veya halojenli bileşiklerin bir gaz veya katı (karbon veya yüksek oranda reaktif metal) yardımıyla indirgemesi ile metal tozlarının üretilmesine dayanır [17,21]. Kimyasal yöntemler ile tozun parçacık boyutu ve şekli tepkime değişkenlerinin kontrolü ile ayarlanarak, malzemelerin çoğu toz şeklinde üretilmektedir. Kimyasal sentezlemenin, tozların katı, sıvı veya buhar fazı reaksiyonlarıyla oluşturulmasına bağlı olarak birçok farklı yöntemi vardır [1].

Katının Gazla Bozunması; Metal tozu üretmenin klasik bir şekli, oksit indirgemesidir. İşlem saflaştırılmış oksit ile başlar. Metal oksitler indirgeyiciler (hidrojen, CO, amonyak gazı gibi) ile karıştırılır ve ısıtılır. Açığa çıkan CO gibi gazları içeren reaksiyonlar ile oksit indirgenir [17]. **Isıl bozunma;** Toz parçacıkları buhar bozunması ve yoğunlaştırmanın birlikte kullanılması ile üretilmektedir. En yaygın örnekleri demir karbonil $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve nikel karbonil $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dir. [1,17]. **Sıvıdan Çökeltme;** Nitrat, klorür veya sülfat gibi çözülmüş bileşiklerin kimyasal işleme tabi tutulmasıyla oluşan çökeltilerin öğütülerek toz haline getirilmesi işlemidir. Yaygın örnekleri %99,8 saflıkta bakır, nikel ve kobalt tozlarıdır. Kimyasal olarak çökeltilmiş tozlar $1\mu\text{m}$ civarındadır ve toz özellikleri işlem değişkenleri sayesinde ayarlanabilir. [1,17]. Elde edilen tozların, parçacık şekli düzensiz, kübik veya bazı durumlarda süngerimsi olduğundan, akış özellikleri zayıf ve paketlenme yoğunlukları düşüktür [1]. **Gazdan Çökeltme;** Gaza dayalı tepkimeler küçük tozların az kirlilik ile üretilmelerinde kullanılmaktadır. Vanadyum, Molibden, Niyobyum, Wolfram, Hafniyum, Titanyum, Gümüş, Kobalt, Nikel ve Zirkonyum gibi metallerin klorürleri, florürleri veya oksitleri gazdan çökeltme yöntemi için uygundur. [1].

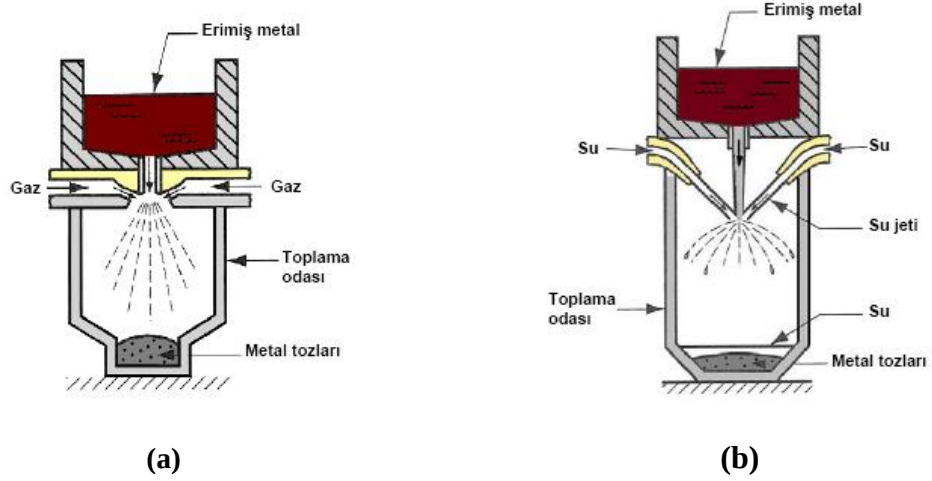
2.4.3. Atomizasyon Yöntemleri

Tüm atomizasyon teknikleri genel olarak enerjinin sıvı metali parçalama prensibine dayanmaktadır. Proses; eritme, atomizasyon (eriyik metal damlalarını daha küçük boyutlarda parçalamak) ve soğuma - katılaşma adımlarından oluşur [17].

Bu işlemlerden sonra çoğu zaman ürünün istenen özelliklere getirilmesi için yüzey oksitlerinin azaltılması, gazlardan uzaklaştırma ve toz boyutu dağılımı gibi ek işlemler yapılmaktadır [17]. Atomizasyon teknolojisindeki gelişmeler, diğer toz üretim yöntemlerine göre daha pahalıdır. Ancak atomizasyon yöntemi, yüksek üretim hızına sahip olması, ergimiş metal içeren alaşım yeteneği ve iyi işlem kontrolü ile farklı malzemelere uygulanabilirliğinden dolayı metal ve alaşım tozlarının üretiminde kullanılan en yaygın toz üretim yöntemidir. Dünya çapındaki kapasitesi, yılda 1.10^6 ton olarak hesaplanabilmektedir [1,11,17,21].

Atomize tozların en önemli özellikleri ortalama parçacık boyutu, parçacık boyut dağılımı veya elek analizi, parçacık şekli, kimyasal bileşimi ve mikro yapıyı kapsar. Daha sonra bu temel özellikler, üretilen tozların görünür yoğunluğu, akışkanlık, ham mukavemet, sıkıştırılabilirlik, sinterleme oranı, dövülebilirlik ve dayanıklılık özelliklerinin yanı sıra kullanım alanları ve tozlardan elde edilecek parçaların belirlenmesini sağlamaktadır [4].

Genelde atomizasyon toz üretim yöntemi ergitilebilen tüm malzemelere uygulanabilir olmasına rağmen, ticari anlamda demir, takım çelikleri, alaşımlı çelikler, bakır, pirinç, bronz, alüminyum, kalay, kurşun, çinko ve kadmiyum tozlarının üretilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [4,22]. Atomizasyon, alaşımı oluşturan tüm metallerin ergimiş durumda tamamen alaşımlandığı için, özellikle alaşımların toz halinde üretilmesinde oldukça geniş kullanım alanına sahip bir yöntemdir [22]. Atomizasyon yöntemi toz oluşturma prensibine göre, gaz atomizasyonu, sıvı/su atomizasyonu, savurmalı atomizasyon, plazma atomizasyonu ve vakum atomizasyonu olmak üzere farklı türlere sahiptir. Endüstriyel olarak yaygın kullanım alanına sahip gaz ve su atomizasyon yöntemlerinin şematik gösterimi Şekil 2.5 verilmektedir [23].



Şekil 2.5: Gaz (a) ve su (b) atomizasyon yönteminin şematik gösterimi [23].

2.4.4. Buharlaştırma Yöntemleri

Buharlaştırma teknikleri, buhar fazından homojen çekirdeklenme ile tozların oluşturulması esasına dayanır. Atmosfer basıncının %10'u civarında düşük basınçlı argon içinde malzeme buharlaştırılarak, malzemenin aşırı soğutulması sonucunda, küçük katı parçacıklar buhardan doğrudan çekirdeklenir ve bu parçacık dumanı soğuk bir altlık üzerinde toplanmaktadır. Bu tip yaklaşımlar özellikle nano-ölçekli tozların üretilmesinde oldukça geniş uygulama alanı bulmaktadır. Günümüzde 10nm (0,01 μ m) boyuta kadar çeşitli tozlar bu yöntemlerle üretilmektedir [1].

2.4.5. Elektrokimyasal Üretim Yöntemi

Elektroliz yöntemi ile üretilen tozlar, geleneksel TM yöntemlerine göre yüksek saflıkta ve mükemmel özelliklere sahip olmasına rağmen, elektrolitik toz ürünlerinin günümüzdeki kullanımı sınırlıdır [4]. Elektrolitik olarak üretilen tozlar, diğer TM 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 direncine ve saflığa sahip genel olarak dendritik partikül şeklinde metal ve alaşım tozları üretilmektedir [25,26].

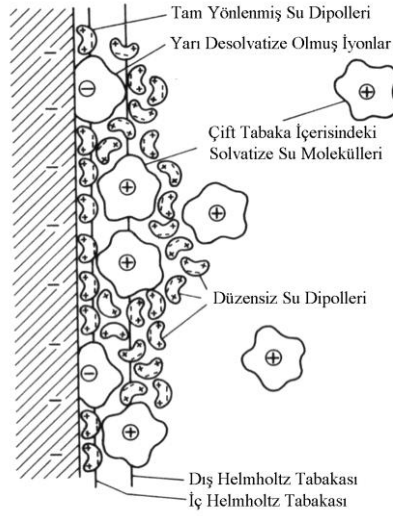
Elektroliz yöntemiyle toz metal veya alaşım üretiminin temel ilkelerini redüklenmesi hedeflenen metal iyonunun veya iyon kompleksinin katot yüzeyine ulaşması anlamına gelen madde transferi ve katot ürün formunu etkileyecek limit akım kavramları oluşturur. Her iki kavram ve bu kavramları etkileyen faktörler aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

2.4.5.1. Elektroliz Sisteminde Madde Transferi

Bir elektroliz sisteminde, proses hızını etkileyen en önemli adım, elektrolit/elektrot arayüzeyine ulaşan iyon miktarı ve bu iyonların gerçekleştirdikleri ara kademeler ve nihai olarak redüksiyondur. Elektrokimyasal proseslerde, dönüşen maddelerin çözelti içinden elektrotlara iletilmesi ve elektrotlarda oluşmaların da çözeltiye kolayca ulaşabilmesi gerekmektedir. Elektrot/elektrolit arayüzeyini mercek altına alırsak; kütle transferi olarak adlandırılan bu karşılıklı taşınım olaylarında başlıca üç olanak söz konusudur [27,28].

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

İyon konveksiyonu, homojen bir ortam içindeki küreciklerin, sürtünme kuvvetleri ile frenlenmiş hareketi olarak tanımlanabilir. İyon hareketliliği (λ_0), hemen hemen tüm iyonlar için 40–100 cm²/s V değerindedir (Bu değer 25°C sıcaklıkta H⁺ iyonları için 350, OH⁻ iyonları için 200 cm²/s V ile istisna oluştururlar). İyon hareketliliğinden yararlanarak migrasyon hızları hesaplanabilmektedir. Örneğin 18°C ve 3 V potansiyel farkı altındaki bir Ag⁺ iyonu 4 cm'lik elektrotlar arasındaki mesafeyi (interpolar gap) üç saatte kateder. Bunun pratikteki anlamı; çözeltideki iyon konsantrasyonunun düşük olduğu elektrolizlerde, migrasyon etkisinin de yok denecek kadar az olacağı ve migrasyonun teknik uygulamada şarj kütle transferini önemli ölçüde etkileyemeyeceğidir. Ancak, diyafram kullanılan hücrelerde difüzyon güçleşip konveksiyon önlendiğinde migrasyon sisteme hakim olur. Bu ise anolit ve katolit arasında hissedilir konsantrasyon gradyentlerinin oluşumuna yol açabilir [27,28] (Şekil 2.6).



Şekil 2.7: Çift tabaka yapısı [27].

2.4.5.2. Limit Akım Kavramı

Elektroliz akımı, birim zaman başına deşarj olan metal katyonlarının mol sayısı (N) ile belirlenir: $i = z F N$ (z : valans sayısı, F : Faraday sabiti). 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;

$$i = \frac{c_0 - c_i}{\delta_N} \quad (2.1)$$

orantısı ile ifade edilebilir [27-30].

Difüzyon tabakasının kalınlığı (δ_N) her ne kadar difüzyon katsayısına ve çözelti viskozitesine bağlı ise de onu 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 limit akım şöyle yazılabilir [27–30].

$$i_L = zFD \frac{c_0}{\delta_N} \quad (2.2)$$

Burada difüzyon katsayısı (D) değeri tüm sulu çözeltilerde geçerli olmak üzere 10^{-5} - 10^{-6} cm²/sn mertebesinde [27-30]. Aynı ifadenin;

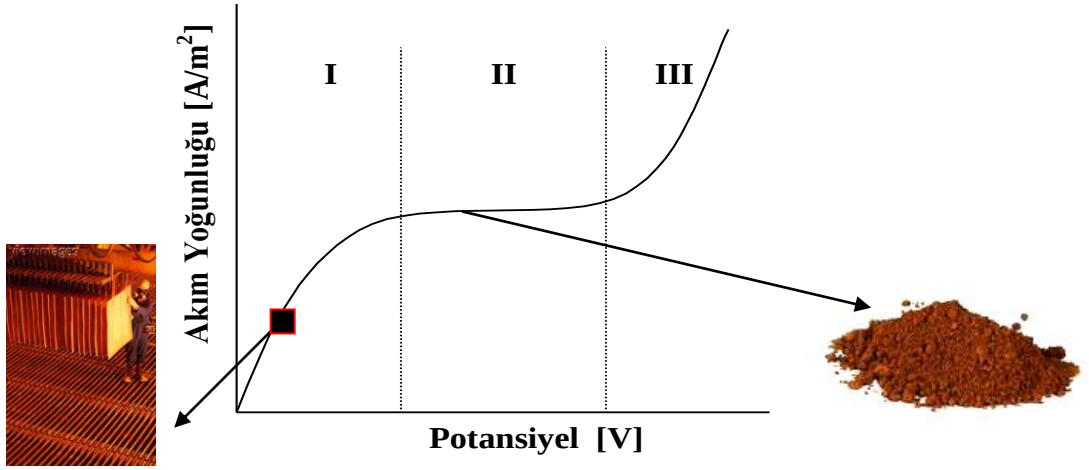
$$\frac{i_L}{zF} = D \frac{c_0}{\delta_N} \quad (2.3)$$

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. Limit akım yoğunluğu bir işletmenin minimal büyüklüğünü ve buna bağlı olarak da en düşük yatırım maliyetini belirler. [27,28]

- *Akım Yoğunluğu/Limit Akım ve Katodik Ürün Formu Arasındaki İlişki:*

Şekil 2.8’de polarizasyon eğrisi üzerindeki bölgelerde katot ürününün formu şematik olarak verilmiştir. 1 mol Cu²⁺/L ve 150–220 g/L H₂SO₄ içeren bir elektrolitten kompakt bakır elde etmek için uygulanması gereken akım değeri 220–270 A/m² aralığındadır. Bu değer çalışma şartlarındaki limit akım değerinin (780A/m²) yaklaşık 1/3’üne karşılık gelir. Düzgün bir katot yüzey eldesi için çalışma bölgesi Şekil 2.8’de siyah kutucuk ile şematik olarak gösterilmiştir. Uygulama akımı arttıkça daha hızlı gelişen redüksiyona bağlı olarak katodun kompakt yapısı bozulmaya başlar; katot ürünü önce yarı nodüler sonra nodüler (I Bölgesinden II Bölgesine yaklaştıkça) ve nihayetinde dendritik toz formunda katot yüzeyinden ayrılır. Şekil 2.8’de I. Bölgeden II. Bölgeye geçiş yani potansiyelin artmasına karşın akımın artmaması limit akım olarak tanımlanır [27].

Elektrolitik olarak toz metal üretiminde uygulama akımı, elektrolitin limit akım değerlerine yakın olmalıdır. Limit akım değerine gelindiğinde katot polarizasyonunun artmasına rağmen akım yoğunluğunda değişim olmaz, yani limit akım bir nokta değeri değil, (Şekil 2.8, II. Bölge) aksine, redüklenecek metal iyonunun denge potansiyeline ve elektrot malzemesinin hidrojen fazla voltajı değerine bağlı olarak büyüklüğü değişen bir platodur. II. Bölgenin başlangıcından itibaren katot ürünü toz formundadır. 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 (Şekil 2.8, III. Bölge) . Hidrojen deşarjı akım verimini olumsuz yönde etkiler. Şekil 2.8’de II. Bölgeden III. Bölgeye geçişte katot yüzeyindeki hakim reaksiyon hidrojen redüksiyonudur dolayısıyla bu bölgedeki elektrolizde akım verimi çok düşecektir. Düşen limit akım değerinin pratikteki anlamı Şekil 2.8’da görülen III. Bölgeye geçişin yani yan reaksiyonların başlamasının kolaylaşmasıdır ki; bu aynı zamanda hem akım verimini düşürecek hem de buna bağlı olarak spesifik enerji tüketimini yükseltecektir [27].



Şekil 2.8: Akım yoğunluğu-potansiyel ilişkisine bağlı katot ürün formu.

Artan akım yoğunluğuna rağmen yüksek akım veriminde çalışmak ancak bu amaca uygun olarak modifiye edilmiş sistemlerde mümkündür [27].

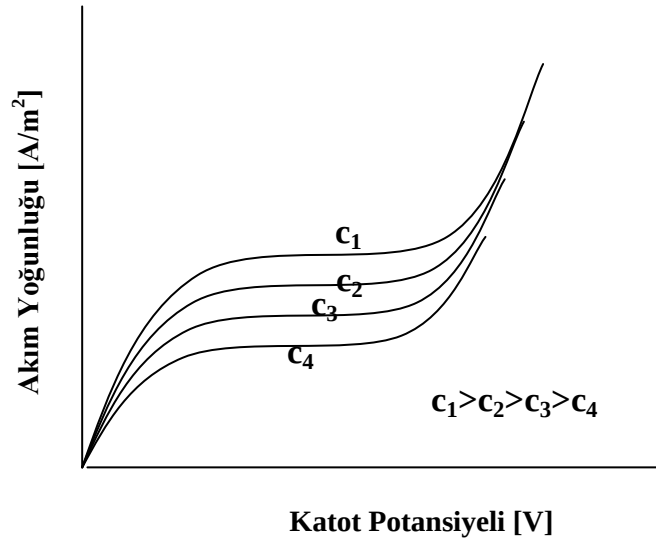
Limit akımın hesaplanabilmesinde ortalama iyon konsantrasyonu, difüzyon katsayısı ve difüzyon tabakası kalınlığı en önemli faktörlerdir. Bu faktörler aşağıda özetlenmiştir.

- *İyon Konsantrasyonunun Limit Akıma Etkisi:*

Şekil 2.9’da şematik olarak görüldüğü gibi limit akım; elektrolitteki metal iyon konsantrasyonuna bağlı olarak azalmaktadır. Konsantrasyona bağlı olarak değişen limit akım değerleri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3: Bakır iyon konsantrasyonuna bağlı difüzyon limit akım değerlerinin değişimi (120 g/L serbest H₂SO₄ içeren elektrolit) [27,28]

$C_{Cu^{2+}}(g/l)$	8	4	2	1	0.5	0.15
$i_L (A/m^2)$	180	85	40	22	15	<10



Şekil 2.9: Akım yoğunluğu - potansiyel ilişkisinin iyon konsantrasyonu ile değişimi [27,28].

- *Difüzyon Katsayısının Limit Akıma Etkisi:*

Difüzyon katsayısı elektrolit içindeki sayısız parametrelerden etkilendiği için onu bir formül ile tanımlayabilmek oldukça zordur.

$$D = \frac{K_B T}{\eta q} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'den difüzyon katsayısının sıcaklıktan, sıcaklıkla değişen 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 iyon çapının (q) etkisi tanımlanamaz. Bundan dolayı D katsayısını elektrokimyasal olarak ölçmek gerekir. Difüzyon katsayısı (D) arttıkça, limit akım değeri artar [27–29].

- *Difüzyon Tabakası Kalınlığının Limit Akım Yoğunluğuna Etkisi:*

Difüzyon limit akımı difüzyon tabakası ile belirlenir. Difüzyon tabakasının inceltilmesi ile limit akım değeri yükselir. Nernst tabakasının mümkün en küçük değeri alabilmesi elektrot/elektrolit arasında bağıl bir hareketle mümkün olur [27,28]. Elektrot/elektrolit arasında farklı şekillerde bir hareket oluşturulmasıyla difüzyon tabakası kalınlığının değişimi Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: Difüzyon tabakasına bağlı değişen limit akım değerleri [27–29].

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 ($v = 25\text{cm/s}$)	0,1	30
Türbülanslı akış	0,0008	365
Döner silindir katot (180 dak ⁻¹)	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 μm , 0,1 l/dak)	0,1	27,6
Frit ile gaz çıkaran elektrot (65 μm , 17 l/dak)	0,02	132
Ultrasonik hücreler (7 W/cm ²)	0,006	500

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'deki örneklerde görüldüğü gibi elektrot/elektrolit arasındaki hareket ne kadar

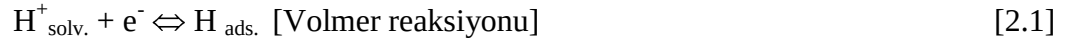
etkinse, difüzyon tabakası kalınlığı o oranda incelir ve difüzyon limit akım değeri büyür. Ancak difüzyon tabaka kalınlığı hiç bir zaman elektroliz akımının şiddetine bağlı değildir [27 – 29].

2.4.5.3. Hidrojen Deşarjı ve Tafel Bağıntısı

Elektrolit içerisinde her zaman var olan hidrojen iyonu ve eğer varsa redüklenmesi istenen metal iyonundan daha elektronegatif metal iyonları, limit akıma ulaşıldığında katotta redüklenmeye başlayacaktır. Örneğin hidrojen iyonunun redüklenerek gaz formuna geçişi aşağıda verilen reaksiyon sırasına göre gerçekleşir [27,28].

1. Hidrojen iyonunun elektrokimyasal çift tabakaya transferi

2. Hidrojen iyonunun aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşumu



3. Adsorblanmış iki H atomunun H₂ molekülüne adsorbsiyonu



4. Adsorblanmış hidrojen molekülünün desorbsiyonu



Her ne kadar hız belirleyici adım Volmer reaksiyonu olsa da, katotta hidrojen gazı çıkışını belirleyen parametreler; akım yoğunluğu, elektrolit bileşimi, elektrolit pH değeri, sıcaklık gibi elektroliz parametreleri ve elektrot yüzeyi, elektrot malzemesi gibi dizayn parametreleridir. Katodik akım yoğunluğuyla hidrojen fazla voltajı arasındaki ilişkiyi Tafel bağıntısı vermektedir [27,28].

$$|\eta| = a + b \log |i| \quad (2.5)$$

2.5. TOZ KARAKTERİZASYONU

Toz metalurjisinde partikül tozun bölünemeyen en küçük birimi olarak tanımlanır [1]. TM teknikleri ile üretilen tozların preslenme (sıkıştırılması) ve sinterlenme işlemleri ile yoğunlaştırılması sırasında gösterdikleri davranışların anlaşılması ve geliştirilebilmesi için tozların sahip olduğu özelliklerin belirlenmesi ve bu özelliklerin ürün performansını nasıl etkilediğinin iyi anlaşılması önemlidir. Partikül şekli ve iç yapısı (mikro yapı), partikül boyutu ve dağılımı, yüzey alanı, parçacıklar arası sürtünme, akış hızı, kimyasal bileşim, homojenlik ve kirlilik önemli toz özelliklerini belirlemede önemli parametrelerdir [1,4,17].

Belirtilen toz özellikleri, tozun üretimi sırasındaki işlem parametrelerine bağlıdır ve uygulama alanına bağlı olarak bu özelliklerden gerekli olanlar ölçülerek tozun amaca uygun olup olmadığı tespit edilir [1]. Üretilen tozların şekli, partikül boyut dağılımı ve yüzey alanı metal ve seramik mühendislik tozlarının geometrik özellikleridir. Tozun sahip olduğu bu özellikler, tozların ham yoğunluğuna, sıkıştırma işlemi sırasında gösterdikleri akış davranışlarına, sıkıştırılabilirliğine, sinterleme ve sonrasındaki işlem davranışlarına (ham mukavemet) doğrudan etki etmektedir [16,17].

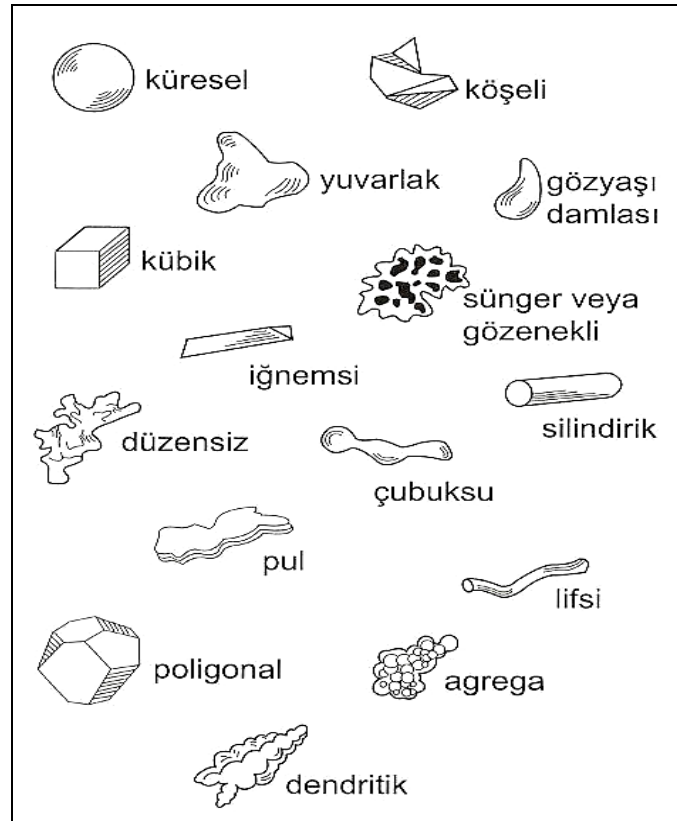
2.5.1. Partikül Boyutu ve Dağılımı

Partikül boyutu toz metalurjisinin en önemli özelliklerinden birisidir. Partiküllerin çoğu yüzey enerjilerine bağlı bir çekim kuvvetine sahiptir ve yüzey neminden kaynaklanan kılcal kuvvetler ile birbirine yapışma (topaklanma) eğilimi göstermektedirler. Eğer partiküller birbirlerine güçlü kimyasal kuvvetler ile bağlanmış ise çok sert ve dağıtılması zor agregalar adı verilen kümeler oluşur. Bir tozun boyutunu veya diğer özelliklerini doğru olarak belirlemek için, boyut analizinden önce tozun uygun bir biçimde dağıtılması gerekmektedir. Partiküllerin dağıtılmasında, yüzey aktifleştiren sıvılar ile mekanik karıştırma veya ultrasonik çalkalama yöntemleri en çok tercih edilen yöntemlerdir [1]. Partikül boyutu, bir parçacığı kontrol eden doğrusal boyuttur ve partikül şekline bağlı olarak değişir.

Elektroliz yöntemi ile metal veya alaşım tozu üretiminde, tozun partikül boyutu akım yoğunluğu, metal iyon konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti sirkülasyonu gibi elektroliz işlem koşullarına bağlı olarak değişmektedir.

2.5.2. Partikül Şekli

Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen malzemelerin kullanım alanlarının ve üretim parametrelerinin belirlenmesinde partikül boyutu kadar partikül şekli de önemli bir toz özelliğidir. Metal veya alaşım tozlarının akış hızı, görünür yoğunluğu, sıkıştırılabilirliği ve sinterlenme sırasındaki davranış özellikleri tozların partikül şekli ve boyutundan etkilenmektedirler. Partikül şeklini sayısal olarak ifade etmek zor olduğundan; partikül şekillerini tanımlamak ve birbirinden ayırt etmek için uygun niteliksel kavramlar kullanılmaktadır [1,4]. Toz metalurjisi yöntemleri ile üretilen tozların partikül şekilleri ve önerilen niteliksel tanımlayıcılar Şekil 2.10'da verilmektedir.



Şekil 2.10: Tozların partikül şekilleri ve önerilen niteliksel tanımlayıcılar [1].

Tek boyutlu partiküller, genellikle çubuksu görünümündedirler. Tek boyutlu Partiküllerin yüzey çevresi göz önüne alındığında, pürüzlü ve kaba yüzeye sahip düzensiz şekle sahip oldukları gözlenmektedir [4]. Genellikle mekanik ve kimyasal üretim teknikleri ile üretilen tozların şekli düzensiz ve çubuk yapısındadır [3]. İki boyutlu partiküller oldukça düz bir yapıdadırlar. Partiküllerin şeklinin tanımlanmasında uzunluk ve genişlik kalınlığa göre daha önemli parametrelerdir ve yüzey şekli düzensizdir. Genellikle elektroliz yöntemi ile üretilen metal veya alaşım tozlarında görülen çam ağacı şekli ile nitelendirilen dendritik yapılar ve mekanik alaşımlandırma yöntemi ile üretilen tozlarda görülen pul (flake) şeklindeki partiküller iki boyutlu partiküller olarak ifade edilir [3,4]. Dendritik şekle sahip toz partikülleri yüksek sıkıştırılabilirlik göstermektedirler. Bu nedenle özellikle bronz yataklar, bakır içeren karbon motor fırçalar ve sürtünme malzemeler ile kesme takımlarının - elmas kesici uçların imalinde bu tip tozlar tercih edilmektedir [17].

2.5.3. Spesifik (Özgül) Yüzey

Tozun özgül yüzeyi; tozun birim kütlesi başına yüzey olarak tanımlanır ve (m^2/g) olarak ifade edilir. Yüzey alanı ölçümünde gaz adsorpsiyonu (BET analizi) ve gaz geçirgenliği olmak üzere iki analiz tekniği kullanılır. Yüzey alanı ve yüzey sertliğinin artışı ile toz kütlesindeki sürtünmenin miktarı artarak, toz daha az verimli akış sergilemektedir [1,15].

2.5.4. Görünür Yoğunluk (Yığılma Yoğunluğu)

Herhangi bir titreşime tabi tutulmayan tozun birim hacimdeki kütlesidir. Görünür yoğunluk Hall, scott, carney ve arnold akış ölçerleri kullanılarak ölçülür. g/cm^3 veya teorik yoğunluğun yüzdesi olarak ifade edilmektedir [1]. Metal tozlarının görünür yoğunluğu, katı malzemenin yoğunluğuna, partikül boyutuna, partikül boyut dağılımına, partikül şekline, yüzey alanına ve yüzey pürüzlülüğüne bağlıdır [4]. Metal tozlarının görünür yoğunluğu, partikül boyutu azaldıkça ve yüzey pürüzlülüğü artıkça azalır. Bununla birlikte, yüksek görünür yoğunluğa sahip tozların akış hızı da yüksektir [4].

2.5.5. Akış Hızı

Tozun akış hızı, standart ağırlıktaki (~50g) tozun ortası oyuk bir kaptan (hall hunisi) tamamen akması için geçen süre (saniye) olarak tanımlanmaktadır [4]. Metal tozun akışkanlığı, partiküller arası sürtünme, partiküllerin yüzey sertliği ve yüzey alanı ile belirlenmektedir. Partiküller arası sürtünme, partiküller arasında meydana gelen ve kaymaya karşı gösterilen dirençtir. Düşük özgül ağırlık, düşük görünür yoğunluk, partiküller arasında meydana gelen yüksek sürtünme katsayısı, yüksek özgül yüzey alanı, farklı özelliklere sahip malzemelerin karıştırılması ve yüksek nem içeriği genel olarak tozların akış hızının azalmasına neden olabilmektedir [1,15]. Tozun akışkanlığı üzerine partikül şekli, boyutu ve boyut dağılımının etkisi de önemlidir. Artan partikül boyutuna bağlı olarak tozun akış hızı da artmaktadır. Ayrıca düzensiz partikül şekli de daha az verimli toz akışına neden olmaktadır. Küresel şekilli tozlarda parçacıklar arasındaki sürtünme daha az olduğundan, düzensiz şekilli tozlara göre akış hızları daha yüksektir [4,15].

Endüstriyel anlamı olan bakır ve pirinç tozlarının üretim yöntemine göre değişen tipik toz karakteristikleri Tablo 2.5’de verilmektedir.

Tablo 2.5: Bakır ve pirinç tozlarının üretim yöntemine göre tipik özellikleri [1].

	Su Atomize Bakır Tozları	Elektrolitik Bakır Tozları	Su Atomize Pirinç Tozları
Partikül Şekli	Nodüler	Dendritik	düzensiz
Ortalama Partikül Boyutu (μm) (D_{50})	62	40	38
Oksit İçeriği (ppm)	3300	1700	800
Görünür Yoğunluk (g/cm^3)	2.3	2.8	2.7
Akış Süresi (s)	48	29	35

2.6. DENEY SİSTEMLERİNİN TASARIMI

2.6.1 Yanıt Yüzey Analizi (RSM) Deneysel Tasarım Metodu

Deneysel mekanizma oluşumunun ve bunların etkilerinden dolayı teorik analizin uygulamayacak kadar karmaşık veya mümkün olmayacak kadar çok sayıda değişkenini gerektiren deneysel çalışmalarda deneysel tasarımdan yararlanılır. Deneysel tasarım klasik deney anlayışına getirilmiş, istatistiksel kurallara dayanan yeni bir sistemdir. Klasik olarak tanımlanmış deneyler deneysel tasarımdan birtakım farklılıklar göstermektedir. Klasik deneylerde belirli bir olay ele alınır ve bu olayı etkileyen faktörlerden sadece biri seçilerek gerekli hipotez oluşturulur. Ancak olayı etkileyen diğer faktörler ile olay arasındaki etkileşimi belirlemek ve matematiksel bir model oluşturmak için belirli bir yöntem yoktur. Deneysel tasarım bu noktada araştırmacıya yardım etmekte ve olayın tüm faktörleriyle birlikte ele alınarak gerçeğe en uygun modelin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Deneyleri istatistiksel olarak tasarlanmanın amaçları;

1. Deney sayısının azaltılması
2. İstatistiksel tahminlerde daha az hata yapılması
3. Sonuçların yorumlanmasında ve değerlendirilmesinde basitlik
4. Analiz sonuçlarının gerçekten ulaşılabilirliğinin güvence altına alınması

olarak özetlenebilir. Deneysel tasarım deneylerin planlaması için etkili bir çözüm yöntemi olmakla birlikte, geçerli ve tarafsız bilgiye daha kısa zamanda ulaşılmasını sağlamaktadır [31,32].

Yanıt yüzey analizi (Response surface methodology) deneysel tasarımları bir veya birden fazla çıktı değişkeni (alan, renk indeksi, viskozite vb.), faktör (zaman, sıcaklık, basınç, konsantrasyon vb.) ve faktörler arası ilişkiyi araştırmak için ve doğrusal olmayan (karesel, kübik) bir yanıt yüzeyinden şüphelenildiğinde kullanılır. Yanıt yüzeyi deneysel tasarımları, en iyi çıktıyı ve sürecin şartlarına en çok uyum sağlayan faktör bileşimini tanımlamak, ürün kalitesini iyileştirecek yeni üretim şartlarını belirlemek ile birlikte yanıt yüzeyi ve faktörler arasındaki ilişkiyi tanımlayan bir model oluşturarak, az deney sayısı ile istenilen verilere ulaşmak için kullanılmaktadırlar [32]. Deneysel tasarım uygulamalarında genellikle tam faktöriyel, kesirli faktöriyel ve

merkezi kompozit deneysel tasarım teknikleri kullanılmaktadır [33]. Box ve Wilson 1951 yılında 3 seviyeli (3^k) tasarımlarına alternatif olarak ikinci dereceden modellerde en çok kullanılan merkezi kompozit tasarım (Central Composite Dizayn) yöntemini geliştirmişlerdir. merkezi kompozit tasarımlar iki seviyeli faktöriyel tasarımlara ek tasarım noktaları eklenerek ikinci derece modellerin parametrelerinin bulunabileceği deneysel tasarımlardır [33,34]. Merkezi kompozit tasarımlarda eksen noktaları (α) belirlenerek, noktalar $(+\alpha,0)$, $(-\alpha,0)$, $(0,+\alpha)$, $(0,-\alpha)$ olarak kodlandırılır. Tablo 2.6’da faktör sayılarına göre merkezi kompozit tasarımda kullanılan eksen noktaları ve gerekli olan deney sayıları verilmiştir [31,34].

Tablo 2.6: Merkezi kompozit tasarım için α değerleri ve deney sayıları [31,34].

Faktör sayısı (k)	2	3	4	5
Faktöriyel noktaların sayısı (2^k)	4	8	16	32
α değeri	$2^{2/4}=1,414$	$2^{3/4}=1,682$	$2^{4/4}=2,000$	$2^{5/4}=2,378$
Eksen noktaları sayısı	4	6	8	10
Merkez noktaları sayısı	5	6	7	10
Toplam deney sayısı	13	20	31	52

Yanıt yüzey metodunda, kontrol edilebilir girdiler bağımsız değişkenlerdir ve her bir bağımsız değişken faktör olarak adlandırılır. Faktörlerin çeşitli sebeplerle aldığı farklı değerler ise seviyeleridir. Elde edilen yanıt yüzeyleri bağımlı değişkenlerdir. Bağımsız değişkenleri, bağımlı değişkenleri etkileyen değişkenler olarak ta tanımlanabilir. Yapılan bir deneyde bir ya da birden fazla süreç, değişken değerleri değiştirilerek bu değişikliğin yanıt yüzeyleri (çıktı değişkenleri) üzerindeki etkileri ölçülerek, elde edilen verilere göre süreç için tahmini bir model oluşturulmaktadır. Deneysel modeller lineer veya karesel (Kuadratik) biçimde olabilirler. X_1 ve X_2 olmak üzere iki faktörlü bir deneyde lineer model şu şekilde gösterilebilir [31,35,36]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \text{Deneysel Hata} \quad (2.7)$$

Eşitlikteki y , X_1 ve X_2 ’nin ana etkilerinin çıktısıdır. $X_1 X_2$ ise X_1 ve X_2 arasındaki etkileşimi temsil etmektedir. β değerleri, ana etkinin ve iki faktörün etkileşiminin katsayılarıdır ve β_0 her iki faktörün etkisi sıfır olduğu zaman yanıt yüzeyinin alacağı

değeri göstermektedir. Yanıt yüzey analizi tasarımlarında kullanılan iki seviyeli model (Karesel Model) lineer modele üç farklı terimin eklenmesi ile oluşmaktadır [31,35,36].

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (2.8)$$

Her bir etkinin katsayısına göre oluşturulacak yanıt modelinde yapılan deneylerde verilen her parametre (faktör) ve etkileşimi kullanılmayabilir. Etkisi diğerlerine göre daha az olanların analizden çıkarılarak oluşturulduğu modele indirgenmiş model denir. Faktörler ve etkileşimlerinin anlamlı olup olmadığının kontrolü için P değerleri hesaplanır. Bu aşamada bir hipotez oluşturulabilir. Oluşturulan bu hipotez Hull Hipotezi olarak bilinir.

$$H_0 = \text{Etki anlamlı değil}$$

$$H_1 = \text{Etki anlamlı}$$

Bu hipotezin test edilmesi, önceden belirlenen güvenlik aralığı ile mümkün olmaktadır. Eğer bir süreçte, 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 yüzeyi üzerine etkisi belirlenir.

$$p \leq 0.05 \text{ ise etki anlamlıdır}$$

$$p > 0.05 \text{ ise etki anlamlı değildir denir.}$$

DeneySEL tasarımın amacı her zaman pratik sonuçlar elde etmek olduğu için etkisi anlamlı olmayan faktörler modelden çıkarılarak indirgenmiş model oluşturulur. DeneySEL tasarımda birçok metot 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 [31,36].

2.7. KONUYLA İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Elektrokimyasal bakır üretimi ve elde edilen tozların karakterizasyonuna yönelik gerçekleştirilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Nikolic ve diğ. [37] difüzyon limit akım yoğunluğu platosunda ve üstündeki potansiyel değerlerinde elde ettikleri bakır birikmelerin morfolojilerini SEM görüntü analizi ile incelemişlerdir. Bakır, 0.50 M H_2SO_4 ve 0.15 M $CuSO_4$ içeren elektrolitten, oda sıcaklığında, 550, 700, 800, 1000 mV'luk aşırı potansiyellerde ve 2.5, 5, 10, 20 mAh/cm²'lik elektrik akımlarında silindirik bakır elektrot üzerinde potansiyostatik olarak biriktirmişlerdir. Bakır birikmenin katodik işlemi için çizilen polarizasyon eğrisine göre difüzyon limit akım yoğunluğu platosuna ait aşırı potansiyel aralığı yaklaşık 350 ve 750 mV arasında olarak verilmiştir. Bakır dendritler, difüzyon limit akım yoğunluğu platosuna ait potansiyellerde oluşmuştur. Bakır dendritlerin şekli, elektrolitik birikme aşırı potansiyellerine bağlı olduğundan, yüksek aşırı potansiyel (800 ve 1000 mV) ve yüksek akım yoğunluğu değerlerinde şiddetli hidrojen oluşumundan dolayı, gözenekli ve oldukça dağınık bakır birikmeler elde edilmiştir. Yine aynı çalışmada, elde edilen bakır yapılarında aglomere olmuş bakır taneleri ile özellikle 1000 mV'luk aşırı potansiyelde ve 2.5 mAh/cm² lik elektrik akımı değerlerinde elde edilen bakır tanelerinin yaklaşık olarak nano ölçekli olduğunu gözlemişlerdir.

Pavlovic ve diğ. [38] elektrolitik olarak toz bakır üretimi deneylerini, 15 g/dm³ bakır ve 140 g/dm³ sülfürik asit içeren çözeltilerde, oda sıcaklığında, 0.63 cm² yüzey alanına sahip sabit platin tel elektrot kullanarak galvanostatik olarak gerçekleştirmişlerdir. 771-3600 A/m² akım yoğunlukları aralığında 30 dakikalık sürelerde gerçekleştirilen deneylerde oluşan hidrojen miktarlarının (N.cm³) ölçümlerinden ters akımın katodik periyodu süresince akım verimini hesaplamışlardır.

Pavlovic ve diğ. [39] elektrolitik bakır tozlarını, 15 g/dm³ bakır, 140 g/dm³ sülfürik asit içeren çözeltilerden, tüm deneylerde 0.11 dm³ olmak üzere sabit sirkülasyon hızında, 50°C sıcaklıkta, 1800 ve 3600 A/m² akım yoğunluklarında, 15 ve 90 dakikalık elektroliz işlem sürelerinde elde etmişlerdir. Akım yoğunluğu ve elektroliz işlem sürelerindeki

farklılığına bağlı olarak elde ettikleri iki tip elektrolitik bakır tozunun, kantitatif mikro yapı ve elek analizleri ile toz partiküllerinin SEM analizleri incelenerek, görünür yoğunlukları farklılıklarından, bakır toz partiküllerinin yapısını tanımlamışlardır. Farklı işlem koşullarında elde ettikleri iki farklı bakır tozunun aynı fraksiyonları için görünür yoğunlukları 0.524 g/cm^3 ve 1.122 g/cm^3 olmak üzere birbirinden farklıdır. Bu nedenle, farklı tozların aynı fraksiyonlarındaki toz partikülleri yaklaşık olarak aynı hacmi kaplamalarına rağmen, düşük görünür yoğunluğa sahip bakır tozlarının yapısının daha dendritik olduğunu saptamışlardır.

Pavlovic ve diğ. [40] akım yoğunluğu (1800 ve 3600 A/m^2) ve elektroliz işlem sürelerinin (15 ve 90 dakika) farklılığına bağlı olarak elde ettikleri iki tip elektrolitik bakır tozlarının yüzey yapılarını dikkate alarak, oldukça düşük görünür yoğunluğa sahip bakır tozların akışkanlığı ile olan ilgisini incelemişlerdir. 1600 A/m^2 'de elde edilen 2.3 g/cm^3 görünür yoğunluğa, yoğun ve daha az dallanmış dendrit kollarına sahip dendritik yapılar içeren elenmemiş tozlar, partikül şeklinden dolayı akış özelliği gösterirken, ters akım uygulanarak biriktirilen daha düşük görünür yoğunluğa sahip tozlar serbest akış göstermiştir. Yine aynı çalışmada, 3600 A/m^2 'de elde edilen 0.524 g/cm^3 görünür yoğunluğa sahip, oldukça dağınık toz partikülleri içeren bakır tozlarının akışkanlığı iyi olmadığını ve bu gibi yapıların partiküllerin sıkıştırılmasına olanak sağladığını tespit etmişlerdir. Elde edilen tozların yüzey yapısı bulk bakırın yüzey yapısına yakın ve partiküllerin şekli küresele yakın olduğunda, partiküller arasındaki sürtünme düşük olduğundan, tozunun akışının verimli olduğunu belirtmişlerdir.

Nikolic ve diğ. [41] yaptıkları çalışmada, bakır tozlarını, $0.075 \text{ M CuSO}_4 + 0.50 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (1), $0.30 \text{ M CuSO}_4 + 0.50 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (2) ve $0.60 \text{ M CuSO}_4 + 0.50 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (3) içeren üç farklı çözeltiden, 18°C de 550 , 650 ve 800mV 'luk aşırı potansiyellerde potensiyostatik olarak silindirik bakır katot üzerinde elde etmişlerdir. Elektroliz süresince oluşan hidrojenin ortalama akım verimini hesaplayarak, elde ettikleri tozların morfolojilerini Taramalı Elektron Mikroskopun da incelemişlerdir. Nikolic'e göre, dendritik şekle sahip tozlar, oluşan hidrojenin ortalama akım veriminin $\%7.5$ 'e kadar olduğu elektroliz şartlarında elde edilmektedir. Bu tip yapıların oluşmasına neden olan hidrojen oluşum miktarı, katoda yakın bölgedeki hidrodinamik şartların değişimi için yetersizdir. Bununla birlikte, oluşan hidrojenin akım verimi $\%10$ 'un üzerinde olduğu

potansiyel değerlerinde (difüzyon limit akım yoğunluğu platosunun üzerindeki akım yoğunluklarına karşılık gelen) ve düşük bakır iyonu içeren çözeltilerden elde edilen tozlarda açık ve gözenekli bal peteği görünümündeki yapılar bulunmaktadır. Bu tip yapılarda, aglomere olmuş bakır tanelerinin arasına tutunan hidrojen kabarcıklarından dolayı çukurlar meydana gelmektedir. Bununla birlikte, bu gibi yapıların oluşmasına neden olan hidrojen oluşum miktarı, elektroda yakın bölgedeki hidrodinamik şartların değişimi için yeterli seviyelerdedir.

Nikolić ve diğ. [15] yapmış oldukları çalışmada, bakır tozlarını 0.075 M CuSO₄; 0.50 M H₂SO₄ (1), 0.15 M CuSO₄; 0.50 M H₂SO₄ (2) ve 0.30 M CuSO₄; 0.50 M H₂SO₄ (3) içeren 3 farklı çözeltiden 18.0±1°C’ de 650, 700 ve 1000 mV’luk potansiyellerde elde etmişlerdir. Elektroliz işlem şartlarına bağlı olarak değişen hidrojen oluşum miktarının bakır toz partiküllerinin yapısı üzerine etkisini taramalı elektron mikroskopunda incelemişlerdir. Oluşan hidrojen miktarına bağlı olarak 2 farklı tipte toz partikülleri meydana gelmektedir. Oluşan hidrojen miktarı katoda yakın bölgedeki hidrodinamik şartların değişimi için yetersiz olduğu işlem koşullarında, bakırın elektrolitik olarak biriktirilmesi süresince mısır koçanına (corn cob) benzer yapılardan oluşan dendritler meydana gelmektedir. Diğer partikül tipi ise karnabahar’a benzer yapılardır ve oluşan hidrojen miktarı katoda yakın bölgedeki hidrodinamik şartların değişimi için yeterli olduğu işlem koşullarında oluşmaktadır. Bununla birlikte, toz partiküllerinin iki tipi de aglomere olmuş ancak farklı boyutta bakır taneleri içermektedir. Tanelerin boyutu, elektrolitik birikme potansiyelinin fonksiyonudur ve bu nedenle potansiyel arttıkça oluşan hidrojen miktarı sabit değere ulaşma eğilimindedir.

Xue ve diğ. [42] yaptıkları çalışmada, 120–180 g/L H₂SO₄ ve 15–25 g/L Cu⁺² içeren elektrolitlerden, 25–60°C elektroliz sıcaklıklarında, 500–1000 A/m² akım yoğunluklarında, 0,8V’luk hücre voltajında, anot malzemesi olarak bakır ve katot malzemesi olarak kurşun kullanarak bakır tozu elde etmişlerdir. Bu şartlar altında deneyler, katkısız olarak, geleneksel katkılar veya PVP ve APES kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katkı maddelerinin, bakır tozlarının tane boyut dağılımı ve bileşimi üzerine etkisi ile akım verimi üzerine etkileri de incelenmiştir. Xue ve diğerlerine göre, bakır tozlarının tane boyut dağılımı, katkısız veya geleneksel katkı maddeleri içeren çözeltiler kullanılarak değiştirilememektedir. Bununla birlikte, Cu tozunun tane boyut dağılımını uygulamada

istenilen seviyeye getirerek, tane boyut dağılım aralığını genişleten PVP ve APES'in karışımı ideal bir katkı maddesidir.

Walker ve Duncan [43] yaptıkları çalışmada, bakır tozlarının bakır-sülfat ve sülfürik asit içeren çözeltilerden elektroliz yöntemiyle elde edilmesi sırasında, uygulama akım yoğunluğu, sıcaklık, karıştırma ve farklı katkı maddelerinin tozun partikül boyutu, şekli ve özellikleri ile işlem süresince enerji tüketimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Gerçekleştirdikleri deneylerde 150 g/L H_2SO_4 ve 15, 30, 45 g/L $CuSO_4$ içeren 3 farklı bakır sülfat konsantrasyonuna sahip elektrolitler kullanmışlardır. Deneyleri, 5–60°C sıcaklık ve 2.0–19.6 A/dm² akım yoğunluğu aralığında, bakır anot, bakır katot ve elektrotların merkezine konumlandırılmış paslanmaz çelik döner silindir içeren elektroliz hücresinde gerçekleştirmişlerdir. Walker ve Duncan'a göre, düşük akım yoğunluğu, yüksek elektrolit sıcaklığı, düşük bakır iyonu içeren çözeltiler ve karıştırmalı ortam bakır tozu üretimi için en uygun elektroliz işlem şartlarıdır. Bununla birlikte, bazı katkı maddelerinin kullanımının enerji tüketimini azalttığını saptamışlardır.

Sinha ve Sharma [44] dar boyut dağılım aralığına sahip bakır tozu üretimi için, basit, düşük enerji tüketimine ve yüksek verime sahip olan düşük sıcaklık kimyasal yöntemini kullanmışlardır. Yöntem, 240°C'nin altındaki sıcaklıklarda, atmosfer koşullarında gliserol ile bakır tozlarının indirgenmesini kapsamaktadır. Gliserol prosesi ile üretilen tozlar, X ışınları difraksiyonu, kimyasal analiz, BET yüzey alanı analizi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Elde edilen tozlar, empürite olarak, hidrojen, oksijen ve karbon içeren oldukça iyi kristallerden oluşmaktadır. Bu yöntemle elde edilen bakır tozlarının saflığı bakırın başlangıç bileşimine bağlı olduğundan, başlangıç bileşimi olarak bakır asetat kullanılan çalışmada üretilen bakır tozları %99.7 saflıktadır.

Popov ve diğ. [45] yaptıkları çalışmada, 0.15M $CuSO_4$ ve 0.5M H_2SO_4 içeren çözeltiden platin tel katot üzerine bakır tozlarının biriktirilmesi sırasında, bakır-bakır sülfat arayüzey enerjisinin belirlenmesi için bir denklem önermişlerdir. Bakır tozunun spesifik yüzeyinin tahmin edilmesine olanak veren birikme şartlarında elde edilen bakır tozunun spesifik yüzeyi 2.7 ± 0.3 J/cm² olarak verilmiştir.

Nikolić ve diğ. [46] 0.15M CuSO₄ ve 0.5M H₂SO₄ içeren çözeltiden, limit akım platosunda ve daha yüksek aşırı potansiyellerde bakırın elektrolitik olarak biriktirilmesinde sıcaklığın etkisini oluşturan hidrojenin akım verimi ve tozun morfolojisine bağlı olarak incelemişlerdir. Oluşturan hidrojenin akım verimi ve bakır birikiminin morfolojisi, 550, 650 ve 800 mV'luk potansiyellerde, 14, 35 ve 50°C sıcaklıklarda saptanmıştır.

Agrawal ve diğ. [47]'nin yaptıkları çalışmanın amacı, bakır izabe fırınından üretilmiş, bakır ve nikel ile birlikte çeşitli empüriteler içeren bakır atık çözeltisinden, elektroliz yöntemiyle bakır tozlarının geri kazanımıdır. Solvent ekstraksiyon adımıyla elde edilen Cu ve H₂SO₄ içeren farklı hacimlerdeki iki çözeltiden, 600–1000 A/m² akım yoğunluğu, 7-12 A ortalama akım ve 3-4 V ortalama voltaj aralıklarında, titanyum plaka ve silindir katot, kurşun-antimon (% 6) anot kullanarak, elektroliz yöntemiyle bakır tozu üretmişlerdir. Elde ettikleri dendritik bakır tozlarının spesifik enerji tüketimleri 2.3-3.8 kWh/kg aralığında ve akım verimleri %69-99.70 aralığında değişmektedir.

Popov ve diğ. [48] yaptıkları çalışmada, serbest akış gösteren elektrolitik bakır tozlarının görünür yoğunluğunun belirlenmesi için bir yöntem geliştirmişlerdir. 2.3 g/cm³'den yüksek görünür yoğunluğa sahip tozların serbest akış özelliği göstermesine rağmen, görünür yoğunluğun hem toz partiküllerinin yüzey yapısına hem de partikül boyutu ve boyut dağılımına bağlı olmasından dolayı, uygun yüzey yapısına sahip tozların, görünür yoğunlukları 2.32 g/cm³ değerinin altında olsa dahi serbest akış gösterebileceğini saptamışlardır.

Pirinç tozlarının elektrokimyasal üretimine yönelik gerçekleştirilen literatür araştırmasında alaşım kaplamaya yönelik çok sayıda makale bulunmasına rağmen elektrolitik toz üretime yönelik yayına rastlanmamıştır. Başta pirofosfat esaslı çözeltiler olmak üzere siyanür içermeyen çözeltilerinden pirinç kaplama işlemine yönelik son on yılda gerçekleştirilen çalışmaları şöyle özetlemek mümkündür.

Senna ve diğ. [49] 0.02 mol/L Cu, 0.2 mol/L Zn ve 0.9 mol/L K₄P₂O₇ bileşimindeki kaplama banyosuna katkısız ve farklı organik katkıları kullanarak hazırladıkları pH değeri 8.0 olan pirofosfat esaslı kaplama banyolarından oda sıcaklığında, 77–193 A/m²

akım yoğunlukları aralığında, çelik katot, %63 Cu- %37 Zn içeren pirinç anot ve SSE (doymuş civa (I) sülfat) elektrot kullanarak karıştırılmalı ortamda, çelik tabaka üzerine Bakır – çinko alaşım kaplama yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada, poli-ligand elektrolitlerin kullanımı, elektrolit bileşimi üzerine organik katkıların etkisini, kaplamanın morfolojisi ve elektrokimyasal özellikleri incelenmişlerdir. Bunun sonucunda, farklı bakır-çinko içeriğine sahip alaşımların pirofosfat esaslı elektrolitlerden kaplanabilmiş ve organik katkıların ilavesi ile kaplamanın morfolojisi, kalitesi ve korozyon direnci artırılmıştır.

Page ve Roy [50] kimyasal olarak kararlı, iyi şekillendirme ve akım verimine sahip, non-korozif ve zehirsiz özellikteki pirofosfat elektrolitinden Cu-Zn alaşımını elektrolitik olarak kaplamışlardır. Bakır ve çinko için akım-potansiyel değerleri ve kaplama akım verimleri elektrokimyasal polarizasyon deneyleri ile belirlemişlerdir. Yaptıkları deneylerde, 0.01M $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 0.09M $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 0.23M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 0.12M KNO_3 içeren ve pH değeri 8.4 olan pirofosfat elektroliti kullanmışlardır. Yine aynı çalışmada, bakırın yüzeyde birikmesi, 0.208 V ‘un altındaki potansiyellerde başlarken, çinkonun birikmesi 1,157V’un altındaki değerlerde olduğunu ve her iki metal için akım verimlerinin (Cu için % 20–50; Zn için % 5–10) oldukça düşük değerlerde olduğu saptanmıştır. Bu yöntemle, % 30–50 arasında bakır içeren, 10 μm kalınlığında ve ağırlıklı olarak α , β fazlarını içeren pirinç tabakayı %20 akım verimiyle elektrolitik olarak kaplanmıştır.

Belyakov ve diğ. [51] yaptıkları çalışmada, mekanik yolla üretilen %60 Cu - %40 Zn içeren pirinç alaşımlarının fizikokimyasal özellikleri ile yüksek basınç altında Sıvı Atomizasyon yöntemi ile üretilen benzer bileşimdeki pirinç tozlarının özelliklerini karşılaştırmışlardır. Mekanik yolla üretilen pirinç tozlarına göre daha az empürite içeren, $2,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ görünür yoğunluğa sahip, oksijen içeriği düşük, iyi sıkıştırılabilirlik ve şekillendirilme özelliğine sahip pirinç tozları elde etmişlerdir.

Johannsen [52], EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) kullanarak, pirofosfat esaslı elektrolitlerden pirincin karıştırılmalı ve karıştırmasız olarak, 25°C ve 40°C de elektrolitik olarak kaplanmasını incelemiştir. Artan sıcaklık ve karıştırma hızının kaplama akımı, akım verimi, kısmi akım ve kaplamanın bileşimi üzerine etkisini, pirincin elektrolitik olarak kaplanması süresince, elektrolitteki farklı Cu/Zn

oranları için ölçmüştür. Sıcaklık artışı, kısmi akım yoğunluğunda artışın dışında kaplama prosesini önemli oranda etkilememiştir. Bununla birlikte karıştırma uygulanması, akım veriminin, akım yoğunluğunun ve pirinç kaplamanın bakır içeriğinin artışına neden olmuştur. Yapmış olduğu çalışmalarda yaklaşık saf bakır ve %90 Zn aralığında değişen bileşimlerde pirinç alaşımlarını %100 'ün altındaki akım verimi değerlerinde elde etmiştir.

Mumladze ve diğ. [53] 0.008-0.056M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.03M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.0M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ içeren 20 °C (± 2 °C) sıcaklığında ve pH değeri 8.0 olan pirofosfat elektrolit kullanarak Cu-Zn ve Cu-Zn-Ni alaşımlarının 50-350 A/m² akım yoğunluğu aralığında elektrolitik olarak kaplanması ve Akrilik Asit (AA) ve doymamış alkol (VA) bileşiklerinin kaplama kinetiği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Pirofosfat pirinç kaplama banyosuna yüzey aktif maddelerin ilavesi banyonun teknik özelliklerini iyileştirmiş ve kaplanan ürünün (sarı pirinç Cu % 60-80) kalitesini arttırmıştır.

Vagramyan ve diğ. [54] Cu-Zn alaşımının, elektrolitik olarak katot yüzeyinde biriktirilmesi üzerine yaptıkları çalışmalarda 3 farklı tip elektrolit kullanmışlardır. Kullandıkları elektrolitlerin bileşimleri ve çalışma şartları aşağıda verildiği gibidir; Siyanür banyosu bileşimi (sıcaklığı 20 -50 °C ve pH değeri ~ 13 -14) 27 g/L CuCN, 10g/L $\text{Zn}(\text{CN})_2$, 60 g/L KCN, 30 g/L K_2CO_3 , 3 ml/L NH_4OH ; Pyrophosphate banyosu bileşimi (sıcaklığı 50 °C ve pH değeri 8.0'dır) 5 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 g/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 300 g/L $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ve Gliserol-Zinkat banyosu bileşimi(15 -20 °C sıcaklığında) 30 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 40 g/L gliserol, 120 g/L NaOH. Bileşimleri verilen elektrolitleri kullanarak, bakır, gümüş ve platin yüzeyler üzerine ~100 A/m² 'ye kadar kontrollü akım yoğunluklarında elektrolitik olarak pirinç kaplama yapmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda siyanür banyosundan elde edilen kaplama karakteristik pirinç renginde iken, siyanürsüz banyolardan elde edilen kaplamaların mat ve grimsi renkte olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, pirofosfat esaslı kaplama banyosunda yüksek akım yoğunluklarında çalıştıklarında, pirinç renginde kaplama elde etmelerine rağmen, bu banyoların tekrar kullanım için uygun olmadığını saptamışlardır. Yine aynı çalışmada, Gliserol-zinkat elektrolitinden elde edilen kaplamalara, 200°C de tavlama işlemi uygulanarak, kaplamanın mat gri renginin saf bakır rengine dönüşmesinin sağlandığı belirtmişlerdir.

Johannsen ve diğ. [55] siyanür elektroliti yerine pirofosfat elektroliti kullanarak, bakırın (0.01M) $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (0.37M) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (0.12M) KNO_3 , çinkonun (0.09M) $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (0.21M) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (0.12M) KNO_3 ve pirincin (0.01M) $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (0.09M) $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (0.23M) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (0.12M) KNO_3 içeren elektrolitlerden elektrolitik olarak kaplanması sırasındaki akım verimi farklılıklarını incelemişlerdir. Kullanılan her pirofosfat elektrolitinin pH değeri 8.4'dür ve pH değerinin ayarlanması için pirofosforik asit kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda akım veriminin sistematik olarak tanımlanması için (RCE) Döner Silindirli Elektrot, (RDE) Döner Disk Elektrot, (QCM) Kuvars Kristal Mikrobals olmak 3 ayrı sistem kullanmışlardır. RCE ve RDE sistemlerine göre QCM sisteminin, akım veriminin yerinde ölçülmesinde ve elektrolitik kaplama işlemi süresince adsorpsiyonun etkisinin incelenmesinde önemli bir yere sahip olduğunu belirtmişlerdir. QCM ölçümleri, bakır iyonları içeren pirofosfat elektrolitinden bakırın elektrolitik olarak kaplanması sırasında pirofosfat adsorpsiyonunun önemli iken, elektrolite çinko iyonlarının ilavesinin adsorpsiyonu engellendiğini göstermiştir. Bu nedenle pirofosfat esaslı elektrolitlerden bakırın adsorblanan pirofosfat iyonuna bağlı olarak iki farklı türünün kaplandığını ancak, bakırın çözünmesinin tamamen Cu(II) iyonları olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmalar, pirincin akım veriminin %100' ün altında, bakır ve çinkonun akım verimleri kadar iyi bir değerde olduğu yönündedir.

Senna ve diğ. [56] yaptıkları çalışmada, çelik tabaka üzerine 0.02 mol/L Cu, 0.2 mol/L Zn ve 0.9 mol/L $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bileşimindeki kaplama banyosuna katkısız ve farklı organik katkıları kullanarak hazırladıkları zehirsiz pirofosfat esaslı elektrolitlerden, 116 ve 153 A/m^2 akım yoğunluklarında, oda sıcaklığında ve mekanik karıştırma uygulayarak bakır-çinko alaşım kaplama yapmışlardır. Bu şartlar altında elde ettikleri Cu-Zn alaşım kaplamalarda Cu/Zn oranları 80/20 ve 70/30 seviyelerindedir. Elektrolit bileşimi ve akım yoğunluğunun, elde edilen kaplamaların morfolojisi, pürüzlülüğü ve mikro sertliği üzerine etkileri olduğunu saptamışlardır. Genel olarak, elektrolit bileşimi ve katkı maddelerinin ilavesinin kaplamada gözenek, çatlak gibi oluşumların gözlenmesini ve kaplamanın sertliğini etkilerken, akım yoğunluğu doğrudan morfolojiyi etkilediğini saptamışlardır.

Juškėnas ve diğ. [57] yaptıkları çalışmada, D-mannitol içeren alkali çözeltilerden kaplanan Cu-Zn alaşımlarının yüzey morfolojisini, kimyasal bileşimini ve oluşan fazları, XRD, SEM ve EDX tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. 0.1 mol/dm^3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.1 mol/dm^3 ZnO , 0.2 mol/dm^3 D-mannitol ve 3 mol/dm^3 KOH içeren çözeltilerden, 40°C 'de, anot malzemesi olarak 70Cu/30Zn içeren pirinç veya platin ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl/KCl elektrot kullanarak, potansiyostatik şartlar altında çelik yüzeyler üzerine Cu-Zn alaşım kaplama yapmışlardır.

Carlos ve Almeida [58] metal iyonları (0.14M, 0.10M ve 0.06M) oranları farklı olan ve sorbitol içeren siyanürsüz alkali çözeltilerden oda sıcaklığında çelik yüzeyler üzerine elektrolitik olarak Cu-Zn alaşım kaplama yapmışlardır. potansiyostatik kaplamalar, 2.0 C/cm^2 şarj yoğunluğunda elde edilmiş ve kaplama akım verimi, sıyrılan/toplanan şarj oranından elde edilmiştir. 10 mV/s 'lik tarama hızlarında elde ettikleri voltametrik eğrilere göre, çözelti içerisinde bakır kompleks iyonu olarak sorbitolün varlığında, bakır komplekslerinin indirgenme potansiyelinin çinko iyonlarına yakın değerlerde olduğunu bunun sonucu olarak ta, bakır ve çinko katot yüzeyinde birlikte kaplanmıştır. Yine aynı çalışmada, EDS ve X-ışınları analizleri kaplama banyosundaki Cu/Zn oranının değişiminin, elde edilen kaplamanın metal oranını etkilediği ve bu durumun sarı veya grimsi renkte parlak tabakaların elde edilmesine neden olacağı belirtilmiştir.

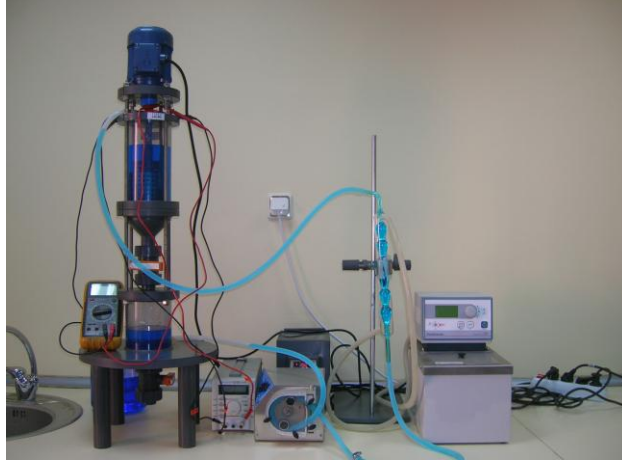
Fujiwara ve Enomato [59] 0.1M CuSO_4 , 0.1M ZnSO_4 , $0.5\text{M Na-glikoheptanat}$ içeren pH değeri 10 olan glikoheptanat banyosundan, 50°C sıcaklıkta elektrolitik olarak kapladıkları Cu-Zn alaşımının rengini, faz yapısını ve yüzey morfolojisini akım yoğunluğuna bağlı olarak incelemişlerdir. Elektroliz deneylerini, anot olarak platinleşmiş titanyum levha ve katot olarak Cu levha kullanılan hücrelerde gerçekleştirmişlerdir. 200 A/m^2 veya altındaki akım yoğunluğu değerlerinde, karakteristik sarı pirinç renginde, kompakt ve düzgün kaplamalar elde edilirken, yüksek akım yoğunluğu değerlerinde pürüzlü (granüler) kaplamalar elde etmişlerdir. 100 A/m^2 'nin altındaki akım yoğunluğu değerlerinde elde edilen kaplamalar ise alaşım durumunda olmayan iyonik halde çinko kalıntıları içermektedir ve bu kaplamalar 70Cu/30Zn içeren pirinç alaşımları ile benzer özellikte olmalarına rağmen, karakteristik sarı pirinç renginde olmadığını belirtmişlerdir.

Ferreira ve diğ. [60] sodyum sitrat içeren elektrolitlerden oda sıcaklığında, 50-400 dak⁻¹ aralığındaki karıştırma hızlarında, 4-46 A/m² aralığındaki akım yoğunluğu değerlerinde %63 Cu-%37 Zn içeren pirinç anot ve çelik anot kullanarak Cu-Zn alaşım kaplama yapmışlardır. Çalışılan kaplama banyosuna bağlı olarak, akım yoğunluğu ve karıştırma hızının, katodik akım verimi, alaşımın Bakır-Çinko içeriği ve hidrojen oluşum miktarı üzerine etkisini doğrulamak için yanıt yüzey analizi deneysel tasarım yöntemini kullanmışlardır. Yine aynı çalışmada, elektrolitik kaplama deneylerinden elde edilen dört yanıtı (katodik akım verimi, alaşımın bakır ve çinko içeriği, hidrojen kısmi akım yoğunluğu) alaşım üretiminin optimizasyonu için kullanmışlardır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. BAKIR TOZU ÜRETİM DENEYLERİ

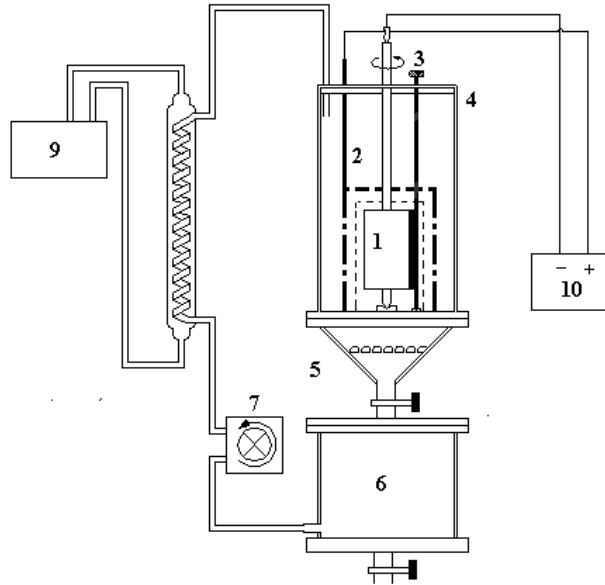
Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinin gerçekleştirildiği deney setinin fotoğrafı ve şematik görüntüsü Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmektedir. Hücrede 2 cm çapında ve 5 cm yüksekliğinde paslanmaz çelik katot ve onu çevreleyen dairesel kurşun anot kullanılmıştır. Anot - katot arasında diyafram bulunmaktadır.



Şekil 3.1: Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinin gerçekleştirildiği deney setinin fotoğrafı.

Deneylein gerçekleştirildiği hücre temel olarak iki kısımdan oluşmaktadır; birinci bölüm elektrolizin gerçekleştiği hücre bölümü, ikinci bölüm ise çalışma şartlarında elde edilen tozun sıvı sirkülasyon pompasına kaçmasını önleyen filtrasyon bölümüdür. Katot olarak silindirik paslanmaz çelik kullanılmıştır. Bir üstten karıştırıcı sayesinde düşey ekseninde döndürülen katodun dönüş hızının yükseltilmesi ile hücre içindeki kütle transfer hızı da arttırılmıştır. Hücrede toz halinde elde edilen katodik ürünün bir sıyrıcı yardımıyla katot yüzeyinden kazınarak çözelti içine (oradan da filtre üzerine) dökülmesiyle sabit boyutlu elektroda geçiş yapılmış ve süreksizlik sorunu çözülmüştür. Döner Silindir Katotlu Hücre’de elektrolitik bakır tozu üretimine yönelik gerçekleştirilen deneylerde incelenen parametreler ve seviyeleri ise; akım yoğunluğu ($200, 250$ ve 300 mA/cm^2), sıcaklık ($30, 45$ ve $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$), elektrolit bileşimi (150 ± 10

g/L H₂SO₄ sabit olmak üzere 5, 10 ve 20 g/L Cu²⁺ iyon konsantrasyonlarında), katot devir sayısı (140, 550 ve 1100 dak⁻¹) şeklindedir. Tüm deneylerde katot sıyrıcı mesafesi sabit parametre olarak alınmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Katot potansiyelleri, Cu/CuSO₄ referans elektrot yardımıyla ölçülmüştür.



1-Katot 2-Anot 3-Sıyırıcı 4-Elektroliz Ünitesi 5-Filtrasyon Ünitesi
6-Rezervuar 7-Peristaltik Pompa 8-Isı Eşanjörü
9-Termostat Banyosu 10- Doğru Akım Kaynağı

Şekil 3.2: Elektrolitik bakır tozu üretim deneylerinin gerçekleştirildiği deney setinin şematik gösterimi.

Elektrolitik bakır tozu üretimine yönelik gerçekleştirilen deneylerde, akım verimleri (%) katotta deneysel olarak toplanan bakır miktarının, teorik olarak toplanan bakır miktarına oranından hesaplanmıştır. Katot yüzeyinde teorik olarak toplanan bakır miktarı ise Faraday bağıntısı (3.1) uyarınca hesaplanmıştır.

$$m = \frac{A.I.t}{n.F} \quad (3.1)$$

Formülde; m = Elektroliz süresince katotta toplanan metal miktarı(g)

A = Katotta toplanan metalin atom ağırlığı (g)

I = Devreden geçen akım şiddeti (Amper)

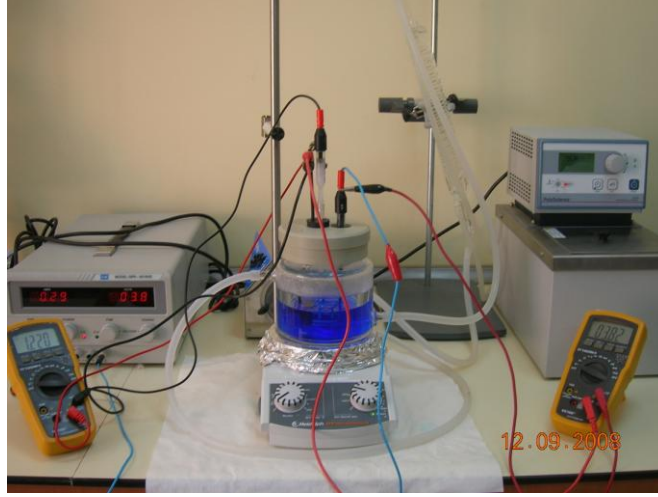
$$t = \text{Elektroliz işlem süresi (saniye)}$$

n = Alınan veya verilen elektron sayısı

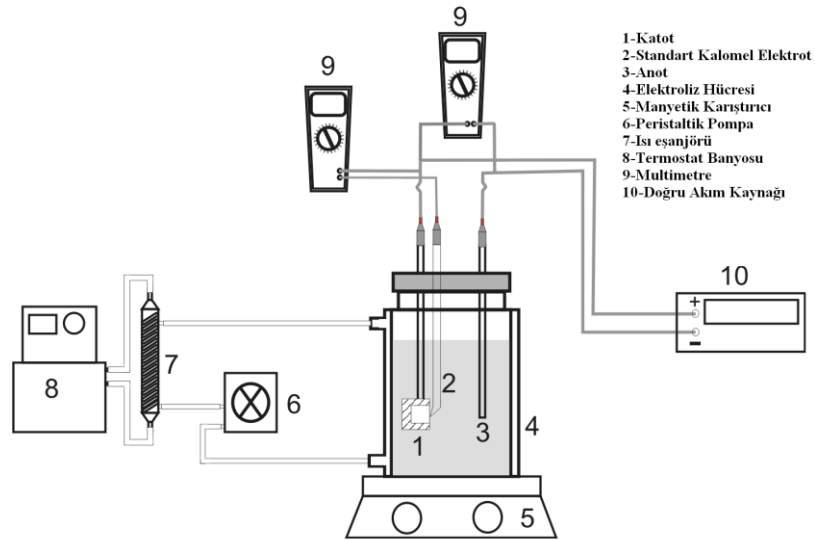
F = Faraday sabiti (96500 C) olarak verilmektedir.

3.2. BAKIR-ÇİNKO ALAŞIM TOZU ÜRETİM DENEYLERİ

Bakır-çinko alaşım tozu üretim deneylerin gerçekleştirildiği deney setinin fotoğrafı ve şematik görüntüsü Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de verilmektedir.



Şekil 3.3: Cu-Zn alaşım tozu üretim deneylerinin gerçekleştirildiği deney setine ait fotoğraf.



Şekil 3.4: Cu-Zn alaşım tozu üretim deneylerinin gerçekleştirildiği deney setinin şematik gösterimi.

Cu-Zn alaşım tozu üretim şartlarını optimize etmeye yönelik gerçekleştirilen deneylerde kullanılan elektrolitler $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (potasyum pirofosfat) bileşenlerinden oluşmaktadır. Elektrolitlerin tümü bakır ve çinko mol oranları toplamı

0.22 ± 0.005 mol olmak üzere, analitik saflıktaki kimyasallardan ve destile su kullanılarak 250 ml sabit hacimde hazırlanmıştır. Elektrolit başlangıç pH değeri tüm deneylerde 8.75–9.10 arasında kalmıştır. Kompleks yapıcı olarak kullanılan $K_4P_2O_7$ tüm deneylerde 0.5 M olmak üzere sabit değerdedir. Deneyler çift cidarlı elektroliz hücresinde, katot malzemesi olarak 316L paslanmaz çelik, anot malzemesi olarak platin levha ve referans elektrot olarak standart kalomel elektrot (SCE) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Cu-Zn alaşım tozu eldesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde; Cu/Zn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızı olmak üzere dört parametre (bağımsız değişken) 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 program tarafından belirlenmiştir.

Tablo 3.1: Cu-Zn alaşım tozu deneylerinde incelenen parametreler ve seviyeleri.

Parametre Seviyeleri	Cu/Zn Mol Oranı (X_1)	Akım Yoğunluğu (X_2) (mA/cm^2)	Sıcaklık (X_3) ($^{\circ}\text{C}$)	Karıştırma Hızı (X_4) (dak^{-1})
-2	1	75	25	0
-1	3	100	30	125
0	5	125	35	250
2	9	175	45	500
1	7	150	40	375

Yanıt yüzey analizi deneysel tasarım yönteminin kullanıldığı Minitab 15 istatistiksel programı yardımıyla yapılmıştır. Bu program, 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.

Akım verimleri (%) aşağıdaki formül uyarınca hesaplanmıştır [61].

$$\eta = \frac{\Delta m \times (X_A \times \varepsilon_B + X_B \times \varepsilon_A)}{I \times t \times \varepsilon_A \times \varepsilon_B} \quad (3.2)$$

Formülde;

- Δm = Toplanan alaşım miktarı (g)
 X_A, X_B = Alaşımı oluşturan A ve B'nin alaşımdaki % miktarı
 $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ = A ve B ye ait elektrokimyasal ekivalent değerleri (g/Ah)
 ($\varepsilon_{Cu} = 1.186$ g/Ah ve $\varepsilon_{Zn} = 1.2195$ g/Ah)
 I = Akım (Amper)
 t = Süre (saat)

3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN TEÇHİZATLAR

Bakır ve bakır-çinko alaşım tozu üretim deneylerinde güç kaynağı olarak Good Will GPR 3510 HD (10V-30A) marka doğru akım kaynağı, elektrolitin ısıtılmasında ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) Polyscience 8002 marka termostat, elektrolit sirkülasyonu için -Ismatec-VC 280 peristaltik pompa, pH ölçümü için Hanna pH Meter pH 211, karıştırıcı olarak Heidolph, HEI Standart Model, çeşitli elektroliz büyüklüklerinin ölçümünde ise LT 8300 multimetreler ve elde edilen tozların kurutulmasında WiseVen 200 marka vakum etüvü kullanılmıştır.

3.4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ANALİZ TEKNİKLERİ

3.4.1. Kimyasal Analiz

Cu-Zn alaşım tozu üretimlerinin gerçekleştirildiği pirinç banyolarından yaş bakır ve çinko 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.

3.4.1.1. Bakır Analizi

Çözeltiden pipet yardımıyla 10 ml numune alınarak, saf suyla hacmi 100 ml'ye tamamlanmaktadır. Renk dönüşümünü sağlamak amacıyla oksidan olarak yaklaşık 6 g katı KI ilave edilmektedir. Bu sırada çözeltinin rengi kahverengiye dönüşmektedir. Titrasyon işleminden önce, 10ml nişasta çözeltisi (1 g Nişasta 100 ml suda stoklanarak hazırlanan %1'lik nişasta çözeltisi) ilave edilerek çözeltinin renginin tekrar koyu maviye dönüşümü sağlanmaktadır. Bu işlemlerin sonunda koyu mavi renge sahip elektrolit çözeltisi bir büret içerisine doldurulmuş $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile titrasyona tabi tutulmaktadır. İlk renk dönüşümünün (süt beyazı) sağlandığı noktaya kadar titrasyon işlemine devam edilmektedir. Büret üzerinde sarf edilen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi miktarı, çözeltideki bakır konsantrasyonunu vermektedir (Eşitlik 3.1).

$$1\text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1\text{g } \text{Cu}^{+2} / \text{L} \quad (3.1)$$

3.4.1.2. Asit Analizi

Elektrolit çözeltisinden pipet yardımıyla alınan 5 ml numune bir beher içerisine dökülerek saf suyla 100 ml'ye tamamlanmaktadır. Açık mavi renge dönüşen çözeltiye renkli indikatör olarak yaklaşık 10 damla metil oranj damlatılmaktadır. Çözelti 1N NaOH çözeltisi ile titrasyona tabi tutulur. Titrasyon işlemi kırmızı rengin sarıya dönüşmesine kadar sürdürülür ve büret üzerinde tüketilen soda çözeltisi değeri düzeltme faktörü (9,8) ile çarpılarak asit konsantrasyonu bulunur (Eşitlik 3.2)

$$\text{Asit Konsantrasyonu} = \text{ml NaOH} \times 9.8 \quad (3.2)$$

% 0.05'lik Metil Oranj çözeltisinin Hazırlanması: 0.5 g Metil oranj (merck 1.01322) 200mL %95'lik etil alkolde çözündürülerek 1L'lik balon jojeye aktarılır. Hacim çizgisine kadar saf su ilave edilir. Çözeltinin rengi pH = 2.9 – 4.6 bölgesinde kırmızıdan maviye dönüşür.

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

Bakır ve bakır-çinko 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 ve JEOL JSM 5410 taramalı elektron

mikroskopları kullanılmıştır. SEM analizi ile toz numunelerin görüntü analizleri yapılabildiği için toz partiküllerinin şekli, boyutu ve birbirleri ile konumları hakkında önemli sonuçlar elde edilmiştir.

3.4.3. X-Işını Toz Difraksiyon (XRD) Analizi

Elektroliz yöntemi ile elde edilen metalik bakır ve bakır çinko alaşım tozlarında oluşan fazları incelemek amacıyla x-ışını difraksiyon analizi yapılmıştır. Toz numunelerin x-ışını difraksiyon analizleri Cu-K α_1 ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$) monokromatik x-ışını kullanılarak Rigaku–Miniflex marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. Spesifik Yüzey (BET) Alan Analizi

BET yüzey analizi, karmaşık şekle sahip toz numunenin yüzeyinde adsorbe edilen gaz miktarına karşılık kısmi basıncın ölçümüne dayanmaktadır. Her bir gaz molekülünün belirli bir alanı kapsadığı kabul edilerek, tozun yüzey alanı adsorbsiyon davranışından hesaplanmaktadır. Elektrometalurjik olarak elde edilen metalik bakır ve bakır-çinko alaşım tozlarının spesifik yüzey alanları Quantachrome-Nova 2200E marka BET cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.4.5. Elektrokimyasal Analiz (Çevrimsel Voltametri)

Çevrimsel voltametri, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının tanımlanmasında oldukça yaygın olarak kullanılan ve anlaşılır sonuçlar veren potensiyodinamik bir elektrokimyasal ölçüm tekniğidir. Üç elektrotlu sistem kullanılarak, çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki potansiyel ve çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasındaki akım ölçülür. Potansiyel aralığı boyunca, akım (I), uygulama voltajının(V) bir fonksiyonu olarak gözlenerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Elektrolitik bakır-çinko alaşım tozu üretim deneylerinde kullanılan pirofasfat esaslı çözeltilerde elektroliz sırasında meydana gelen reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesi için yapılan elektrokimyasal analizler Gamry Instrument PCA 750 cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadaki elektrokimyasal analizlerde (Çevrimsel voltametri) referans elektrot olarak Standart Kalomel Elektrot (SCE) kullanılmıştır. Tarama Hızı 50-300mV/s arasında seçilmiştir. Tanımlı katot alanları 0.25 ve 1 mm² dir.

4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. ELEKTROKİMYASAL BAKIR TOZU ÜRETİMİ DENEY SONUÇLARI

Çalışmanın bu adımında akım yoğunluğu, bakır iyon konsantrasyonu, katot devir sayısı ve sıcaklık gibi üretim parametrelerinin akım verimi, spesifik enerji tüketimi gibi proses verilerine ve toz morfolojine etkileri gerçekleştirilen sistematik deneylerle incelenmiştir.

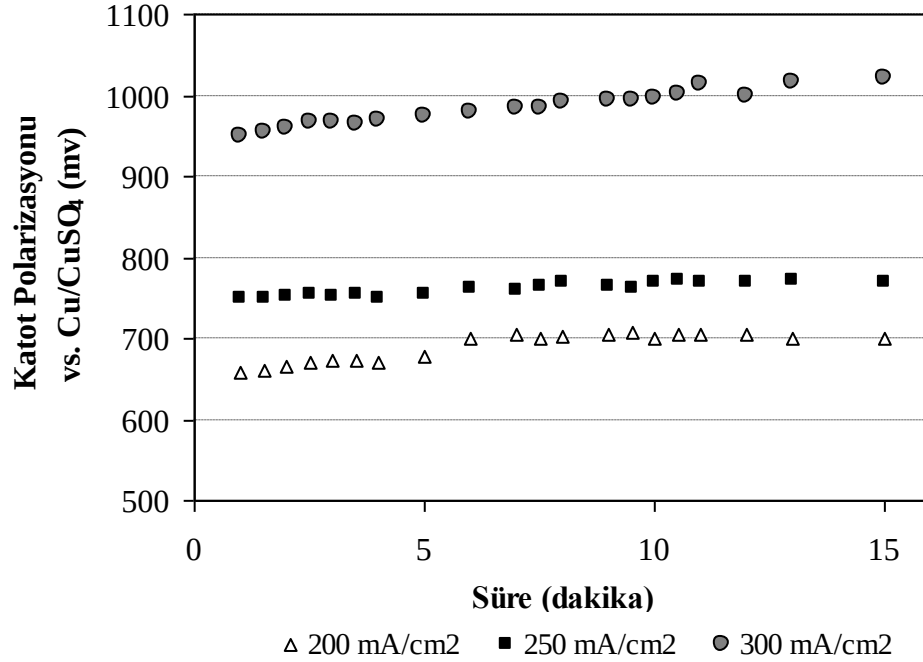
Öncelikli olarak akım yoğunluğunun toz üretimi ve yapısına etkilerini görebilmek amacıyla, 10 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30 ±0.5 °C sabit çalışma şartlarında ve 200, 250 ve 300 mA/cm² olmak üzere üç farklı akım yoğunluğunda deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.1’de akım yoğunluğuna bağlı olarak akım verimi ve spesifik enerji tüketimi, Şekil 4.1’de ise deney şartlarında gerçekleştirilen 15’er dakikalık galvanostatik-potansiyodinamik elektroliz işlemlerine ait katot polarizasyonları grafiksel olarak verilmiştir.

Tablo 4.1: Akım yoğunluğunun akım verimi ve spesifik enerji tüketimine etkisi [10 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

Akım Yoğunluğu [mA/cm ²]	Akım Verimi [%]	Spesifik Enerji Tüketimi [Ws / kWh/kg]
200	100	2.72
250	98.0	2.91
300	96.0	3.10

Düşey plaka elektrotlar yüzeyinde 25°C sıcaklıkta 10 g/L Cu²⁺ konsantrasyonundaki bir elektrolit için ölçülen limit akım yoğunluğu 18–20 mA/cm² arasındadır [27]. Bu çalışmada kullanılan sıyrıcı kontrollü döner silindir katotlu bir elektroliz hücresinde ise Tablo 4.1’den de görüldüğü gibi bu değerin 10 katı çalışma akım yoğunluğunda yan reaksiyon gelişmeksizin başka bir ifade ile limit akım değerine ulaşmadan %100 akım verimi ile elektroliz gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber akım yoğunluğunu, düşey elektrotlar için ölçülen limit akım değerinin 15 katına çıkararak 300 mA/cm² de

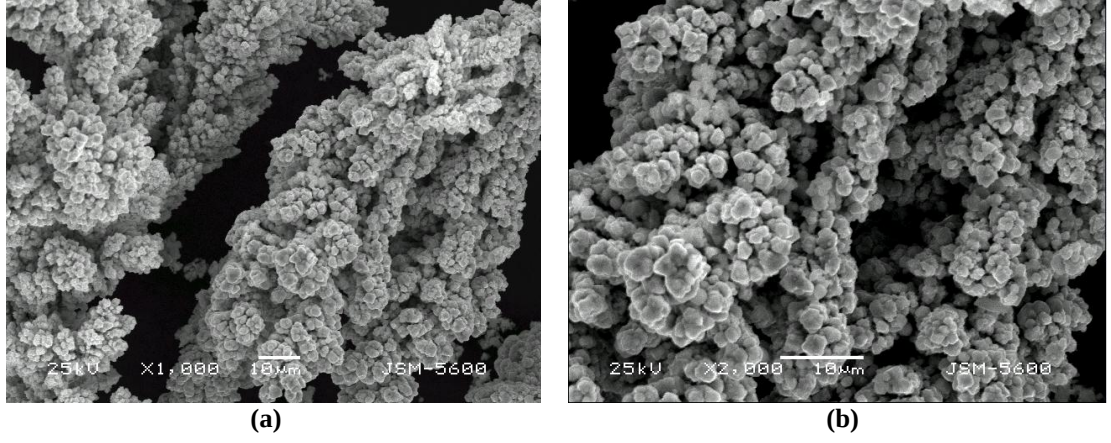
gerçekleştirilen deneyde ise katotta akım verimini büyük ölçüde düşürmeyecek oranda hidrojen çıkışıyla akım verimi %96 ya düşmüştür.



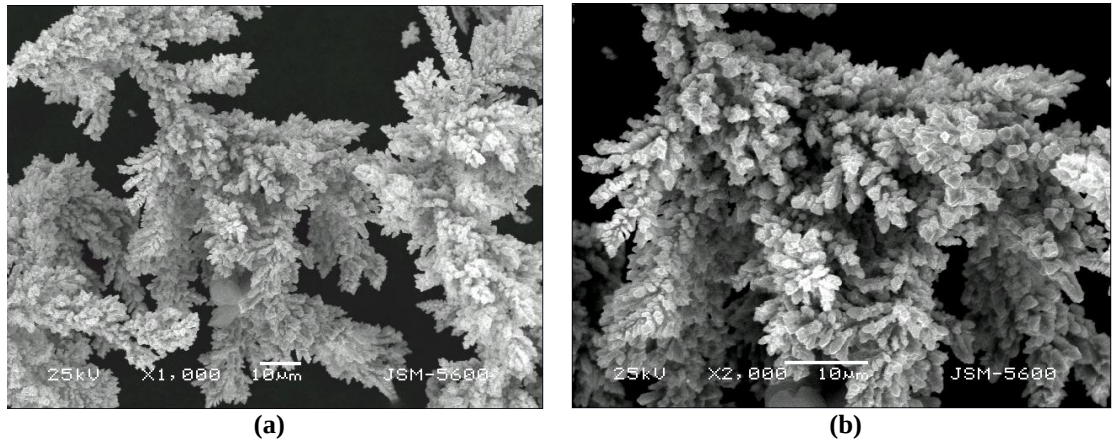
Şekil 4.1: Farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylere ait katodik polarizasyon değerleri [vs. Cu/CuSO₄, 10 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi her üç akım yoğunluğunda da katot potansiyel değerleri stabil bir seyir izlemektedir. Bunun nedeni, elektrot yüzeyinin 1 mm uzaktan sıyrılması durumundaki katot yüzeyinde oluşan dendrit boylarının ve buna bağlı olarak da efektif yüzey alanının, sıyrıcı kontrolü olmaksızın çalışan döner silindir katotlu bir elektroliz hücresine oranla büyük ölçüde sabit kalmasıdır. Katoda 1 mm mesafede konumlanan sıyrıcı deney şartlarının katot yüzey alanına bağlı olarak değişimini engellemiştir.

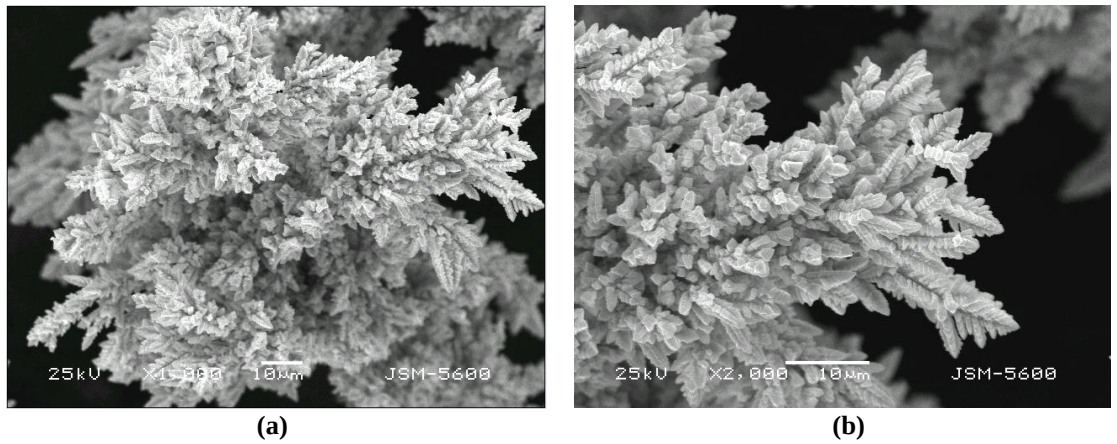
10 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30 ±0.5°C sabit çalışma şartlarında ve üç farklı akım yoğunluğunda (200, 250 ve 300 mA/cm²) gerçekleştirilen deneylerde elde edilen bakır tozlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5’de verilmektedir.



Şekil 4.2: 200 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri
a) x 1000, b) x 2000 büyütme [10 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

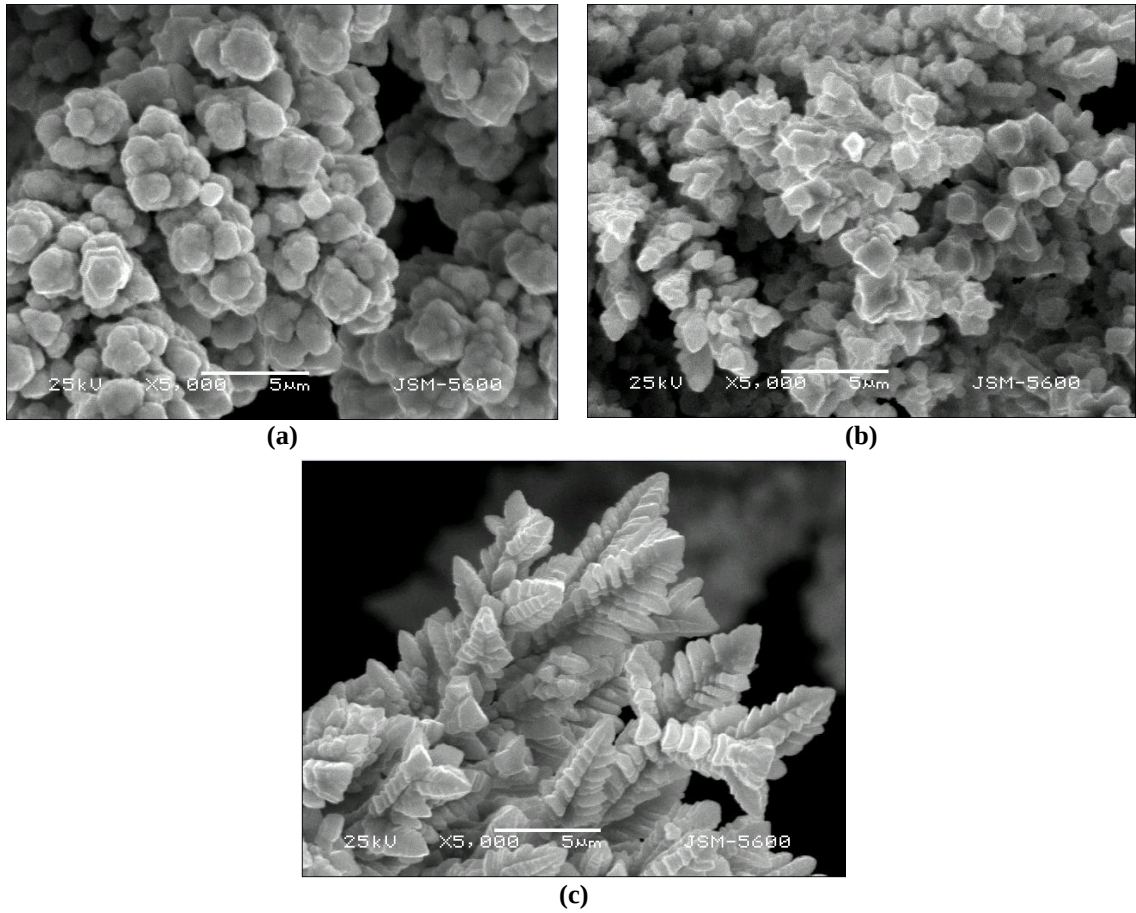


Şekil 4.3: 250 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri
a) x 1000, b) x 2000 büyütme [10 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].



Şekil 4.4: 300 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri
a) x 1000, b) x 2000 büyütme [10 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

200 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozları sık/yoğun dendrit kollarından oluşmuştur (Şekil 4.2). Üç boyutta büyüyen dendrit kollarına daha yüksek büyütmelemlerde bakıldığında belirli bir geometrik forma sahip, sınırları belirgin, aglomere olmuş bakır taneciklerinden oluştukları görülmektedir (Şekil 4.2b ve 4.5a). Akım yoğunluğu 250 mA/cm² değerine çıkarıldığında katotta ayrılan tozun genel yapısı 200 mA/cm² ye göre daha disperse ve poroz olmuştur (Şekil 4.3a). Morfolojide büyük bir değişiklik olmamakla birlikte artan akım yoğunluğuna bağlı olarak artan aşırı voltajın etkisi ile dendrit kollarını oluşturan aglomere bakır tozunun tane boyutu incelmıştır (Şekil 4.3b ve 4.5b). Bu tane incelmesinin yanında 200 mA/cm² de küresel formu zorlayan tane yapısı, artan akımla birlikte deforme kürecikler şeklini almıştır (Şekil 4.5a ve b).



Şekil 4.5: a) 200 mA/cm², b) 250 mA/cm² ve c) 300 mA/cm² akım yoğunluklarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri [10 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

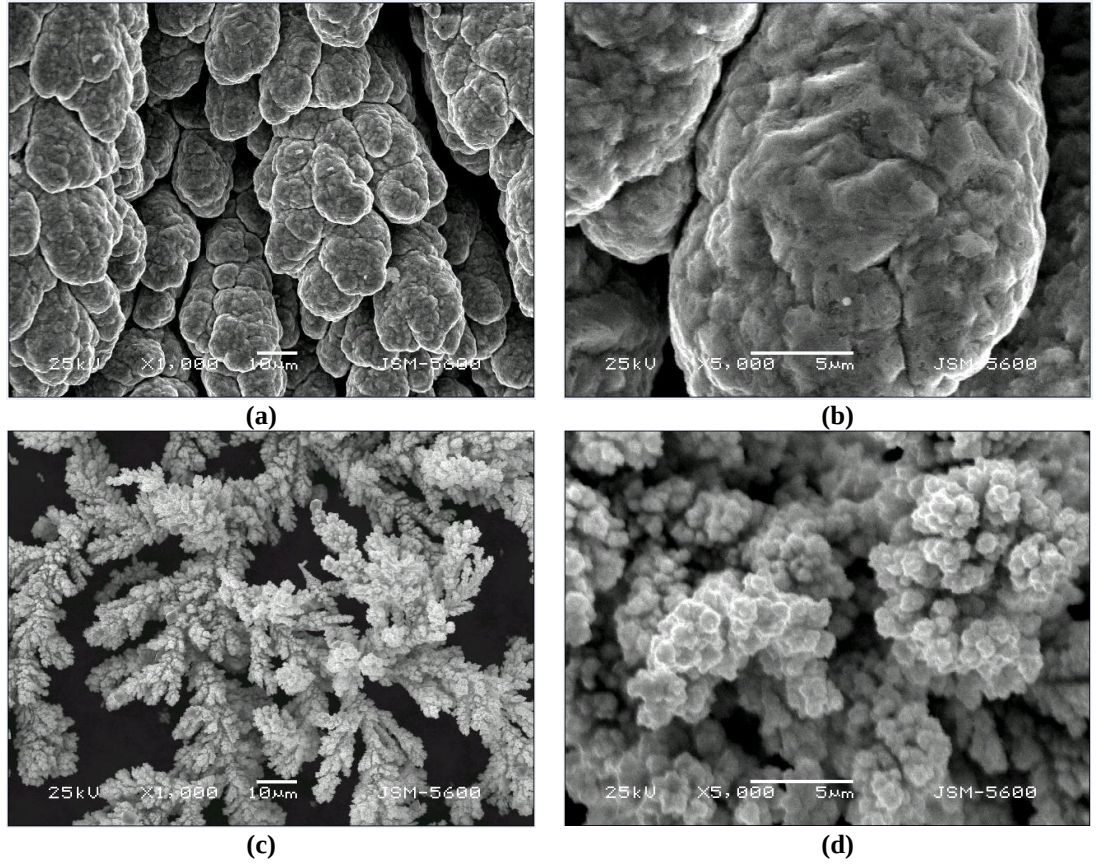
Sabit karıştırma koşullarında artan akım yoğunluğuna bağlı olarak tane boyutundaki incelme; artan aşırı voltaja bağlı olarak katotta hidrojen çıkışının bir fonksiyonudur. Akım randımanını aşırı etkilemeyecek kadar hidrojen ayrışmasına izin verilen döner

silindir katotlu hücrelerde, silindir çevresinde oluşan difüzyon tabakasının kalınlığı 15 μm mertebesinde, hidrojeniz ancak limit akım platosunda gelişen elektrolizlerde ise 25–30 μm civarındadır. Yani 250 mA/cm^2 de akım verimini büyük oranda etkilemeyen hidrojen çıkışı (ortalama hidrojen çıkış verimi, %2) elektroda yakın bölgede difüzyon tabakasını incelterek madde transferini olumlu yönde etkilemiş ve buna bağlı olarak hızlanan katodik redüksiyon sonucu tane yapısı küçülmüştür (Şekil 4.5a ve 4.5b).

Akım yoğunluğunun 300 mA/cm^2 değerinde katotta toplanan bakır tozun SEM görüntüleri Şekil 4.4 ve 4.5c’de verilmektedir. 300 mA/cm^2 akım yoğunluğunda katotta toplanan tozun yapısı diğer iki akım yoğunluğunda elde edilen tozlardan farklıdır. Artan akım yoğunluğu ile dendritik büyüme için gerekli süre azalmıştır. 300 mA/cm^2 de oluşan dendrit kolları aglomere bakır taneciklerinden değil, birbiri üzerinde büyüyen lamellerden oluşmaktadır. Dendrit kollarının genel görüntüsü ağaç yaprakları şeklindedir ve yakından bakıldığında hızlı kristalizasyona bağlı birincil ve ikincil kolların tipik görüntüsü görülmektedir. Dendrit kolları; 200 mA/cm^2 de aglomere olmuş bakır taneciklerinin 250 mA/cm^2 de deforme olmasını takiben 300 mA/cm^2 ’de yöne bağlı olarak yaprak, lameller şeklinde büyümesiyle tamamen farklı bir forma dönüşmüştür (Şekil 4.5). Tanelerin çekirdeklenme hızı, artan akım yoğunluğuna bağlı olarak artacağından, relatif düşük akım yoğunluklarında tozun genel yapısı düşük çekirdeklenme hızına bağlı olarak yoğunken, akım yoğunluğu artışı ile, genel yapı poroz/disperse forma dönüşmüştür.

Sabit çalışma şartlarında (10 g Cu^{2+}/L , 140 dak^{-1} , 30 ± 0.5 $^{\circ}\text{C}$) ve 200, 250, 300 mA/cm^2 olmak üzere üç farklı akım yoğunluğunda elde edilen bakır tozlarının görünür yoğunlukları sırasıyla, 1.25, 1.15 ve 1.50 g/cm^3 , spesifik yüzey alanları ise 5.13, 5.28 ve 5.14 m^2/g ’dır. Elde edilen bakır tozlarının spesifik yüzey alanlarında çalışma şartlarına bağlı olarak büyük bir değişim olmamakla birlikte, görünür yoğunluklarında değişim gözlenmiştir. 200 ve 250 mA/cm^2 ’lik akım yoğunluklarında elde edilen tozların genel mikro yapı görünüşleri benzerdir ve artan akım yoğunluğuna bağlı olarak tane boyutu incelmıştır. Bunun sonucunda da tozların görünür yoğunlukları azalmıştır. Ancak, akım yoğunluğunun daha da artması ile tozun morfolojisi değişim gösterdiğinden 300 mA/cm^2 ‘de ince yapılı toz elde edilmesine rağmen yoğunluk morfolojiye bağlı olarak 1.50 g/cm^3 değerine yükselmiştir.

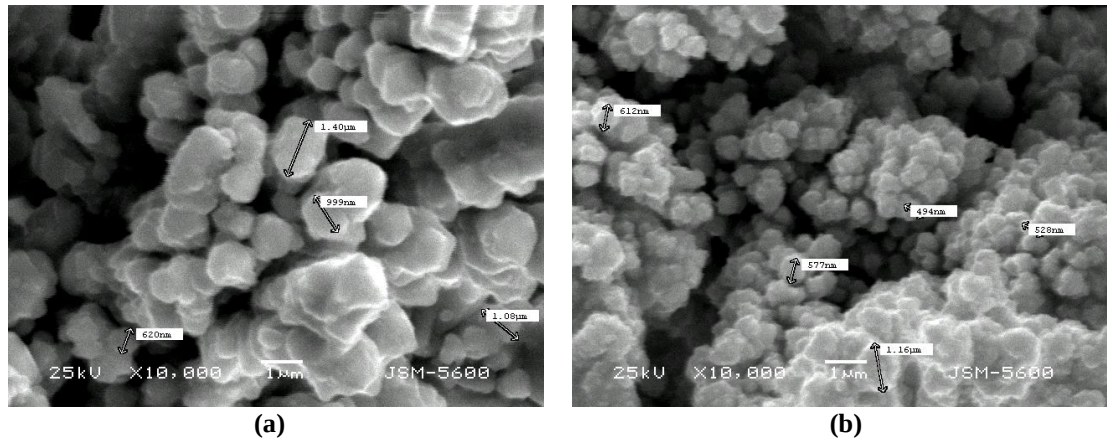
Konsantrasyon değişiminin üretim parametrelerine ve toz morfolojisine etkilerini akım yoğunluğuna bağlı olarak görebilmek için 200 ve 300 mA/cm² akım yoğunluklarında, 30 ±0.5°C ve 140 dak⁻¹ sabit şartlarda ve farklı bakır iyon konsantrasyonlarında (20, 10, 5 g Cu²⁺/L) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bakır tozlarına ait mikro yapı görüntüleri Şekil 4.6 ve 4.7’de verilmektedir. Sonuçlar elektrolit içersindeki bakır iyon konsantrasyonun tozun genel yapısını belirlemede önemli rol oynadığını göstermektedir. 20 g/L bakır konsantrasyonunda iri/kaba taneler ve bu tanelerin birleşmesi ile tane sınırları belirsiz blok yapı gözlenmektedir (Şekil 4.6a ve b). Düşey plaka elektrotlar yüzeyinde 25°C sıcaklıkta 20 g/L Cu²⁺ konsantrasyonundaki bir elektrolit için ölçülen limit akım yoğunluğu 42 mA/cm²’dir [27].



Şekil 4.6: Farklı bakır iyon konsantrasyonlarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a,b) 20 g Cu²⁺/L c,d) 5 g Cu²⁺/L [200 mA/cm², 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

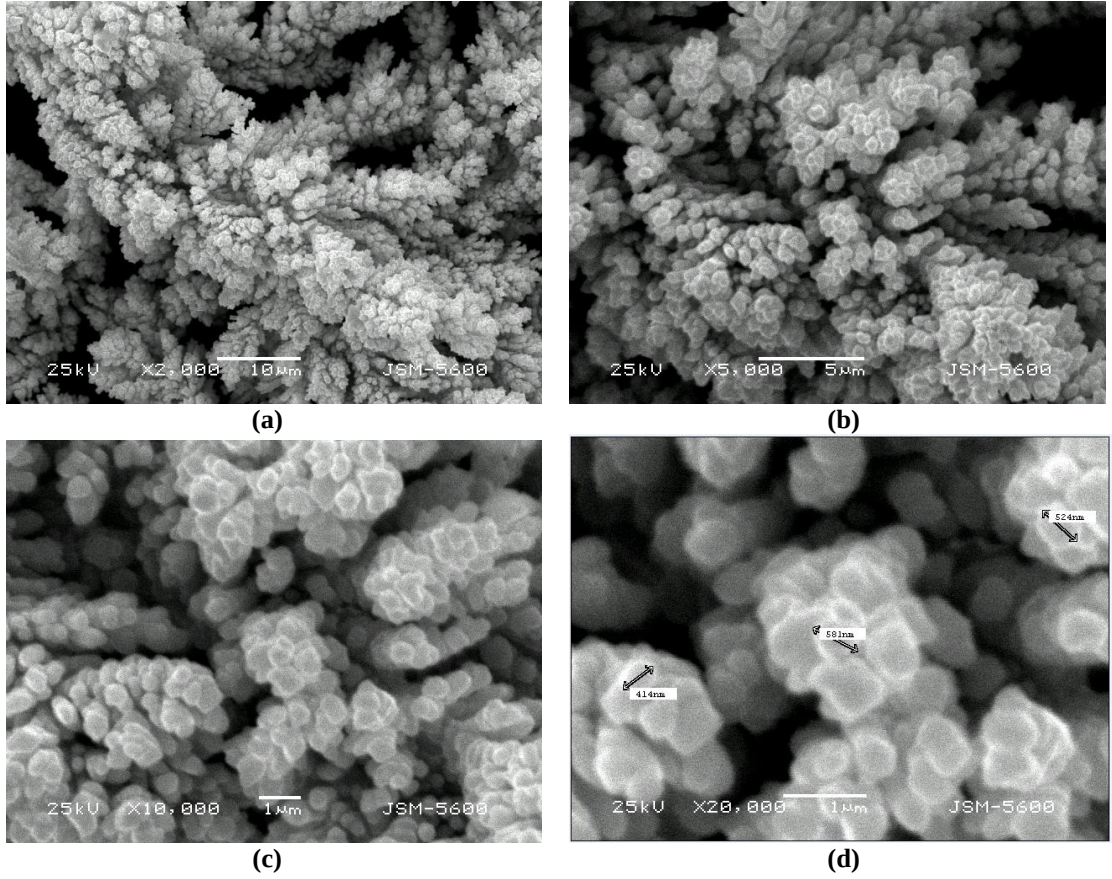
200 mA/cm² ve 20 g Cu²⁺/L çalışma şartlarında ise klasik düşey elektrotlu elektroliz sistemine ait limit akım değerinin yaklaşık 4.75 katında çalışılmasına rağmen limit akım platosunun sanki başlangıç noktasındaki bölgede elde edilen yapılara benzer kaba taneli bakır tozu elde edilmiştir (Şekil 4.6a ve b). Bunun nedeni döner silindirik katotlu hücrede

limit akım değerinin, klasik elektroliz hücrelerine oranla iyileşen hidrodinamik şartları ve büyüyen katot yüzey alanına bağlı olarak yüksek olmasıdır. Bu durum, özellikle düşük konsantrasyonlu çözeltilerden relatif yüksek akım verimleri ile toz elde edilebilmesi sonucunu da getirmiştir. Çalışma şartlarındaki bakır iyon konsantrasyonunun 10 g/L ye düşmesi ile yapı yukarıda ayrıntılı anlatıldığı gibi relatif ince taneciklerin aglomere olmasından oluşmuştur (Şekil 4.2). Konsantrasyon 5 g/L bakır değerine düştüğünde ise tozun genel olarak süngerimsi- poroz, ince taneli dendrit kollarından oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.6c ve d). Ana dendrit kolları ve bu kollara bağlı ikincil kollar, 5 g/L Cu^{2+} iyon konsantrasyonu şartlarında oldukça incelmıştır. Her iki bakır konsantrasyonunda (10 ve 5 g/L Cu^{2+}) dendrit kollarını aglomere olan bakır tanecikleri oluştururken, düşük bakır konsantrasyonunda (5 g/L Cu^{2+}) sistemin relatif olarak daha çabuk limit akım değerine ulaşmasından dolayı aglomere olan taneciklerin boyutu küçülmüş ve tane şekli küreselleşmiştir. Ortalama tane boyutu 10 g Cu^{2+} /L konsantrasyonunda $1.00 \pm 0.4 \mu\text{m}$. iken 5 g Cu^{2+} /L de mikron altına inmiştir (Şekil 4.7a ve b).



Şekil 4.7: Farklı bakır iyon konsantrasyonlarında elde edilen bakır tozlarına ait SEM görüntüleri
a) 10 g Cu^{2+} /L, b) 5 g Cu^{2+} /L [200 mA/cm², 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

200 mA/cm² akım yoğunluğunda, azalan konsantrasyona bağlı olarak aglomere olan tozun tane boyutunun küçülmesi dışında genel karakteristiğinde önemli bir değişiklik olmazken, 300 mA/cm² de konsantrasyonun 10 g/L'den 5 g/L bakır iyonuna düşmesi ile tozun mikro yapısı değişim göstermiştir. Dendrit kolları 10 g/L'de uzamış bakır lamellerinden oluşurken, konsantrasyonun düşüşü ile taneler küresel formu zorlayan yapıya dönüşmüştür (Şekil 4.5c ve Şekil 4.8b).



Şekil 4.8: 300 mA/cm² ve 5 g Cu²⁺/L şartlarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri
a) x2000, b) x5000, c) x10.000, d) x20.000 büyütme [140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

Bununla birlikte, 5 g Cu²⁺/L iyon konsantrasyonundaki elektrolitten 200 ve 300 mA/cm² akım yoğunluğu şartlarındaki deneylerden elde edilen toz yapıları benzer özellikler göstermektedir (Şekil 4.7b ve Şekil 4.8c). Her iki toz yapısı süngerimsi – poroz dendrit kollarından oluşmaktadır (Şekil 4.6c ve Şekil 4.8a). 5 g Cu²⁺/L iyon konsantrasyonunda ki elektrolitten elde edilen aglomere bakır tozlarının ortalama tane boyutu 300 mA/cm² akım yoğunluğunda, 400–600 nm ortalama değerine düşmüştür (Şekil 4.8d). Yapılardaki benzerliğin nedeni, her iki elektroliz şartında birbirine yakın miktarda hidrojen çıkışından kaynaklı olduğu düşünülebilir. Başka bir ifade ile 5 g Cu²⁺/L iyon konsantrasyonunda 200 ve 300 mA/cm² akım yoğunluğu şartlarında hidrojen çıkış verimi birbirine yakın seviyelerdedir (sırasıyla %21.8 ve % 29.4). Hidrojen gazının çıkışı her iki elektrolizde de elektroda yakın bölgelerde benzer hidrodinamik şartları sağladığından, katottan ayrılan tozun mikro yapısı her iki elektroliz sonrasında benzer

yapılardadır. 5 g Cu²⁺/L iyon konsantrasyonunda 200 ve 300 mA/cm² akım yoğunluğu şartlarında gerçekleştirilen deneylere ait veriler Tablo 4.2’de verilmektedir.

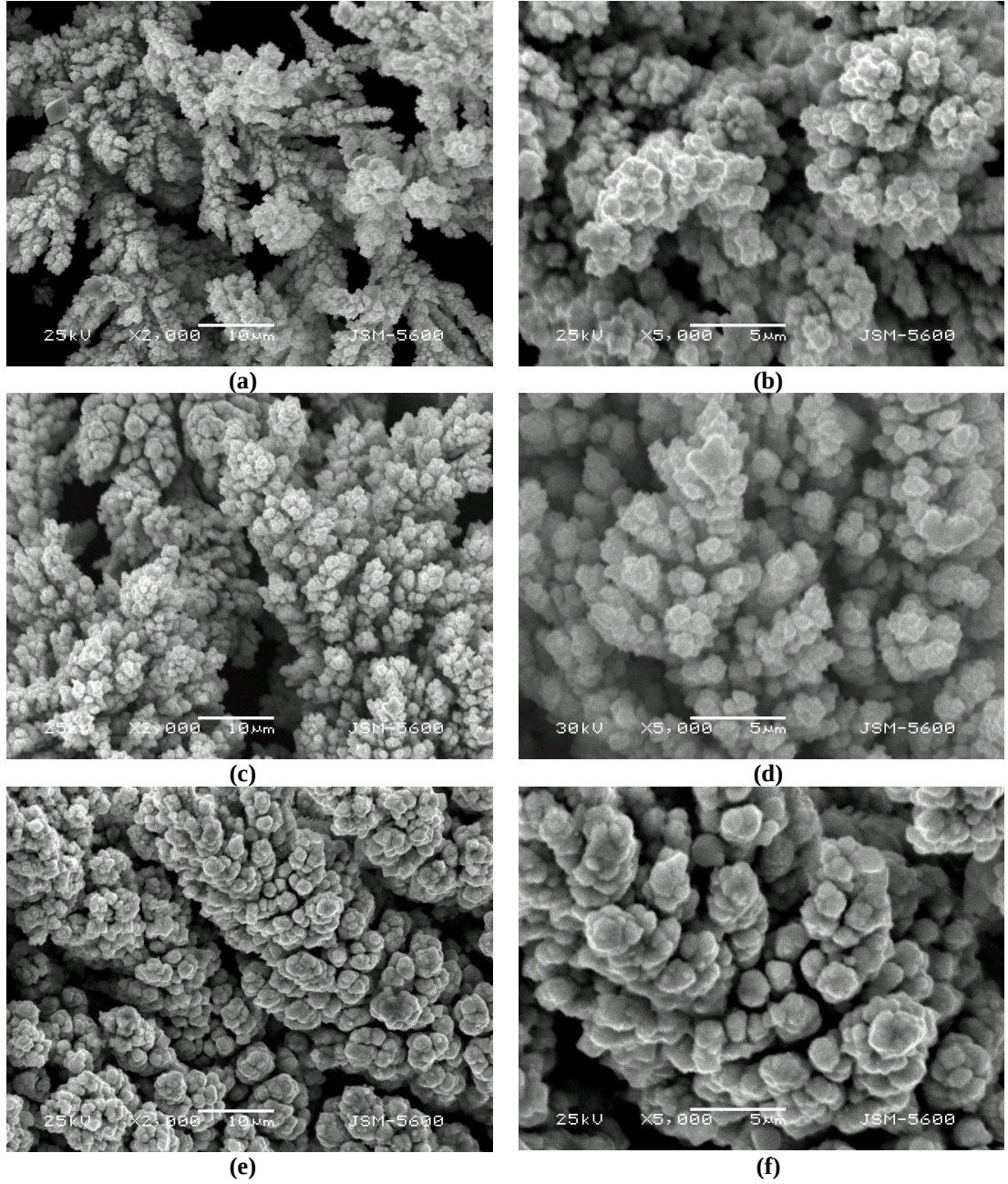
Tablo 4.2: 5 g Cu²⁺/L iyon konsantrasyonunda ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen elektroliz verileri [5 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C].

Akım Yoğunluğu [mA/cm ²]	Akım Verimi [%]	Katot Polarizasyonu [η/mv]	Spesifik Enerji Tüketimi [Ws /kWh/kg]
200	78.2	920–1110	3.59
300	70.6	1380–1425	4.10

Sabit çalışma şartlarında (200 mA/cm² 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C) ve 20, 10, 5 g Cu²⁺/L olmak üzere üç farklı bakır iyon konsantrasyonundaki çözeltilerden elde edilen tozların görünür yoğunlukları sırasıyla, 2.50, 1.25 ve 0.77 g/cm³, spesifik yüzey alanları ise 3.28, 5.13 ve 6.85 m²/g’dir. Azalan iyon konsantrasyonuna bağlı olarak tane yapısının incelenmesi ve bunun sonucunda da yüzey alanın artarak görünür yoğunluğunun azalması gözlenmiştir.

Katot devir hızının toz mikro yapısı ve üretim verilerine etkisini incelemek amacıyla 200 mA/cm², 5 g Cu²⁺/L, 30±0.5 °C sabit şartlarda ve 140, 550 ve 1100 dak⁻¹ olmak üzere üç farklı katot devir hızında bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Artan katot devir hızına bağlı olarak değişen toz morfolojisi Şekil 4.9’da verilmektedir. Katot devir hızının 140 dak⁻¹ değerinden 550 dak⁻¹ değerine çıkmasıyla disperse ve poroz toz yapısı, aglomere olmuş bakır tanelerinin boyutunun artmasına bağlı olarak, yoğun ve sıkı bir hal almıştır (Şekil 4.9a ve c). Devir hızının 1100 dak⁻¹ değerine çıkmasıyla toz yapısı, tek yönde büyüyen, taneciklerin birleşerek büyüdüğü genel itibarıyla kaba taneli bir forma dönüşmüştür (Şekil 4.9e).

Morfolojideki bu değişimin nedeni artan karıştırma hızıyla elektrolitik toz üretimi için gerekli minimum akım anlamına gelen limit akım değerinin yükselmesidir. Artan limit akım değerine ve diğer elektroliz şartlarına bağlı olarak katot ürünü toz değil, kompakt yapıda olmayı tercih edecektir. Deney şartlarında, düşük konsantrasyona (5 g Cu²⁺/L) bağlı olarak katot ürünü kompakt değil kaba taneli toz şeklinde yüzeyde birikmiştir.



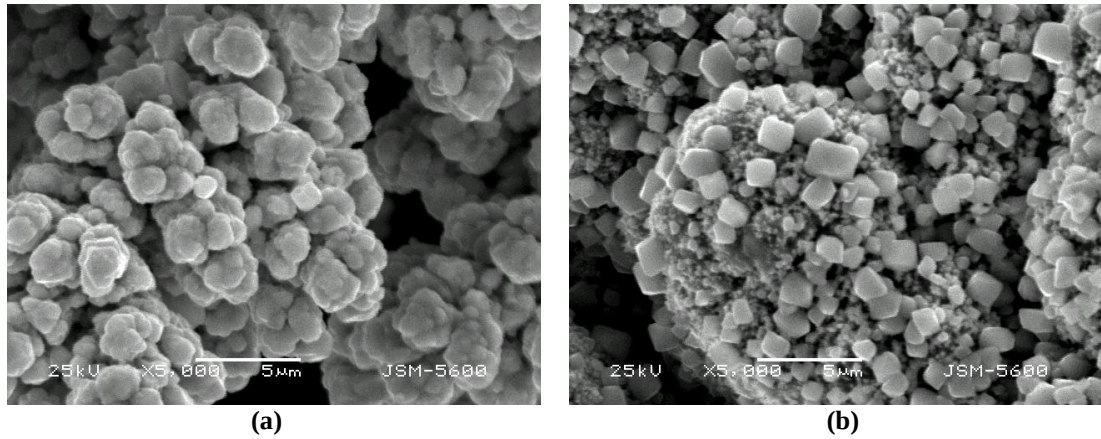
Şekil 4.9: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen bakır tozlarına ait SEM görüntüleri a,b) 140 dak⁻¹ c,d) 550 dak⁻¹ e,f) 1100 dak⁻¹ [200 mA/cm², 5 g Cu²⁺/L, 30±0.5 °C].

Katodun yüksek devir hızlarında ve yüksek bakır iyon konsantrasyonlarında (20 g Cu²⁺/L) gerçekleştirilen ön deneylerde elde edilen nodular-kompakt yapıdaki katot ürünüde bu sonucu destekler niteliktedir. Yüksek katot devirlerinde yüksek akım verimleri ile katotta toz ürün elde etmenin yolu ancak düşük konsantrasyonlu (< 2 g Cu²⁺/L) çözeltiler ile çalışıldığında mümkün olabilmektedir [27]. Akım verimi artan devir hızına bağlı olarak sırasıyla %78.2, 92.8 ve 100 olmuştur (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: Katot devir hızına bağlı olarak değişen elektroliz verileri
[200 mA/cm², 5 g Cu²⁺/L, 30±0.5 °C].

Katot Devir Hızı [dak ⁻¹]	Akım Verimi [%]	Katot Polarizasyonu [η/mv]	Spesifik Enerji Tüketimi [Ws /kWh/kg]
140	78.2	920-1110	3.59
550	92.8	870-1000	2.89
1100	100	770-855	2.72

Şekil 4.10'da önceki seride olduğu gibi 200 mA/cm², 30 ±0.5 °C ancak 10 g/L Cu²⁺ sabit deney şartlarında, 140 ve 550 dak⁻¹ olmak üzere farklı katot devir hızlarında elde edilen bakır tozlarına ait SEM görüntüleri verilmektedir. Aynı akım yoğunluğu ve sıcaklıkta (200 mA/cm², 30 ±0.5 °C) ancak daha yüksek konsantrasyonlarda gerçekleştirilen (10 g/L Cu²⁺) deneylerde, 140 dak⁻¹ dan 550 dak⁻¹ artan katot devir hızına bağlı olarak, elde edilen toz partiküllerinde, dendritik büyüme başlamadan önce gözlenen yüzey merkezli kübik yapıdaki bakır kristallerinin birleşmesiyle oluşan kaba taneli yapılar belirgin olarak görülmektedir (Şekil 4.10b).

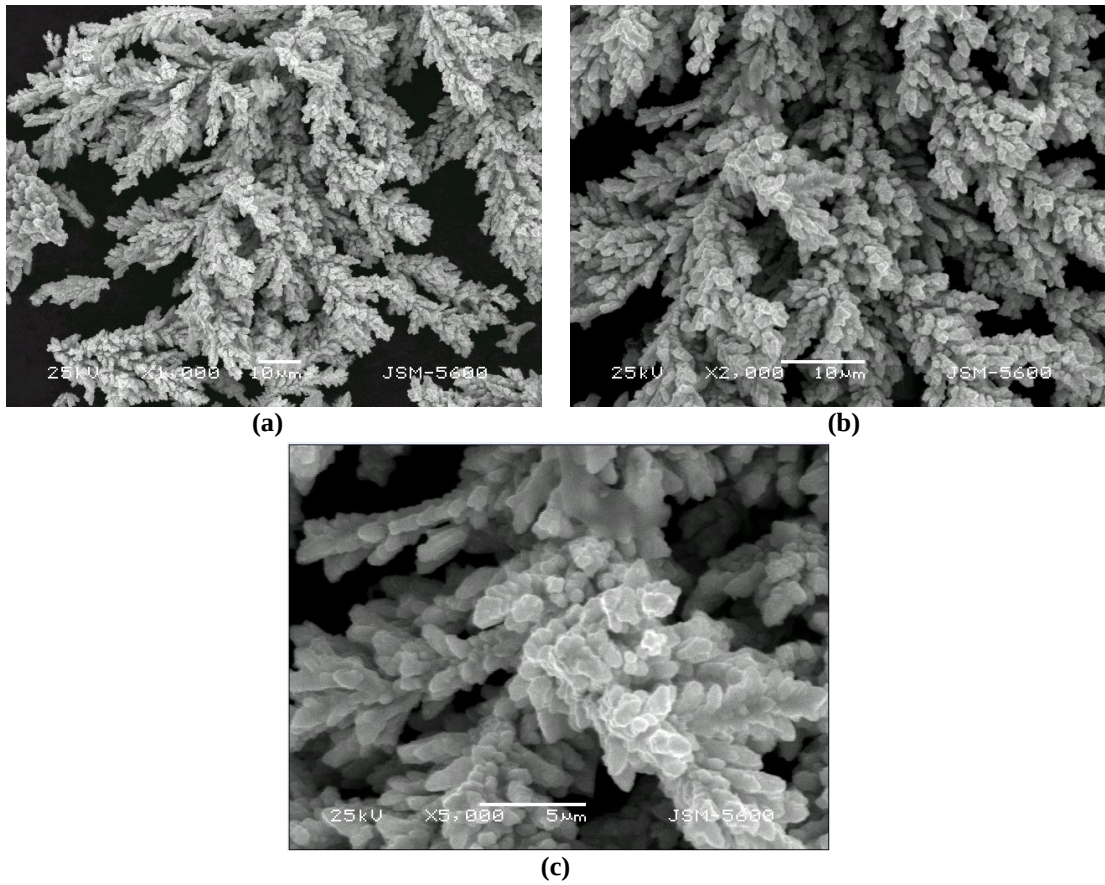


Şekil 4.10: 140 dak⁻¹ ve 550 dak⁻¹ olmak üzere farklı katot devir hızlarında elde edilen bakır tozlarına ait SEM görüntüleri a) 140 dak⁻¹, b) 550 dak⁻¹ [200 mA/cm², 10 g Cu²⁺/L, 30±0.5 °C].

Sabit çalışma şartlarında (200 mA/cm², 5 g Cu²⁺/L, 30 ±0.5 °C) ve 140, 550, 1100 dak⁻¹ olmak üzere üç farklı karıştırma hızında elde edilen tozların görünür yoğunlukları sırasıyla, 0.77, 1.10 ve 2.10 g/cm³, spesifik yüzey alanları ise 6.85, 5.75 ve 4.55 m²/g'dır. Artan karıştırma hızına bağlı olarak tane yapısı kabalaşmış ve bunun sonucunda da tozların yüzey alanı düşerek görünür yoğunlukları artmıştır. Benzer durum diğer tüm çalışma şartları sabit iken, bakır iyon konsantrasyonunun 10 g Cu²⁺/L

olduğu durumda da gözlenmiştir. Düşük katot devir hızında (140 dak^{-1}) elde edilen tozların görünür yoğunluğu ve spesifik yüzey alanı değerleri 1.25 g/cm^3 ve $5.13 \text{ m}^2/\text{g}$ iken devir hızının artması ile (550 dak^{-1}) değerler 2.95 g/cm^3 ve $3.18 \text{ m}^2/\text{g}$ olmuştur.

Sıcaklığın toz üretimi ve morfolojisine etkilerini görebilmek amacıyla 200 mA/cm^2 , $10 \text{ g Cu}^{2+}/\text{L}$, 140 dak^{-1} sabit deney şartlarında 30 ve $60 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. $60 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen bakır tozlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.11'de verilmektedir.



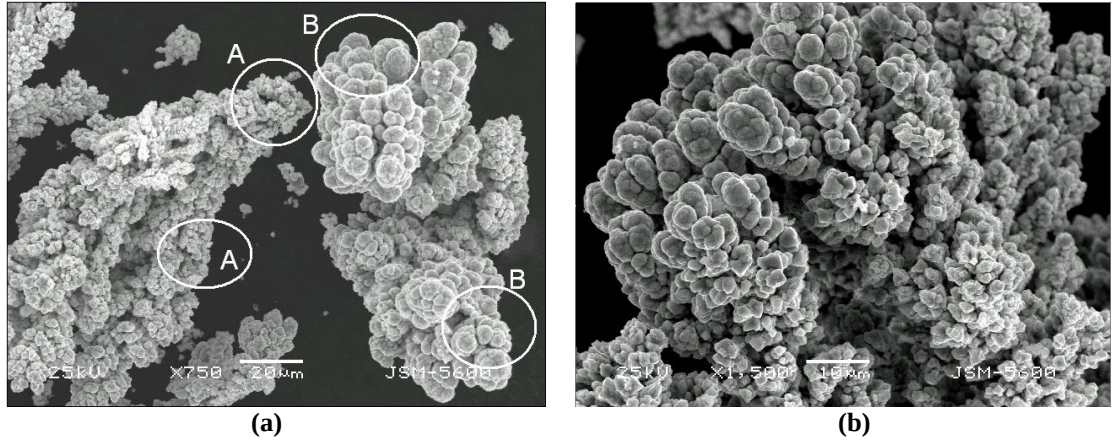
Şekil 4.11: 200 mA/cm^2 ve $60 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ deney şartlarında elde edilen bakır tozuna ait SEM görüntüleri a) x 1000, b) x 2000, c) x 5000 büyütme [$10 \text{ g Cu}^{2+}/\text{L}$, 140 dak^{-1}].

Diğer tüm deney şartları sabit iken sıcaklığın 30°C ' den $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye çıkması ile mikro yapı üç boyutta gelişen sık/yoğun dendrit kollarından (Şekil 4.2), tercihli olarak tek yönde büyüyen poroz, ana dendrit kolları üzerinden gelişen ikincil, üçüncül dendrit kollarının olduğu disperse yapıya dönüşmüştür (Şekil 4.11a ve b). Düşük sıcaklıkta dendrit kollarını yuvarlak hatlı, küresel formdaki aglomere bakır tanecikleri

oluştururken (Şekil 4.5a), sıcaklığın artmasıyla dendrit kolları ve aglomere bakır tanecikleri önemli ölçüde incelmektedir (Şekil 4.11c). Sabit çalışma şartlarında (200 mA/cm^2 , $10 \text{ g Cu}^{2+}/\text{L}$, 140 dak^{-1}) ve $30, 60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ olmak üzere iki farklı sıcaklıkta elde edilen bakır tozlarının görünür yoğunlukları sırasıyla, 1.25 ve 0.95 g/cm^3 , spesifik yüzey alanları ise 5.13 ve $7.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.

Akım verimi, sıcaklığın artmasıyla % 100'den bir miktar gerileyerek % 92.5 değerine düşerken, spesifik enerji tüketimi $2.72 \text{ kWh/kg}_{\text{Cu}}$ dan $2.76 \text{ kWh/kg}_{\text{Cu}}$ değerine yükselmiştir. Akım verimindeki düşüş ve mikro yapıdaki incelmenin nedeni hidrojen fazla voltajının artan sıcaklığa bağlı olarak azalmasıdır. Bunun yanında artan sıcaklıkla birlikte çözeltinin kinematik viskozitesi (ν) de azalmaktadır. Azalan kinematik viskozite hidrodinamik şartların iyileşmesine katkıda bulunarak hidrojen fazla voltajına bağlı akım verimi kayıplarının büyük oranda artmasını engellemektedir.

Sıyırıcının etkisini görebilmek amacıyla 200 mA/cm^2 $10 \text{ g Cu}^{2+}/\text{L}$, $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ deney şartlarında ancak sıyırıcı kullanılmadan gerçekleştirilen deneye ait SEM görüntüleri Şekil 4.12'de verilmektedir.

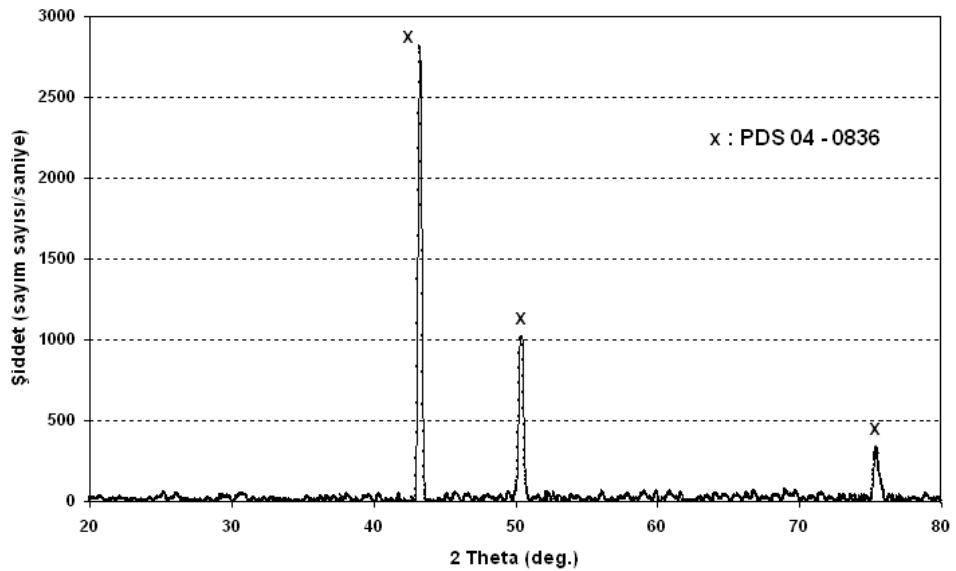


Şekil 4.12: Sıyırıcının toz morfolojisine etkisi a) x 750 büyütmede, b) x 1500 büyütmede genel yapı [200 mA/cm^2 , 140 dak^{-1} , $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$].

Genel görüntü dikkatli incelendiğinde iki farklı yapı olduğu görülmektedir (Şekil 4.12a). Toz yapısının, sınırları belirgin geometrik tanecikler (A Bölgesi) ve bu taneciklerin büyüyerek köşelerinin yuvarlandığı genel görüntüsü itibarıyla karnabahar benzeri iri-kaba taneciklerden oluştuğunu (B Bölgesi) söylemek mümkündür. Her iki

yapının da elektrolizin farklı sürelerinde birbirinden bağımsız olarak gelişmeyip, aksine iri taneli yapının relatif ince taneli yüzey üzerinden geliştiği Şekil 4.12b’de görülmektedir. Dendrit kollarını oluşturan aglomere bakır tozlarının büyüyerek irileşmesi deney şartlarının sürekli olmamasından kaynaklıdır. Elektroliz süresince katot yüzeyinde biriken dendritik yapı katot yüzey alanını sınırlayıcının olmamasından dolayı tanımsız olarak büyümüştür. Büyüyen yüzey alanı sabit akım (galvanostatik) çalışma şartlarında akım yoğunluğunun düşmesine neden olduğundan katot üzerinde relatif ince ve kaba/iri taneli olmak üzere farklı boyutlarda birikme gözlenmiştir.

200 mA/cm², 140 dak⁻¹, 10 g Cu²⁺/L ve 30 ±0.5 °C çalışma şartlarında elde edilen bakır tozuna ait XRD Analizi Şekil 4.13’de verilmektedir.



Card No. 04-0836	Quality *	No.	2theta	d-value	Int.	h k l
Formula Cu		1	43.295	2.0880	100	1 1 1
Name Copper, syn		2	50.431	1.8080	46	2 0 0
Elements Cu		3	74.127	1.2780	20	2 2 0
		4	89.926	1.0900	17	3 1 1
		5	95.135	1.0436	5	2 2 2
		6	116.911	0.9038	3	4 0 0
System a 3.6150 b 3.6150 c 3.6150		7	136.496	0.8293	9	3 3 1
Cubic alpha 90.000 beta 90.000 gamma 90.000		8	144.700	0.8083	8	4 2 0
Target  Lambda 1.54050						

Şekil 4.13: 200 mA/cm², 10 g Cu²⁺/L, 140 dak⁻¹, 30±0.5 °C şartlarında elde edilen bakır tozuna ait XRD analizi.

4.2. ELEKTROKİMYASAL BAKIR-ÇİNKO ALAŞIM TOZU ÜRETİMİ DENEY SONUÇLARI

4.2.1. Çalışma Şartlarının Alaşım Bileşimine Etkisi

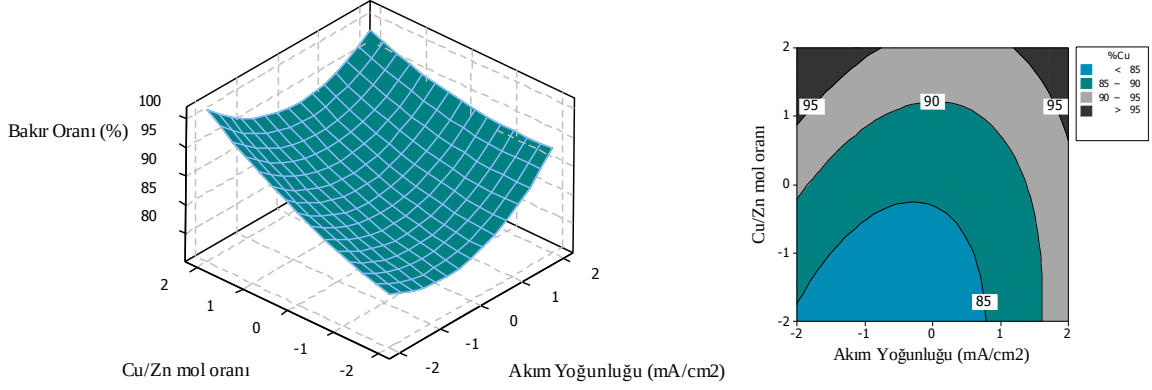
Gerçekleştirilmiş deneyler sonucunda çalışma şartları çerçevesinde incelenmiş olan Cu/Zn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi parametrelerin, tek başlarına ve birbirleriyle etkileşimleri göz önüne alınarak alaşım bileşimi üzerine etkisini gösteren uygun yüzey modeli Eşitlik 4.1 ile verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 y_1 (\%Cu) = & 85.82 + 2.81X_1 + 0.75X_2 + 0.55X_3 + 2.89X_4 + 0.51X_1^2 \\
 & + 1.64X_2^2 + 2.16X_3^2 + 1.11X_4^2 - 0.72X_1X_2 + 0.56X_1X_3 \\
 & - 1.45X_1X_4 - 1.71X_1X_3
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Pirofosfat ($K_4P_2O_7$) esaslı elektrolitlerden üretilen toz Cu-Zn alaşımlarındaki bakır oranları değişen çalışma şartlarına bağlı olarak Şekil 4.14 -4.19 arasındaki yanıt yüzey grafiklerinde (ağ diyagramları) verilmektedir.

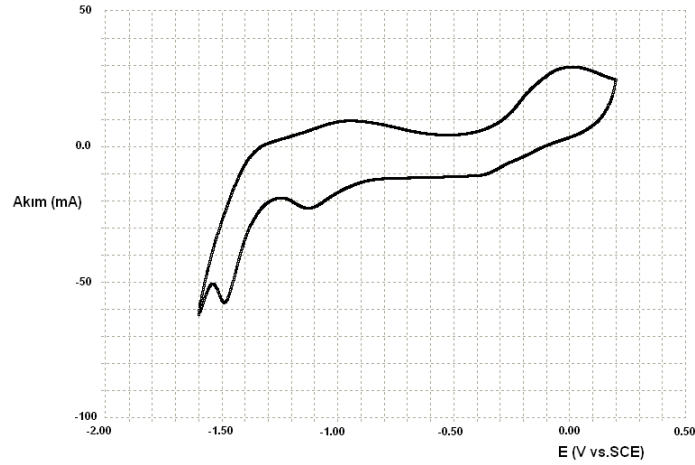
Şekil 4.14’de pirofosfat çözeltisi içerisindeki Cu/Zn mol oranının ve akım yoğunluğunun alaşımdaki bakır içeriği üzerine etkisi verilmektedir. Sabit sıcaklık, sabit karıştırma hızı ve beş ayrı seviyedeki akım yoğunluğu değerlerinde çözelti içerisindeki Cu/Zn mol oranı arttırıldığında elde edilen alaşımın bakır içeriğinde pozitif ve lineer bir artış gözlenmiştir ($p(X_1) < 0,001$; $p(X_1^2) > 0,05$). Düşük akım yoğunluklarında Cu/Zn mol oranının artışı ile bakır içeriğinde meydana gelen değişim, yüksek akım yoğunluklarına göre daha belirgin olarak kendini göstermektedir. İncelenen tüm Cu/Zn mol oranlarında akım yoğunluğunun bakır içeriği üzerine etkisi pozitif lineer ve pozitif paraboliktir ($p(X_2) < 0,008$; $p(X_2^2) < 0,001$). Özellikle yüksek Cu/Zn mol oranları için parabolik etki daha belirgin olarak görülmektedir. Şekil 4.14 ve Eşitlik 4.1 den Cu/Zn mol oranı ve akım yoğunluğunun tek başlarına etkilerinin yanı sıra ortak etkilerinin de elde edilen toz alaşımın bakır içeriği üzerinde önemli olduğu görülmektedir ($p < 0,03$). Her iki parametrenin de maksimum değerlerinde veya düşük akım yoğunluğu ve yüksek Cu/Zn mol oranlarında elde edilen alaşımın bakır oranı birbirine yakın ve yüksek

seviyelerdedir. Alaşım bileşimine akım yoğunluğunun etkisi elektrolitteki Cu/Zn mol oranına bağlı olarak değişmektedir.



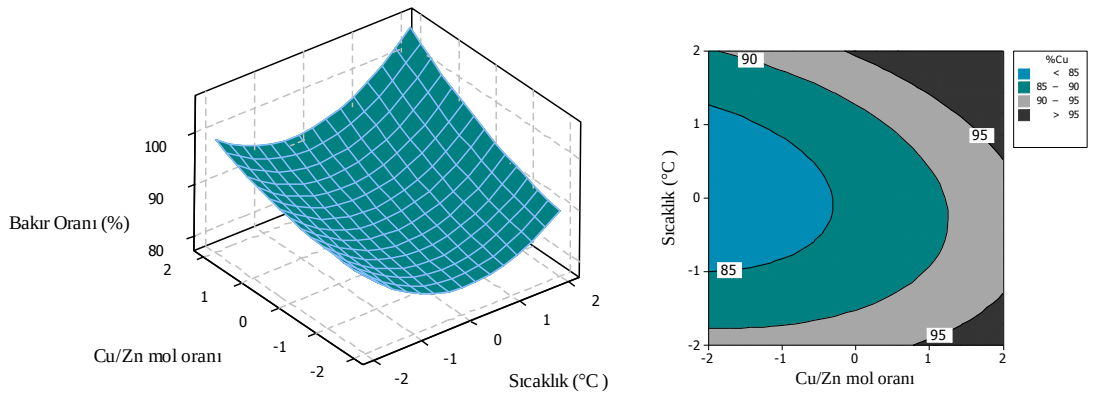
Şekil 4.14: Akım yoğunluğu ve Cu/Zn mol oranının fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

Çözelti içerisinde Cu/Zn mol oranının eşit (seviye -2) ve bakırın çinkoya göre 9 kat fazla (seviye +2) olduğu çözeltilerde artan akım yoğunluğuna bağlı olarak elde edilen alaşımın bakır içeriği özellikle 125 mA/cm²'lik akım yoğunluğu değerinden sonra artmaktadır. Çözelti içerisinde bakır iyonlarının çinkoya oranla 9 kat fazla olduğu koşullarda, bulk çözelti içerisinde toplam iyon konsantrasyonu içerisinde bakır iyonu konsantrasyonu oranı çok yüksek olduğundan, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında, katoda yakın bölgede redüklenmeye hazır metal iyonu bakır lehine artacağından sonuçta katodik ürün içerisindeki bakır oranı artmıştır. Bakır ve çinkonun eşit mol oranlarında çözeltide bulunması durumunda ise, katoda yakın bölgede redüksiyona hazır iyon tipi, konsantrasyon ve hidrodinamik şartlardan bağımsız olarak sadece akım yoğunluğundan etkilenir. Bakır ve çinkonun mol oranlarının eşit olduğu çözeltide (seviye -2), artan akım yoğunluğuna bağlı olarak alaşımdaki bakır miktarının artışı bakır ve çinkonun bazik şartlardaki redüksiyon potansiyellerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.15'deki Çevrimsel Voltametri diyagramından da görüldüğü gibi bakır ve çinkonun redüksiyon potansiyelleri sırasıyla -1.15V ve -1.45V'tur. Bakırın çinkoya göre daha küçük redüksiyon potansiyeline sahip olmasından kaynaklı olarak artan akım yoğunluğu şartlarında bakırın katotta birikmesi daha hızlı meydana gelmektedir.



Şekil 4.15: Pirofosfat esaslı çözeltiden Cu-Zn redüksiyonu için çevrimsel voltametri diyagramı (S: 0.25 mm²).

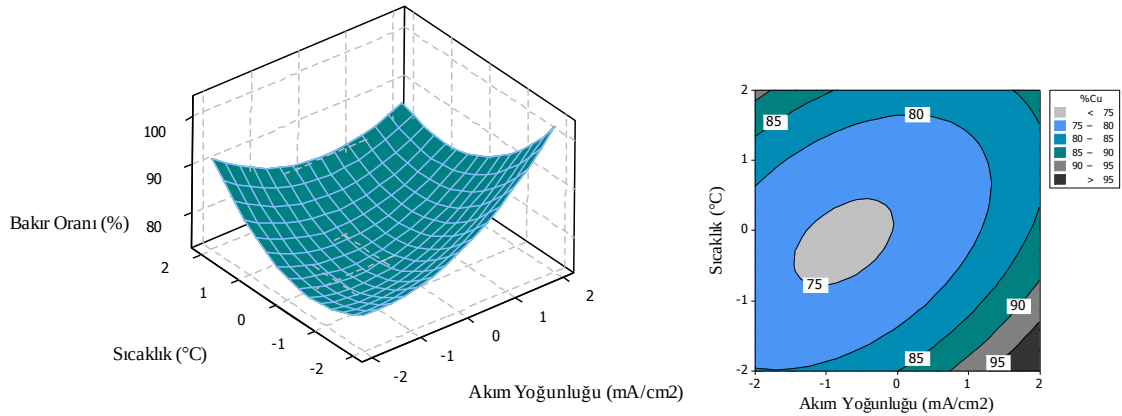
Şekil 4.16’da Cu/Zn mol oranı ve sıcaklığın alaşım bileşimi üzerine etkisi verilmektedir. Sıcaklığın alaşımdaki bakır içeriği üzerine etkisi pozitif lineer ve pozitif paraboliktir ($p(X_3) < 0,04$; $p(X_3^2) < 0,001$). Karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun merkez değerlerinde, düşük Cu/Zn mol oranlarında alaşım bileşimini belirlemede sıcaklığın etkisi parabolik iken, artan Cu/Zn mol oranlarında bu etki parabolik–lineere dönüşmüştür. Cu/Zn mol oranı ve sıcaklığın ortak etkileri alaşım bileşiminin belirlenmesinde önemlidir ($p < 0,08$). Düşük sıcaklık ve yüksek Cu/Zn mol oranlarında tersi çalışma koşullarına göre daha yüksek bakır içeren alaşım tozu elde edilebilmektedir. Her iki parametrenin birlikte artırılması durumunda elde edilen alaşımın bakır oranı yüksek seviyelerdedir.



Şekil 4.16: Cu/Zn mol oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

Bakır ve çinkonun iyon yarıçapları birbirine yakın olmakla birlikte bakırın iyon yarıçapı (0.73 Å) çinkonunkinden (0.74 Å) küçüktür. Artan sıcaklığa bağlı olarak bakırın iyon mobilitesi çinko iyonuna göre daha hızlanır ve difüzyon tabakası içerisinde bulunma oranı çinkoya oranla artar. Bunun sonucu olarak ta, diğer tüm şartlar sabit iken tüm Cu/Zn mol oranlarında artan sıcaklığa bağlı olarak alaşımdaki bakır oranı içeri artar.

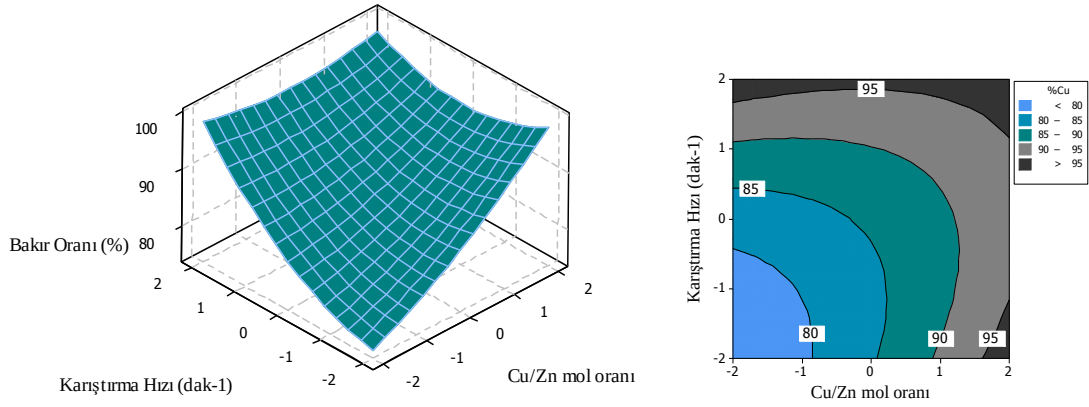
Şekil 4.17’de diğer parametreler sabit tutularak, alaşım bileşimindeki bakır miktarı üzerine sıcaklık ve akım yoğunluğunun etkisi verilmiştir. Şekil 4.17’deki ağ diyagramı incelendiğinde sıcaklık ve akım yoğunluğunun alaşım bileşimi üzerine ortak etkisinin önemli olduğu görülmektedir ($p < 0,001$). Akım yoğunluğu ve sıcaklığın birlikte artması ile alaşım içerisindeki bakır miktarı parabolik olarak artmaktadır. Akım yoğunluğuna bağlı olarak sıcaklığın etkisi iki farklı şekildedir. Düşük akım yoğunluklarında sıcaklık artışı ile birlikte toz alaşımın bakır içeriği artarken, yüksek akım yoğunluklarına çıkıldıkça azalmaktadır. Benzer şekilde, düşük sıcaklıklarda akım yoğunluğu artışına bağlı olarak alaşım bileşiminin bakır içeriği lineer olarak artarken, yüksek sıcaklıklarda bu ilişki parabolik olarak seyretmektedir.



Şekil 4.17: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

Şekil 4.18’de Cu/Zn mol oranı ve karıştırma hızının alaşım bileşimine etkisi verilmektedir. Karıştırma hızının alaşım bileşimine etkisi pozitif lineer ve pozitif paraboliktir ($p(X_4) < 0,001$; $p(X_4^2) < 0,002$). Şekil 4.18’de görüldüğü gibi, akım yoğunluğu ve sıcaklığın merkez değerleri için, düşük Cu/Zn mol oranlarında artan karıştırma hızına bağlı olarak toz alaşımın bakır içeriği lineer olarak artarken, yüksek

Cu/Zn oranlarında bu etki parabolik olarak kendini göstermektedir. Cu/Zn mol oranı ve karıştırma hızının bakır içeriği üzerine ortak etkisi önemlidir ($p < 0,001$). Yüksek karıştırma hızlarında alaşımdaki bakır oranı Cu/Zn mol oranına bağlı olarak değişmemektedir. Yüksek Cu/Zn mol oranları ve karıştırma hızları ile düşük Cu/Zn mol oranları ve yüksek karıştırma hızlarında veya tersi işlem koşullarında elde edilen toz alaşımların bakır içerikleri birbirlerine yakın ve yüksek seviyelerde seyretmektedir.

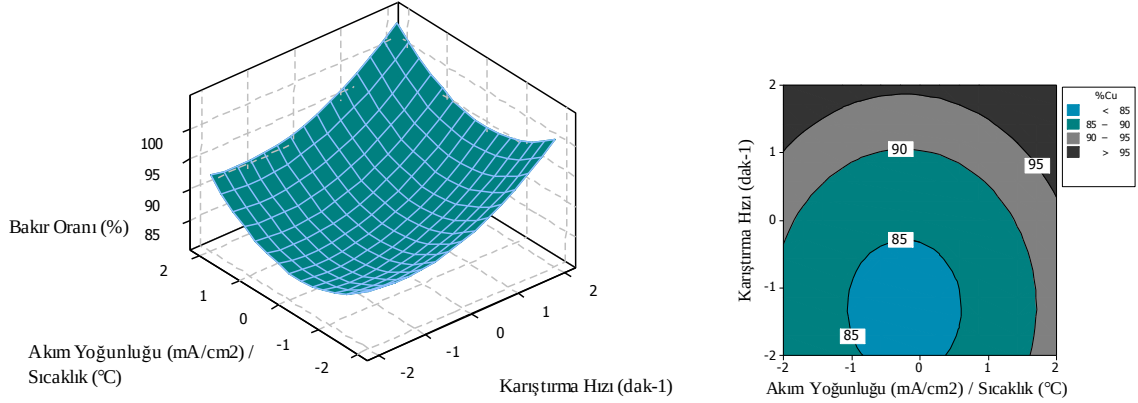


Şekil 4.18: Cu/Zn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

Difüzyon tabakası içerisinde öncelikli olarak redüklenen bakır iyonu konsantrasyonu şayet yeterli hidrodinamik şartlar sağlanamazsa zamana bağlı olarak azalacaktır. Katot yüzeyine yakın bölgeye artan karıştırma hızı ile birlikte iyon transferi hızlanırken, elektrot yüzeyinden elektrolit içerisine serbest ligandın transferi artacaktır. Madde transferi etkin karıştırma koşullarında difüzyonun yanında, konveksiyonla da gerçekleştiğinden, difüzyon tabakası içerisinde elektroda yakın bölgede her zaman redüklenecek bakır iyonu bulunacaktır. Buna bağlı olarak ta her Cu/Zn mol oranında alaşımdaki bakır içeriği artacaktır. Karıştırma hızı alaşımın bileşimini belirlemede etkin bir parametredir. Şekil 4.18 sabit akım yoğunluğu şartlarında çizilmiş bir diyagramdır. Ancak ön deneyler göstermiştir ki, yüksek bakır/çinko mol oranında karıştırma olmaksızın artan akım yoğunluklarında alaşımın bakır içeriği düşmektedir.

Karıştırma hızının akım yoğunluğu ve sıcaklık parametreleri ile alaşım bileşimine ortak etkileri benzer olduğundan tek bir ağ diyagramı olarak verilmiştir (Şekil 4.19). Çalışılan

tüm karıştırma hızlarında, akım yoğunluğu ve sıcaklığın merkez değerlerinde elde edilen toz alaşımın bakır içeriği, uç değerlerinde elde edilen alaşımın bakır içeriğine oranla daha düşük seviyelerdedir. Yüksek karıştırma hızlarında sıcaklık veya akım yoğunluğunun artmasıyla alaşımdaki bakır miktarı parabolik olarak artmaktadır.



Şekil 4.19: Karıştırma hızı, akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak alaşım bileşiminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

4.2.2. Çalışma Şartlarının Akım Verimine Etkisi

Bu çalışmada incelenmiş olan Cu/Zn 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 4.2 ile verilmiştir

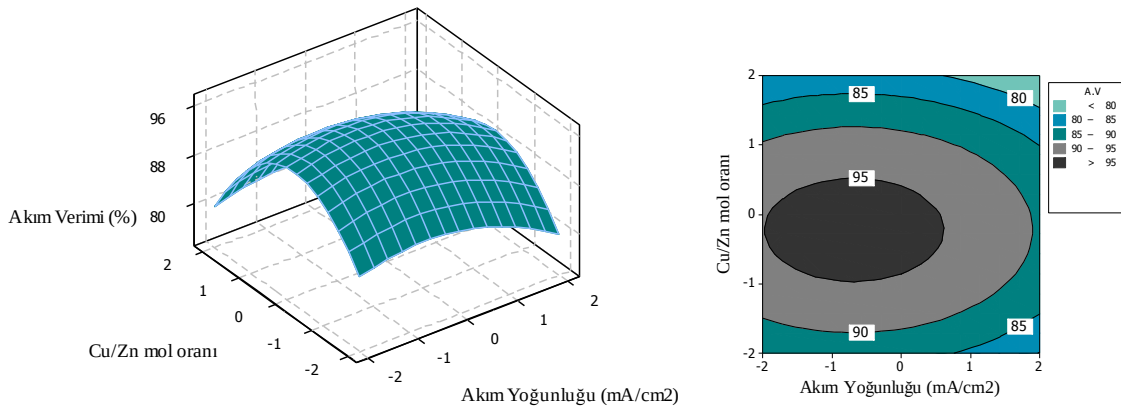
$$\begin{aligned}
 y_2 (\%Akım\ verimi) = & 96.07 - 1.35X_1 - 1.37X_2 + 1.67X_3 + 4.31X_4 \\
 & - 3.04 X_1^2 - 1.01X_2^2 - 1.89X_3^2 - 1.54X_4^2 \\
 & + 6.15X_1X_4 - 3.16X_3X_4
 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Pirofosfat esaslı elektrolitlerden üretilen toz Cu-Zn alaşımlarının akım verimleri değişen çalışma şartlarına bağlı olarak Şekil 4.20 – 4.25 arasındaki yanıt yüzey grafiklerinde (ağ diyagramları) verilmektedir.

Cu/Zn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızı olmak üzere tüm işlem parametreleri akım verimlerini önemli ölçüde etkilemektedir (sırasıyla, $p < 0,015$; $p < 0,015$; $p < 0,005$; $p < 0,001$). Akım yoğunluğu için bu etki negatif ve lineer iken Cu/Zn

mol oranı için negatif lineer ve negatif parabolik, sıcaklık ve karıştırma hızları için ise pozitif lineer ve negatif paraboliktir.

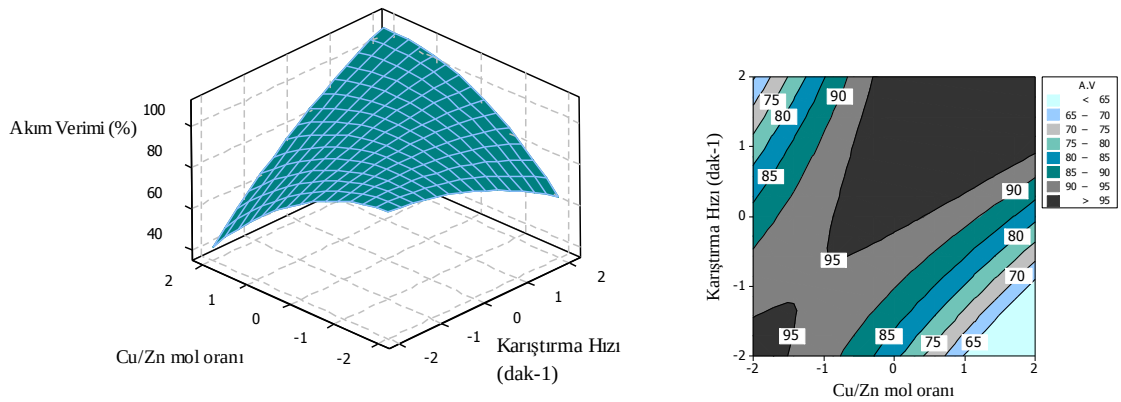
Şekil 4.20’de sıcaklık ve karıştırma hızının merkez değerlerinde Cu/Zn mol oranı ve akım yoğunluğunun akım verimi üzerine etkisi verilmektedir. Tüm uygulama akım yoğunluklarında artan Cu/Zn mol oranlarına bağlı olarak Cu/Zn mol oranının akım verimi üzerindeki etkisi paraboliktir ($p < 0,001$). Düşük Cu/Zn mol oranlarında elde edilen akım verimleri yüksek Cu/Zn mol oranlarında elde edilen akım verimlerinden daha yüksek seviyelerdedir. Şekil 4.20’de görüldüğü gibi sabit sıcaklık ve karıştırma hızlarında beş ayrı seviyedeki Cu/Zn mol oranları için, artan akım yoğunluğuyla akım verimi azalmaktadır ($p < 0,015$). Ancak düşük akım yoğunluğundan akım yoğunluğunun merkez değerine kadar olan aralıkta akım verimindeki değişim oldukça azdır. Akım yoğunluğu ve Cu/Zn mol oranının merkez değerlerinde yüksek akım verimleri elde edilirken, her iki parametrenin maksimum veya minimum, parametrelerden herhangi birinin maksimum diğerinin minimum olması koşullarında akım verimi değeri düşük seviyelerdedir. Mevcut çalışma şartlarında, akım veriminin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişim göstermemesi, mevcut çalışma şartlarında akım veriminin düşmesinde rol oynayan yan reaksiyonların, çok yavaş geliştiği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.20: Akım yoğunluğu ve Cu/Zn mol oranının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

Şekil 4.21’de Cu/Zn mol oranı ve karıştırma hızının akım verimi üzerine etkileri verilmektedir. Karıştırma hızının akım verimi üzerindeki etkisi pozitif lineer ($p < 0,001$)

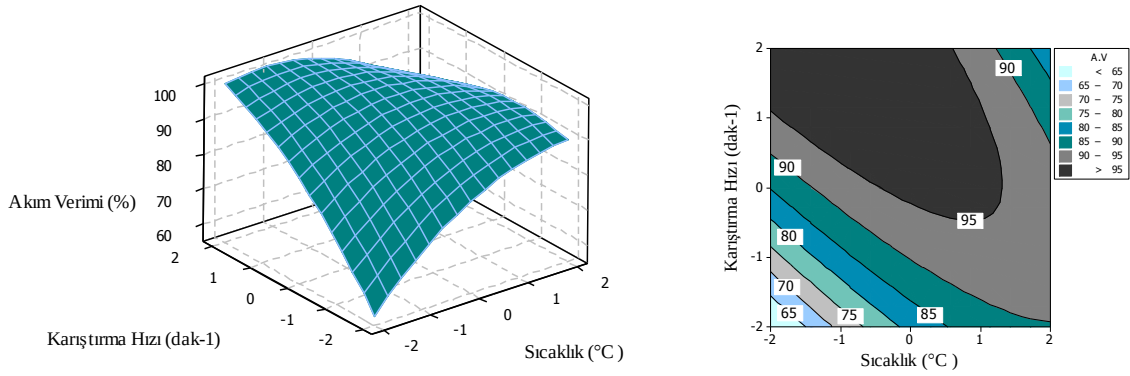
ve negatif paraboliktir ($p < 0,01$). Düşük Cu/Zn mol oranlarında karıştırma hızının artışı ile akım verimi lineer olarak azalmaktadır. Cu/Zn mol oranının artışı ile karıştırma hızının akım verimi üzerindeki etkisi akım verimini arttıracak yönde değişmektedir. Benzer şekilde, Cu/Zn mol oranı da akım verimi üzerinde aynı etkiyi göstermektedir. Bununla birlikte, Cu/Zn mol oranı ile Karıştırma hızının etkileşimi akım verimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ($p < 0,001$). Düşük Cu/Zn mol oranı ve düşük karıştırma hızları ile yüksek Cu/Zn mol oranı ve yüksek karıştırma hızlarında çalışıldığında elde edilen akım verimleri birbirine yakın ve yüksek seviyelerdedir. Şekil 4.20'den farklı olarak akım yoğunluğu ve sıcaklığın merkez değerleri için Cu/Zn mol oranının akım verimi üzerindeki negatif lineer etkisi ($p < 0,015$) özellikle düşük karıştırma hızlarında belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 4.21: Cu/Zn mol oranı ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

Şekil 4.22'de Cu/Zn mol oranı ve akım yoğunluğunun merkez değerleri için, karıştırma hızı ve sıcaklığın akım verimi üzerine etkileri verilmektedir. Her iki parametrenin de akım verimi üzerine etkisi pozitif lineer ve negatif paraboliktir (sırasıyla, sıcaklık ve karıştırma hızı, $p(X_3) < 0,005$; $p(X_3^2) < 0,003$, $p(X_4) < 0,001$; $p(X_4^2) < 0,01$). Sabit Cu/Zn mol oranı ve akım yoğunluğu için düşük karıştırma hızlarında artan sıcaklık ile akım verimi artarken, yüksek karıştırma hızlarında sıcaklık artışı ile akım veriminin düştüğü gözlenmiştir. Benzer şekilde diğer parametreler sabit tutulduğunda, düşük sıcaklıklarda karıştırma hızı arttıkça akım verimi artarken, yüksek sıcaklıklarda karıştırma hızının artışı akım verimini azaltıcı yönde değişmektedir. Bu nedenle, karıştırma hızı ve sıcaklığın akım verimi üzerine etkilerini incelerken ortak etkilerini de

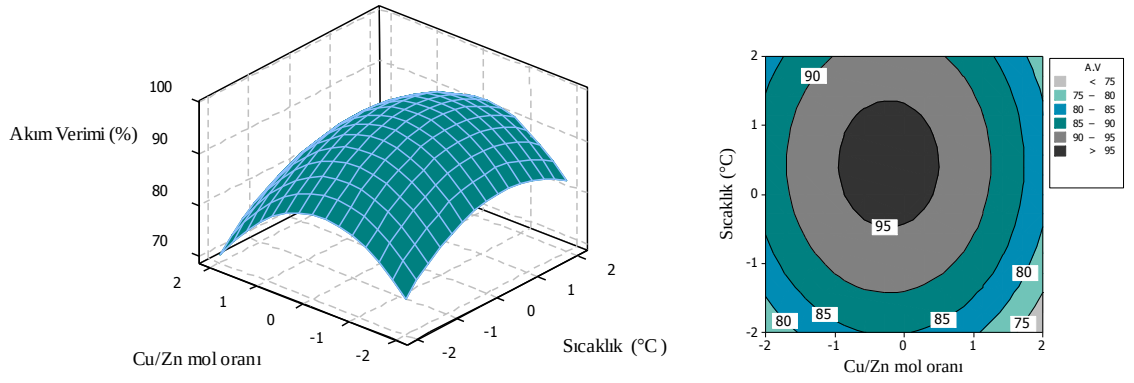
dikkate almak gerekmektedir ($p < 0,001$). Şekil 4.22’de görüldüğü gibi yüksek akım verimlerine düşük sıcaklık ve yüksek karıştırma hızlarında, düşük karıştırma hızı ve yüksek sıcaklıklarda veya sıcaklık ve karıştırma hızların merkez değerlerinde ulaşılabilir. Ancak her üç durumda da akım verimleri yüksek olmasına rağmen karıştırma hızı akım verimi üzerinde daha majör bir etkiye sahip olduğundan, maksimum akım verimine düşük sıcaklık ve yüksek karıştırma hızlarında ulaşılabilir.



Şekil 4.22: Karıştırma hızı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

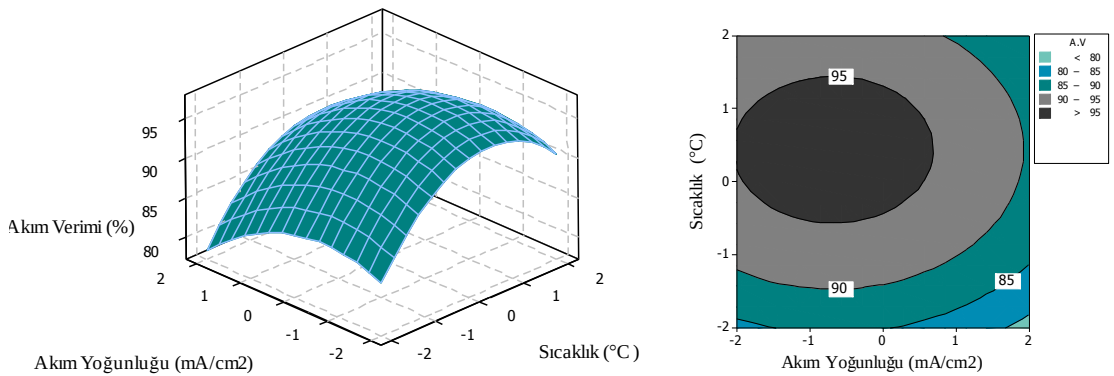
Şekil 4.23’de sabit akım yoğunluğu ve karıştırma hızlarında Cu/Zn mol oranı ve sıcaklığın akım verimi üzerine etkisi verilmektedir. Şekil 4.23’den düşük Cu/Zn mol oranlarında sıcaklığın artması ile elde edilen akım verimi değerleri, yüksek Cu/Zn mol oranlarında elde edilen akım verimi değerlerinden daha yüksek seviyelerde olduğu görülmektedir. Bu durum, akım verimi üzerine sıcaklığın pozitif lineer ve pozitif parabolik etkisinin, Cu/Zn mol oranının negatif ve parabolik etkisine göre akım daha majör bir etkiye sahip olduğu göstermektedir.

Cu/Zn mol oranı ve sıcaklığın 0 ve 1 seviyeleri arasında yüksek akım verimleri elde edilmektedir. Sabit Cu/Zn mol oranları için sıcaklık arttıkça akım verimi artarken sıcaklığın merkez değerlerinden itibaren akım veriminde düşüş gözlenmesine rağmen, tüm Cu/Zn mol oranlarında düşük sıcaklıklarda elde edilen akım verimi değerleri yüksek sıcaklıklara göre daha düşük seviyelerdedir.



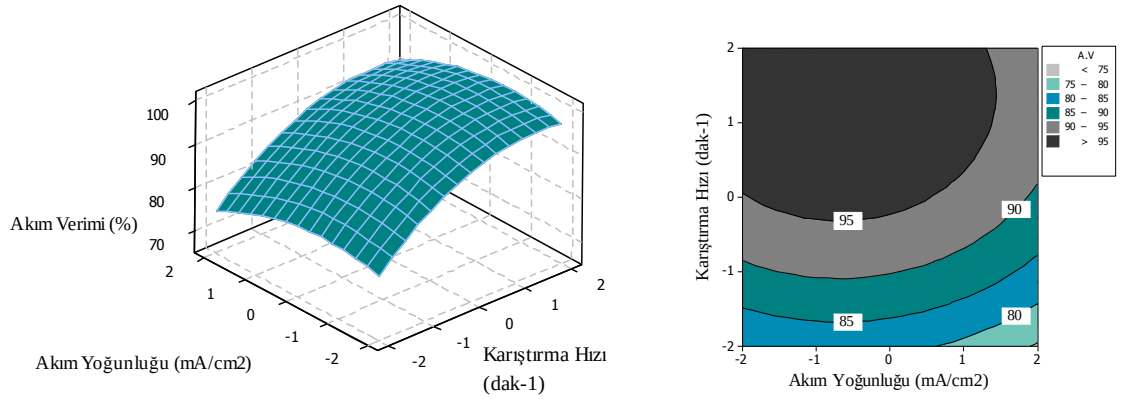
Şekil 4.23: Cu/Zn mol oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

Şekil 4.24’de sabit Cu/Zn mol oranı ve karıştırma hızı için akım yoğunluğu ve sıcaklığın akım verimi üzerine etkisi verilmektedir. Düşük akım yoğunluklarında artan sıcaklığa bağlı olarak elde edilen akım verimi değerleri, yüksek akım yoğunluklarında elde edilen akım verimi değerlerine göre daha yüksek seviyelerdedir. Bu durum, akım yoğunluğunun negatif ve lineer etkisinin akım verimi üzerinde daha etkin olduğunu göstermektedir. Yüksek akım verimlerine Cu/Zn mol oranı ve karıştırma hızlarının merkez değerlerinde akım yoğunluğu ve sıcaklığın merkez değerlerinin biraz üstündeki değerlerde çalışılarak ulaşılabilir. Elektrolitin artan sıcaklığı iyon mobilitesinin artmasına, kinematik viskozitenin (ν) ise iyon konsantrasyonuna bağlı olarak 1.5-1.6 kat ($10^{0.2}$ mertebesinde) azalmasına yol açmaktadır. Bu iki farklı etki sonuçta hidrodinamik şartları iyileştirmektedir. İyileşen hidrodinamik şartlar sonucu difüzyon tabakasına madde transferi hızlanır ve yan reaksiyonların oluşumu bastırılır. Bunun sonucunda da artan sıcaklığa bağlı olarak tüm Cu/Zn mol oranlarında akım verimi artmaktadır.



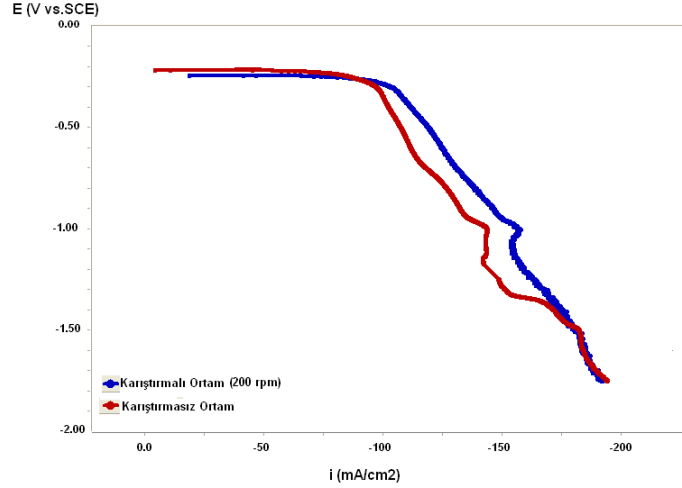
Şekil 4.24: Akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

Şekil 4.25’de akım yoğunluğu ve karıştırma hızının akım verimi üzerine etkisi verilmektedir. Sıcaklık ve Cu/Zn mol oranının merkez değerleri için, düşük akım yoğunluklarında artan karıştırma hızları ile elde edilen akım verimi değerleri, yüksek akım yoğunluklarında elde edilen akım verimi değerlerinden daha yüksek seviyelerdedir. Bu durum, karıştırma hızının pozitif ve lineer etkisinin akım verimi üzerinde daha majör bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, yüksek karıştırma hızlarında karıştırma hızı arttıkça akım veriminde önemli bir artış görülmemektedir. Akım yoğunluğu azaldıkça ve karıştırma hızı arttıkça akım verimi lineer olarak arttığından, yüksek karıştırma hızlarında ve düşük akım yoğunluğu değerlerinde çalışıldığında elde edilen akım verimi değerinin yüksek olacağı şekil 4.25’de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.25: Akım yoğunluğu ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak akım veriminin yanıt yüzey grafiği ve eş yükselti eğrisi.

Diğer koşulların sabit olduğu (Cu/Zn mol oranı, akım yoğunluğu ve sıcaklık) karıştırılmalı ve karıştırmasız şartlarda gerçekleştirilen, çevrimsel voltametri analiz sonuçları Şekil 4.26’da verilmektedir.



Şekil 4.26: Karıştırılmalı ve karıştırmasız ortamda çevrimsel voltametri diyagramı (S: 1mm²).

Şekil 4.26'dan da görüldüğü gibi 160 mA/cm² akım yoğunluğu değerine kadar sabit voltajda, karıştırılmalı ortamda, karıştırmasız ortama göre elektrot yüzeyinden daha fazla akım geçebilmektedir. Bu durum uygulamada artan karıştırma koşullarında yüzeyden geçen akımın artmasıyla akım veriminin artışı olarak görülmektedir.

Cu-Zn alaşım tozu üretimi ve üretim parametrelerinin alaşım bileşimi ve akım verimi üzerine etkilerini saptamak amacıyla yanıt yüzey analizi deneysel tasarım yöntemi ile belirlenen deney koşulları ve deneyler sonucunda elde edilen alaşım tozlarının bakır oranları ile akım verimleri Tablo 4.4'de verilmektedir. Elde edilen alaşım tozlarının spesifik enerji tüketimleri 2.74–4.15 kWh/kg alaşım değerleri arasında kalmıştır.

4.2.3. Doğrulama Deneyleri

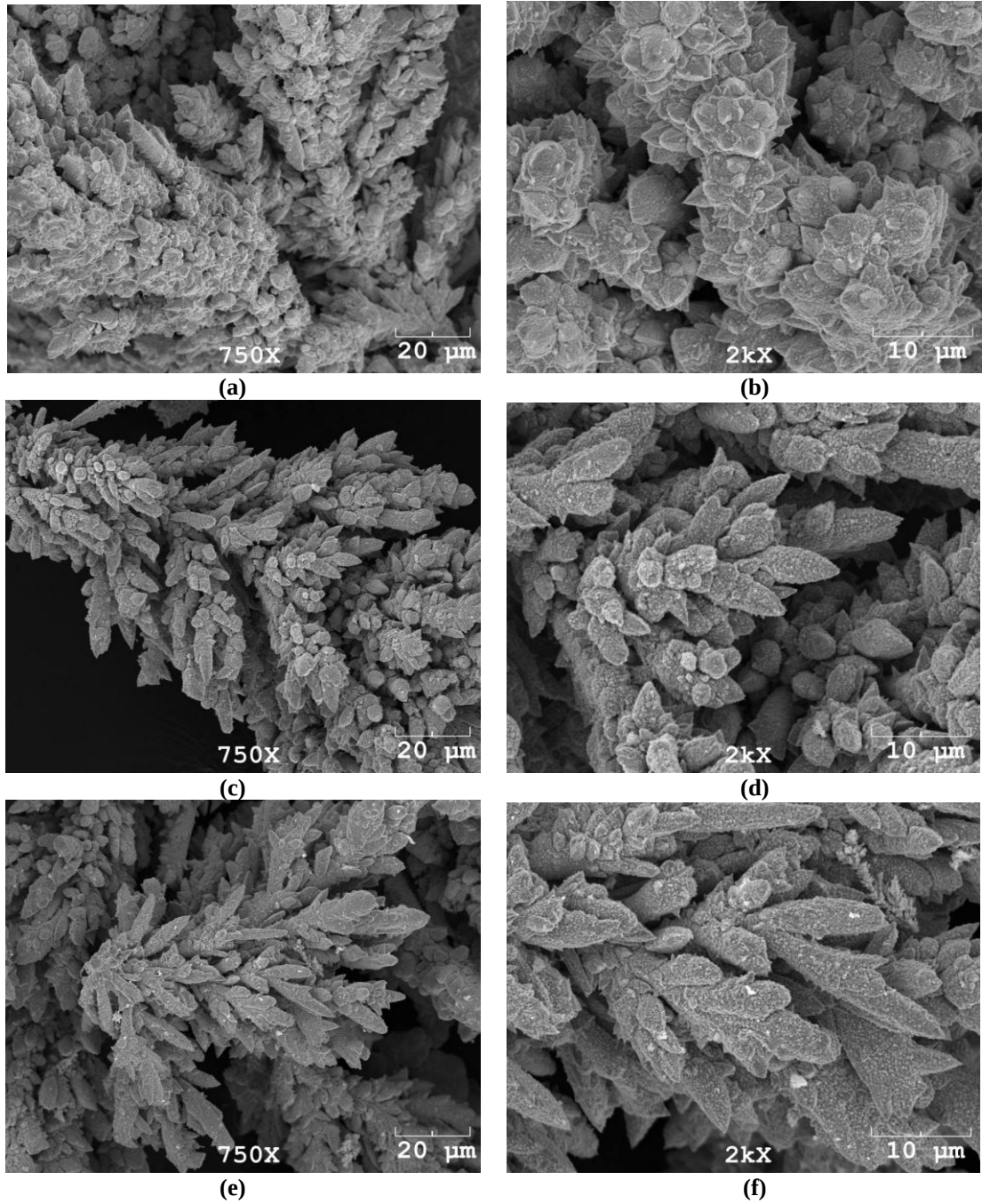
Elektrolitteki Cu/Zn mol oranı, akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi parametrelerin toz alaşımın bileşimini belirlemedeki etkileri gerçekleştirilen deneylerle matematiksel olarak ifade edilmiştir (Eşitlik 4.1). Bu eşitlik ve çalışma şartlarının birbirleri ile ilişkilerini veren yanıt yüzey grafikleri (Şekil 4.14 -4.19) dikkate alınarak %70 ve %60 bakır içeren iki farklı toz alaşım elde etmek amacıyla sırasıyla 0.5 Cu/Zn oranı, 125 mA/cm², 35 ±0.5 °C ve 250 dak⁻¹ ve 0.75 Cu/Zn oranı, 100 mA/cm², 30±0.5 °C ve 100 dak⁻¹ çalışma şartlarında deneyler yapılmış ve hedefe çok yakın olarak %70.14 ve %59.85 bakır içeren iki alaşım tozu elde edilmiştir.

Tablo 4.4: Yanıt yüzey analizi 2⁴ deney tasarımına göre gerçekleştirilen deneyler ve sonuçlar.

Deney No	Cu/Zn Mol Oranı (X ₁)	Akım Yoğunluğu (X ₂) (mA/cm ²)	Sıcaklık (X ₃) (°C)	Karıştırma Hızı (X ₄) (dak ⁻¹)	Alaşımdaki Cu Oranı (%)	Akım Verimi (%)	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)
1	-1	1	-1	1	97.48	85.73	2.20
2	0	0	0	0	85.14	95.21	2.55
3	-1	-1	1	-1	84.13	95.57	2.35
4	-2	0	0	0	81.05	85.33	2.50
5	-1	1	1	-1	83.84	97.24	1.50
6	1	-1	-1	1	94.15	99.03	2.75
7	0	0	0	0	86.24	96.77	2.60
8	0	0	2	0	96.21	91.03	2.40
9	1	-1	1	1	97.47	95.71	2.35
10	-1	1	1	1	92.61	84.71	2.25
11	-1	1	-1	-1	87.23	84.32	1.75
12	-1	-1	-1	1	89.41	93.29	2.70
13	1	-1	-1	-1	89.00	71.37	2.50
14	-1	-1	-1	-1	82.34	90.74	2.40
15	1	1	1	-1	93.02	77.67	1.55
16	2	0	0	0	93.88	83.97	2.40
17	0	0	0	-2	84.54	81.88	1.05
18	1	1	-1	-1	92.42	68.49	1.60
19	0	2	0	0	93.55	92.15	2.10
20	-1	-1	1	1	93.62	89.12	2.50
21	1	1	1	1	93.54	96.06	2.15
22	0	0	0	0	86.08	96.24	2.55
23	0	0	-2	0	91.89	87.43	2.65
24	0	-2	0	0	90.41	93.37	3.20
25	0	0	0	2	95.15	99.38	3.25
26	1	-1	1	-1	95.60	86.22	2.30
27	1	1	-1	1	97.34	96.40	2.10

4.2.4. Cu-Zn Alaşım Tozlarına Ait Mikroyapı İncelemeleri, Toz Karakterizasyonu ve Faz Analizleri

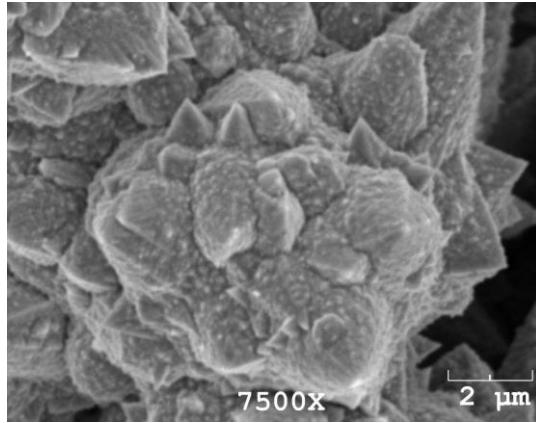
Cu/Zn mol oranı 5, $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 250 dak^{-1} karıştırma hızında, 75 , 125 ve 175 mA/cm^2 olmak üzere üç farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri şekil 4.27’de verilmektedir.



şekil 4.27: a,b) 75 mA/cm^2 c,d) 125 mA/cm^2 ve e,f) 175 mA/cm^2 akım yoğunluklarında elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri [Cu/Zn:5 , $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 250 dak^{-1}].

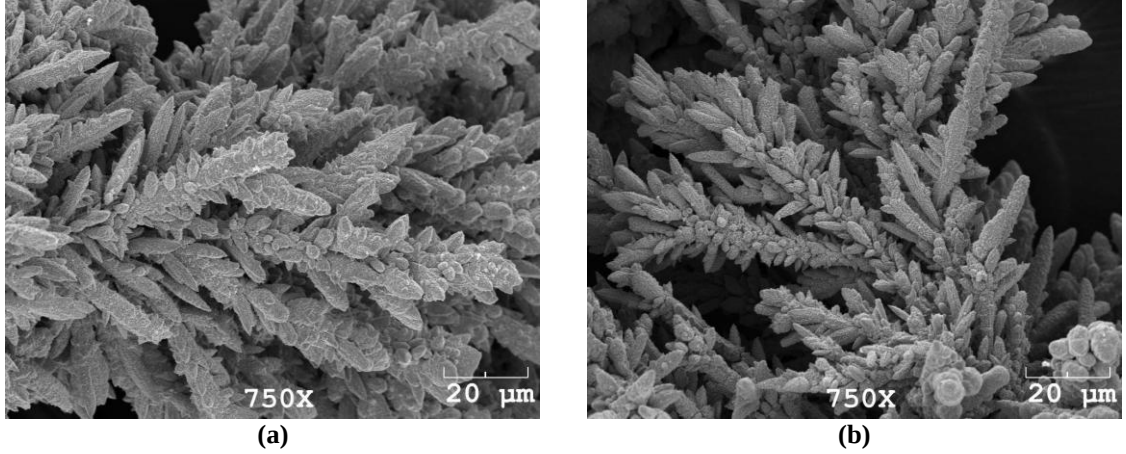
Üç farklı akım yoğunluğunda elde edilen toz partikülleri aglomere olmuş Cu-Zn tanelerini içermektedir (Şekil 4.27). Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak oluşan dendritik büyümenin, birincil ve ikincil kolları mısır koçanına (corn-cob-like) benzer yapılardan oluşmaktadır (Şekil 4.27d ve f). Aglomere olmuş bakır-çinko tanelerinden oluşan bu yapılar aynı yüzey yapısında fakat farklı boyutlardadır. Özellikle 175 mA/cm^2 akım yoğunluğunda artan hidrojen oluşum hızı ve Cu-Zn çekirdeklenme hızına bağlı olarak oluşan yapılarda (Şekil 4.27f), tane yapısında incelme ve dendrit kollarında uzama meydana gelmiştir.

Düşük akım yoğunluğunda (75 mA/cm^2) elde edilen alaşım tozunun yüksek büyütmedeki SEM görüntüsüne bakıldığında Cu-Zn kristalleri belirgin olarak görülmektedir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28: 75 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen Cu-Zn alaşım tozunun 7500 büyütmedeki SEM görüntüsü [Cu/Zn:5, $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 250 dak^{-1}].

Akım yoğunluğunun farklı çalışma şartlarındaki etkisini görebilmek amacıyla, Cu/Zn mol oranı 3, $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 375 dak^{-1} karıştırma hızında, 100 ve 150 mA/cm^2 olmak üzere iki farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.29’da verilmektedir. Her iki akım (100 ve 150 mA/cm^2) yoğunluğunda da genel yapıda dendritik büyüme gözlenmiştir. Dendrit kolları mısır koçanına benzer yapılardan oluşmaktadır ve artan akım yoğunluğuna bağlı olarak yapı incelmektedir.

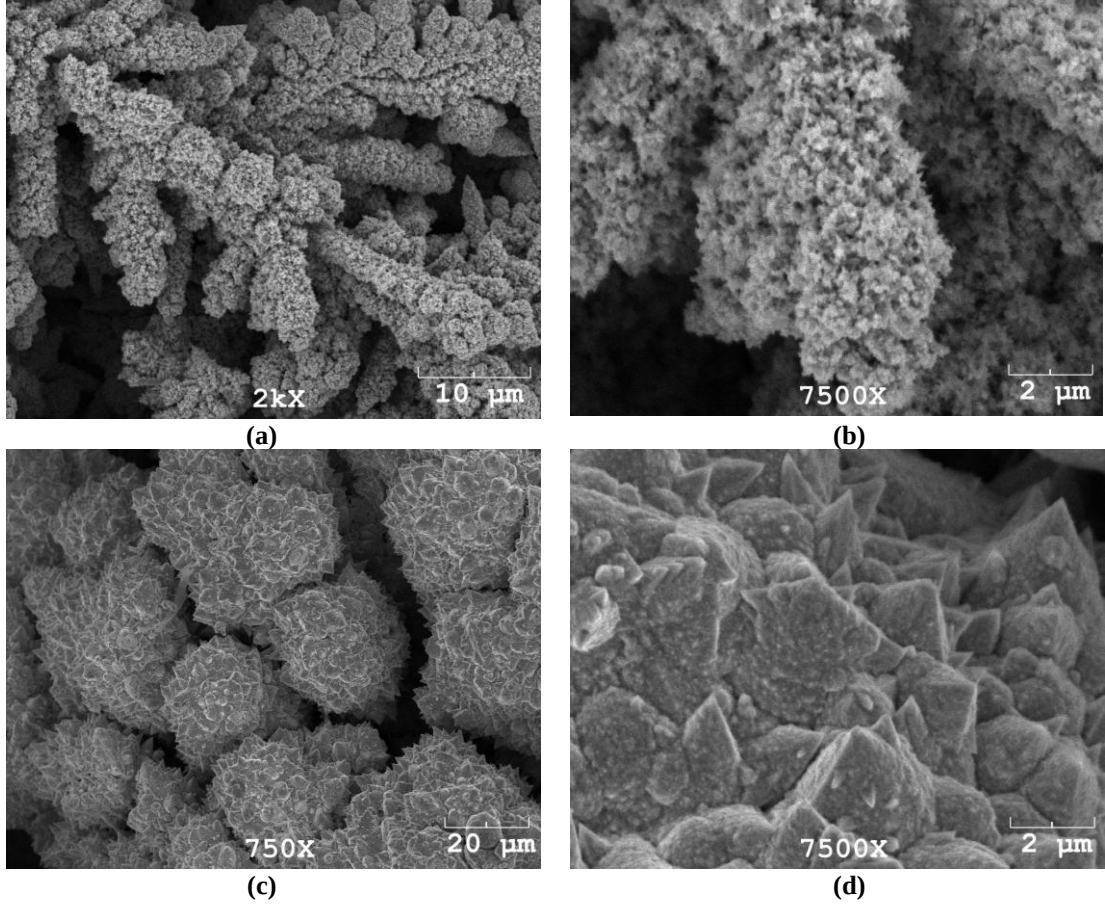


Şekil 4.29: 100 ve 150 mA/cm² akım yoğunluklarında elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri a) 100 mA/cm², b) 150 mA/cm² [Cu/Zn:3, 30±0.5°C, 375 dak⁻¹].

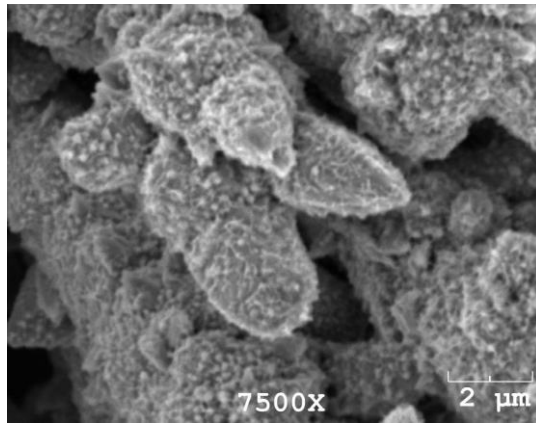
Cu/Zn 5, 35 ±0.5°C ve 250 dak⁻¹ sabit çalışma koşullarında, 75, 125 ve 175 mA/cm² olmak üzere üç farklı akım yoğunluğunda elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarının görünür yoğunlukları sırasıyla 3.20, 2.60 ve 2.10 g/cm³, spesifik yüzey alanları ise sırasıyla 4.20, 4.80 ve 5.01 m²/g'dır. Akım yoğunluğunun artmasıyla görünür yoğunluklarında yaklaşık %40'lık bir azalma meydana gelmiştir. Benzer şekilde, Cu/Zn 3, 30 ±0.5°C ve 375 dak⁻¹ sabit çalışma şartlarında, 100 ve 150 mA/cm² olmak üzere iki farklı akım yoğunluğunda elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarının görünür yoğunlukları 2.70 ve 2.20 g/cm³ değerlerindedir.

Cu/Zn mol oranı 5, 35 ±0.5°C ve 125 mA/cm² akım yoğunluğunda karıştırmasız ve 500 dak⁻¹ karıştırma hızında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarının SEM görüntüleri Şekil 4.30'da verilmektedir. Karıştırmasız olarak gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen alaşım tozları süngerimsi yapıdadır (Şekil 4.30a ve b). Artan karıştırma hızına (250 dak⁻¹) bağlı olarak, mikro yapı, süngerimsi yapıdan ana dendrit kolları üzerinde büyüyen uzamış tanelere sahip toz partiküllerine dönüşmektedir (Şekil 4.27c ve d). Yapıya yüksek büyütmede bakıldığında, tane yüzeylerinin karıştırmasız ortamdaki toz yapısına benzer süngerimsi formda olduğu görülmektedir (Şekil 4.31). 500 dak⁻¹ karıştırma hızında ise yapı, kristalize olmuş kaba tanelerden oluşmaktadır (Şekil 4.30c ve d). Şekil 4.30'da görüldüğü gibi karıştırma hızının artması ile değişen hidrodinamik şartlara bağlı olarak (yani iyonların katot yüzeyine ulaşmasının difüzyon ile birlikte konveksiyon ile gerçekleşmesiyle) limit akım

değerinin artması sonucu gevşek/poroz/süngerimsi katot ürününden yapışkan/kaba taneli/ kompakt katot ürününe geçiş gözlenmektedir.



Şekil 4.30: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarına ait SEM görüntüleri a,b) 0 dak⁻¹ c,d) 500 dak⁻¹ [Cu/Zn:5, 35±0.5°C, 125 mA/cm²].



Şekil 4.31: 250 dak⁻¹ karıştırma hızında elde edilen Cu-Zn alaşım tozunun 7500 büyütmedeki SEM görüntüsü [Cu/Zn:5, 35±0.5°C, 125 mA/cm²].

Cu/Zn 5, 35 ± 0.5 °C ve 125 mA/cm^2 sabit çalışma koşullarında 0, 250 ve 500 dak^{-1} olmak üzere üç farklı karıştırma hızlarında elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarının görünür yoğunlukları sırasıyla 1.05, 2.60 ve 3.25 g/cm^3 , spesifik yüzey alanları ise sırasıyla 7.10, 4.80 ve $4.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Tozların spesifik yüzey alanlarında meydana gelen bu değişim, mikro yapı görüntülerinden de belirgin olarak görülmektedir (Şekil 4.30 ve Şekil 4.31).

Cu/Zn mol oranının, akım yoğunluğu ve karıştırma hızına bağlı olarak görünür yoğunlukları Tablo 4.5'de verilmektedir.

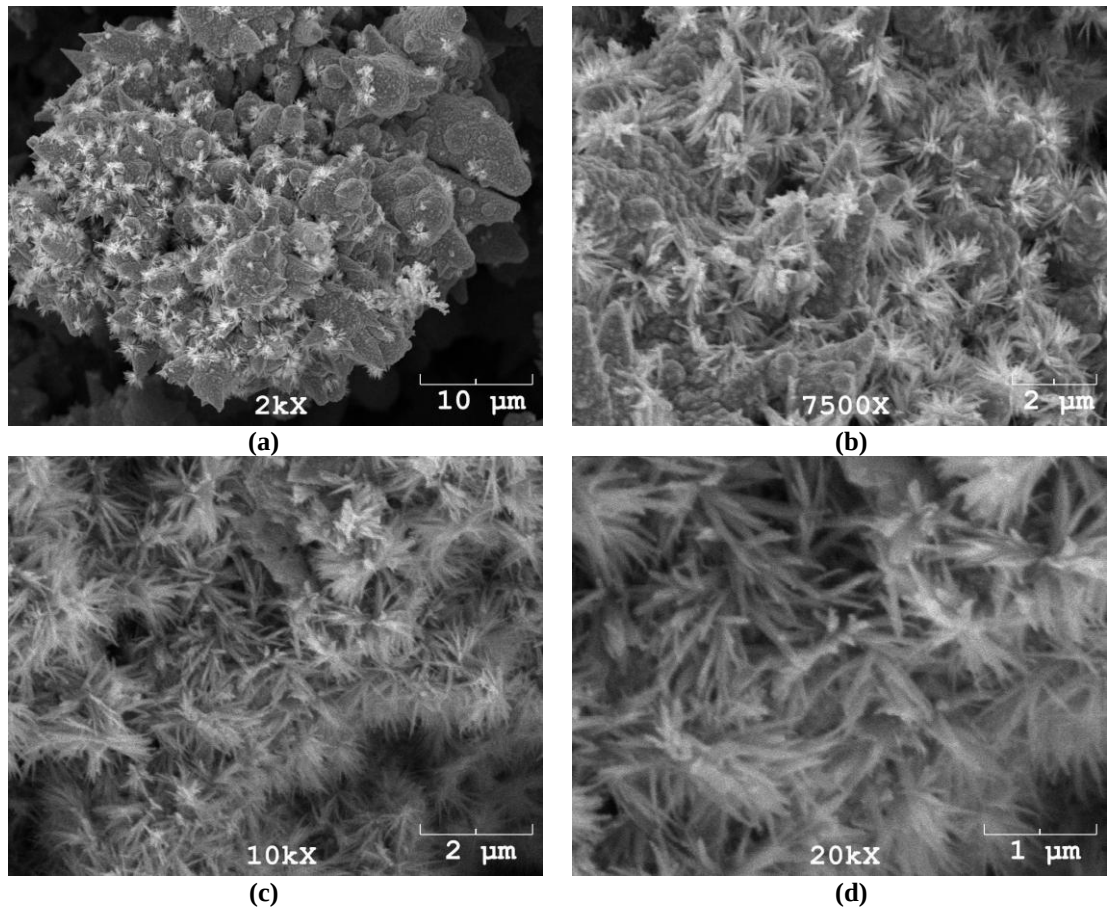
Tablo 4.5: Akım yoğunluğu ve karıştırma hızına bağlı olarak farklı Cu/Zn mol oranlarında elde edilen görünür yoğunluk değerleri.

	100 mA/cm²		150 mA/cm²	
Cu/Zn mol oranı	3	7	3	7
125 dak⁻¹	2.40	2.50	1.75	1.60
375 dak⁻¹	2.70	2.75	2.20	2.10

Tablo 4.5 incelendiğinde, Cu-Zn alaşım tozlarının görünür yoğunluklarının değişen Cu/Zn mol oranlarına göre değil diğer çalışma parametreleri olan akım yoğunluğu ve karıştırma hızına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır.

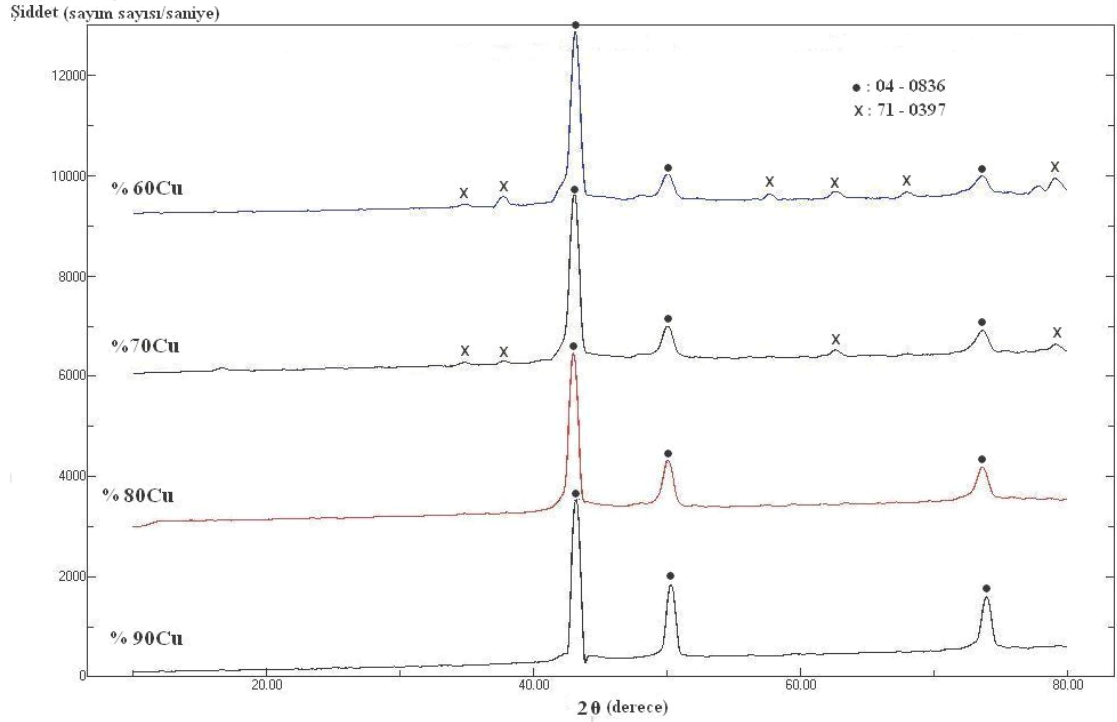
Sıcaklığın etkisini görebilmek amacı ile Cu/Zn mol oranı 5, 250 dak^{-1} , 125 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 25, 35, $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$ şartlarında bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Mikro yapı incelemelerinde, sıcaklığa bağlı olarak toz yapılarında önemli bir fark görülmemiştir. Ancak $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ' de gerçekleştirilen deneye ait pirinç tozunun SEM görüntülerinde diğer deney şartlarında görülmeyen nano boyutta iplikçiklere (nano-sized whiskers) rastlanmıştır. Toz üzerinden bölgesel olarak belirli noktalardan çıkan ve yükselen iplikçikler tabanda çıktıkları noktaya bağlı bir görüntü sergilemektedirler (Şekil 4.32a). Daha yüksek büyütmelerde iplikçiklerin ortalama 2–5 μm uzunluğunda ve ortalama 10 nm çapında olduğu görülmektedir (Şekil 4.32b,c ve d). İplikçikler üzerinden gerçekleştirilen EDS analizinde kompleks yapıcından gelmesi muhtemel potasyum ve fosfor kalıntısına rastlanmamıştır. Söz konusu iplikçiklerin oluşum nedeni tam anlaşılamamakla beraber sıcaklığa bağlı olası yan reaksiyonlar sonucunda meydana geldiği söylenebilir.

Cu/Zn 5, 250 dak⁻¹ ve 125 mA/cm² sabit çalışma koşullarında, 25, 35 ve 45 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı sıcaklıkta elde edilen Cu-Zn alaşım tozlarının görünür yoğunlukları sırasıyla 2.65, 2.60 ve 2.40 g/cm³, spesifik yüzey alanları ise sırasıyla 4.80, 4.80 ve 4.95 m²/g'dır. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı olarak tozların görünür yoğunlukları ve spesifik yüzey alanlarında önemli bir değişim olmamıştır. Bu sonuç Şekil 4.32'de görülen nano boyuttaki iplikçiklerin bölgesel olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.32: 45 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de elde edilen Cu-Zn alaşım tozuna ait SEM görüntüleri
a) x2000 b) x7500 c) x10.000 d) x20.000 büyütme [Cu/Zn:5, 125 mA/cm², 250 dak⁻¹].

Şekil 4.33 tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler ile elde edilen pirinç tozlarına ait XRD analizleri verilmektedir. %80 ve üzerindeki bakır içeren pirinç tozlarına ait XRD analizlerinde sadece bakır pikleri görülürken (PDF No: 04-0836) (Bknz. Şekil 4.13), %70 ve %60 bakır içeren tozlarda ise bakır piklerine ilaveten kübik $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ pikleri görülmektedir. (PDF No: 71-0397). Azalan bakır içeriğine bağlı olarak bakır piklerinin şiddetleri azalmaktadır.



Card No. 71-0397	Quality C	No.	2theta	d-value	Int.	h k l
Formula Cu ₅ Zn ₈		1	14.095	6.2777	1	1 1 0
Name		2	19.985	4.4390	1	2 0 0
Elements Cu Zn		3	24.540	3.6244	1	2 1 1
System	a 8.8780 b 8.8780 c 8.8780	4	28.410	3.1388	1	2 2 0
Cubic	alpha 90.000 beta 90.000 gamma 90.000	5	31.847	2.8075	1	3 1 0
Target Cu	Lambda 1.54050	6	34.960	2.5629	7	2 2 2
		7	37.886	2.3728	6	3 2 1
		8	40.612	2.2195	1	4 0 0
		9	43.196	2.0926	100	3 3 0
		10	45.660	1.9852	1	4 2 0

Card No. 71-0397	Quality C	No.	2theta	d-value	Int.	h k l
Formula Cu ₅ Zn ₈		11	48.025	1.8928	6	3 3 2
Name		12	50.306	1.8122	3	4 2 2
Elements Cu Zn		13	52.513	1.7411	3	5 1 0
System	a 8.8780 b 8.8780 c 8.8780	14	56.745	1.6209	2	5 2 1
Cubic	alpha 90.000 beta 90.000 gamma 90.000	15	58.785	1.5694	1	4 4 0
Target Cu	Lambda 1.54050	16	60.781	1.5226	1	5 3 0
		17	62.739	1.4797	7	6 0 0
		18	64.664	1.4402	2	6 1 1
		19	66.557	1.4037	1	6 2 0
		20	68.425	1.3699	1	5 4 1

Card No. 71-0397	Quality C	No.	2theta	d-value	Int.	h k l
Formula Cu ₅ Zn ₈		21	70.269	1.3384	1	6 2 2
Name		22	72.091	1.3090	3	6 3 1
Elements Cu Zn		23	73.895	1.2814	4	4 4 4
System	a 8.8780 b 8.8780 c 8.8780	24	75.683	1.2555	2	5 5 0
Cubic	alpha 90.000 beta 90.000 gamma 90.000	25	77.457	1.2312	1	6 4 0
Target Cu	Lambda 1.54050	26	79.219	1.2081	11	7 2 1
		27	80.970	1.1864	1	6 4 2
		28	82.713	1.1657	1	7 3 0
		29	86.179	1.1275	2	7 3 2
		30	87.907	1.1098	1	8 0 0

Şekil 4.33: %60 - %90 arası bakır içeren piring tozlarına ait XRD analizi.

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 döner silindir katotlu hücrede araştırılmıştır. Çalışmada incelenen parametreler; akım yoğunluğu (200, 250 ve 300 mA/cm²), bakır iyon konsantrasyonu (5, 10 ve 20 g/L), katot devir hızı (140, 550 ve 1100 dak⁻¹) ve sıcaklıktır (30, 45 ve 60°C). Artan akım yoğunluğu, bakır iyon konsantrasyonu, katot devir hızlarında ve azalan sıcaklıklarda akım verimi artmış buna bağlı olarak da spesifik enerji tüketimi düşmüştür. Tüm çalışma şartları dikkate alındığında akım verimleri % 70-100 aralığında, spesifik enerji tüketimleri ise 2.72-4.10 kWh/kg Cu aralığındadır.
2. Artan akım yoğunluğu ve sıcaklık, azalan iyon konsantrasyonu ve katot devir hızı elde edilen tozların tane yapısını inceltmekle birlikte morfoloji genel olarak bakır tanelerinin dendritik büyüme şeklinde oluşturduğu yapılardır.
3. Çalışma şartlarına bağlı olarak bakır tozlarının görünür yoğunlukları 0.77-2.95 g/cm³ arasında değişmiştir. Bu değerler metalik bakırın teorik yoğunluğunun yaklaşık % 8.5 ve %33' üdür.
4. Elektrolitik bakır-çinko alaşım tozu üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonuna yönelik gerçekleştirilen deneylerde yanıt yüzey analizi (RSM) deneysel tasarım metodu kullanılmıştır. Akım yoğunluğu (75, 100, 125, 150 ve 175 mA/cm²), Cu/Zn mol oranı (1, 3, 5, 7 ve 9), karıştırma hızı (0, 125, 250, 375 ve 500 dak⁻¹) ve sıcaklık (25, 30, 35, 40 ve 45 °C) incelenen parametrelerdir. Alaşım bileşimindeki bakır miktarı ve akım verimi gerçekleştirilen matematiksel modelleme çalışması ile aşağıdaki gibi formülize edilmişlerdir.

$$y_1 (\%Cu) = 85.82 + 2.81X_1 + 0.75X_2 + 0.55X_3 + 2.89X_4 + 0.51X_1^2 + 1.64X_2^2 + 2.16X_3^2 + 1.11X_4^2 - 0.72X_1X_2 + 0.56X_1X_3 - 1.45X_1X_4 - 1.71X_1X_3$$

$$y_2 (\%Akım verimi) = 96.07 - 1.35X_1 - 1.37X_2 + 1.67X_3 + 4.31X_4 - 3.04 X_1^2 - 1.01X_2^2 - 1.89X_3^2 - 1.54X_4^2 + 6.15X_1X_4 - 3.16X_3X_4$$

5. Gerçekleştirilen deneyler ile %70, 80, 85, 90 ve 95 oranında bakır içeren pirinç tozları farklı çalışma şartlarında üretilmişlerdir. Tüm çalışma şartları dikkate alındığında, akım verimleri, % 68.5–99.4 aralığında, spesifik enerji tüketimleri ise 2.74–4.15 kWh/kg alaşım aralığında elde edilmiştir.

6. Pirinç tozlarının mikro yapı karakterleri çalışma şartlarına bağlı olarak büyük farklılıklar taşımamakla beraber artan akım yoğunluğu ve azalan karıştırma hızına bağlı olarak toz partiküllerinin tane yapıları incelmıştır. Elde edilen pirinç tozlarının genel morfolojisi bakır-çinko tanelerinin dendritik büyümesiyle oluşan yapılardır.

7. Cu-Zn alaşım tozlarının görünür yoğunlukları akım yoğunluğu ve karıştırma hızı şartlarına bağlı olarak önemli ölçüde değişirken (%40 ve %64 oranlarında), sıcaklık ve Cu/Zn mol oranına bağlı olarak görünür yoğunluklarda önemli bir değişim gözlenmemiştir.

8. Bu tez kapsamındaki gerçekleştirilen çalışmalara öneriler:

- Elde edilen tozların toz metalurjisine uygunluğunun bu tez kapsamında gerçekleştirilen testlere ek olarak daha kapsamlı gerçekleştirilecek testler ile belirlenmesi,
- Bakır-çinko üretim deneylerinde görülen (Bknz. Şekil 4.32) ve oluşum nedeni bu tez kapsamında açıklanamayan nano boyuttaki yapıların karakterize edilmesi şeklindedir.

KAYNAKLAR

1. GERMAN, R.M., 2007, *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*, Çev: Sarıtaş S., Türker M., Durlu M., Vol:1, Türk Toz Metalurjisi Derneği, Ankara, 978-975-92463-2-7.
2. KOÇAK, H., 2006, *Bakır Alaşımları El Kitabı*, Sağlam Metal, İstanbul.
3. EVERHART, J.L., 2007, *Copper and Copper Alloy Powder Metallurgy Properties and Applications*, Metal Powder Industries Federation, <http://www.copper.org/resources/properties/129-6/homepage.html> [Ziyaret Tarihi:15 Ocak 2008].
4. LEE, P.W., EISEN, W.B., FERGUSON, B.L., GERMAN, R.M., IACOCCA, R., MADAN, D., SANDEROW, H., HARDBOUND, Y.T., 1998, *ASM Metals Handbook Powder Metallurgy*, 9.Edition Vol: 7, Asm International, Ohio, 0-87170-387-4.
5. *Brass Powder*, ACu Powder Internation [online], LLC, <http://www.acupowder.com/pdf/brass.pdf>. [Ziyaret Tarihi: 14. Eylül 2007].
6. ARSLAN, O., 2006, *Bakır Sektör Profili*, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul.
7. DPT Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001, *Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu*, Ankara, 975-19-2861-3.
8. CHEREMISINOFF, N.P., 1996, *Material Selection Deskbook*, Noyes Publication, New Jersey, 978-0-8155-1400-8.
9. AKGÜN, S., 2006, *Bakır ve Alaşımları* [online], Gazi Üniversitesi, http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/malzeme_bilgisi/bakir_ve_alasimleri.html, [Ziyaret Tarihi: 5 Eylül 2008].
10. HIGGINS, R.A., 1993, *Engineering Metallurgy/Applied Physical Metallurgy*, Hodder Headline Group, Sidney, 978-0-340-56830-9.
11. BUSCHOW, J.K.H., CAHN, R.W., FLEMINGS, M.C., ILSCHNER, B., KRAMER, E.J., MAHAJAN, S., 2001, *Encyclopedia of Materials - Science and Technology*, Volumes 1-11, Elsevier, Oxford, 978-0-08-043152-9.
12. YAZAN, H.A., AKAR, A., ÖZMERİH, L., 2006, *Bakır ve Bakır Ürünlerinin Kullanım Alanları*, M.T.A. Enstitüsü Teknoloji Şubesi, <http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/pdf>, [ZiyaretTarihi: 11 Kasım 2008].

13. International Copper Study Group, 2007, *The World Copper Factbook* [online], ICSG-Lisbon, <http://www.icsg.org/images/stories/pdfs/2007Worldcopperfactbook.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 25 Kasım 2008].
14. EDELSTEIN, D.L., 2006, *2006 Minerals Yearbook*, U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/myb12006copper.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 25 Kasım 2008].
15. NIKOLIĆ, N.D., PAVLOVIĆ, J.L.J., PAVLOVIĆ, M.G., 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.
16. PAVLOVIĆ, M.G. ve POPOV, K.I., 2005, *Metal Powder Production by Electrolysis* [online], Belgrad Üniversitesi, <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-p04-metalpowder.htm>, [Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2007].
17. KURT, A.O., 2005, *Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme*, Ders Notları, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Sakarya.
18. BAKSAN, B. ve GÜRLER, R., 2004, *Toz Metalurjisinin Savunma Sanayiinde Uygulanması* [online], Osmangazi Üniversitesi Metalurji Enstitüsü, <http://www.muhsendisiz.net/viewtopic> [Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2007].
19. YAVUZ, N. ve GÜNER, R., 2002, Demir Esaslı Toz Metal Parçaların Elektrik Direnç Kaynağında Optimum Kaynak Şartlarının Belirlenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 221-228.
20. ÇİFTÇİ, İ., 2003, *Alüminyum Esaslı Kompozitlerde Takviye Oranı ve Boyutunun Mekanik Özellikler ve İşlenebilirlik Üzerine Etkisinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
21. ANTONY, L.V.M. ve REDDY, R., 2003, Processes for Production of High-Purity Metal Powders, *JOM*, Vol.55, No.3, 14-18.
22. EVCİN, A., 2007, *Toz Üretim Teknikleri*, Ders Notları, Kocatepe Üniversitesi, Afyon.
23. VURAL, M., 2005, *Toz Metalurjisi* [online], İstanbul Teknik Üniversitesi, <http://www.mkn.itu.edu.tr/~vuralmu/eut16.pdf>. [Ziyaret Tarihi: 27 Kasım 2008].
24. ÜNAL, R., 1995, *Gaz Atomizasyonu ile Metal Tozu Üretimi Değişkenlerinin Araştırılması* [online], Gazi Üniversitesi, <http://www.fbe.gazi.edu.tr/tezara/view.php?language=tr&number=342> [Ziyaret Tarihi: 20 Mart 2008].
25. PAVLOVIĆ, J.L., DOROSLOVAČKI, I.D., NIKOLIĆ, N.D., 2004, The Effect of Benzoic Acid on The Corrosion and Stabilisation of Electrodeposited Copper Powder, *Hydrometallurgy*, 73, 155-162.

26. AOGAKI, R., KITAZAWA, K., KOSE, Y., FUEKI, K., 1980, Theory of Powdered Crystal Formation in Electrocrystallization - Occurrence of Morphological Instability at The Electrode Surface, *Electrochimica Acta*, 25, 965-972.
27. ORHAN, G., 2001, *Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu*, Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.
28. ORHAN, G. ve DUMAN, İ., 2002, Demetalizasyon Elektrolizinin Temel İlkeleri ve Hücre Dizayn Parametreleri, *TMMOB Metalurji Dergisi*, 131, 38-42.
29. PLETCHER, D. ve WALSH, F.C., 1993, *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, Londra, 978-0-41-23041-01.
30. POPOV, K.I., DJOKIC, S.S., GRGUR, B.N., 2002, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Kluwer Academic, New York, 0-306-47269-4.
31. BAYRAKTAR, T., 2007, *Kalite Geliştirmede Deneysel Tasarım ve Bir Uygulama*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
32. ÖZLER, C., 1997, *Cevap Yüzey Yöntemlerinin Süreç İyileştirme Amacı ile Kullanılması Üzerine Bir Araştırma*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.
33. ASLAN, N., 2008, Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling and Optimization of A Multi-Gravity Separator for Chromite Concentration, *powder technology* 185, 80-86.
34. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, 2006, *Engineering Statistics Handbook* [online], <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook> [Ziyaret Tarihi: 17 Nisan 2008].
35. CARLEY, K.M., KAMNEVA, N.Y., REMINGA J., 2004, *Response Surface Methodology 1*, Casos Technical Report, CMU-ISRI-04-136.
36. 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.
37. NIKOLIĆ, N.D., POPOV, K.I., PAVLOVIĆ, J.L., PAVLOVIĆ, M.G., 2006, Morphologies of Copper Deposits Obtained by The Electrodeposition at High Overpotentials, *Surface & Coatings Technology*, 201, 560-566.
38. PAVLOVIĆ, M.G., NIKOLIĆ, N.D., 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. PAVLOVIĆ, M.G., PAVLOVIĆ, J.L., IVANOVIĆ, E.R., RADMILOVIĆ, V., 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.
40. POPOV, K.I., KRSTIĆ, S.B., OBRADOVIĆ, M.Č., PAVLOVIĆ, M.G., PAVLOVIĆ, J.L., IVANOVIĆ, E.R., 2004, The Effect of The Particle Shape and Structure on The Flowability of Electrolytic Copper Powder, *Journal of The Serbian Chemical Society*, 69(1), 43–51.
41. NIKOLIC, N.D., POPOV, K.I., PAVLOVIĆ, J.L., PAVLOVIĆ, M.G., 2007, Determination of Critical Conditions for The Formation of Electrodeposited Copper Structures Suitable for Electrodes in Electrochemical Devices, *Sensors*, 7, 1-15.
42. XUE, J., WU, Q., WANG, Z., YI, S., 2006, Function of Additives in Electrolytic Preparation of Copper Powder, *Hydrometallurgy*, 82, 154-156.
43. WALKER, R. ve DUNCAN, S.J., 1984, The Morphology and Properties of Electrodeposited Copper Powder, *Surface Technology*, 23, 301-321.
44. SINHA, A. ve SHARMA, B.P., 2002, Preparation of Copper Powder by Glycerol Process, *Materials Research Bulletin*, 37, 407-416.
45. POPOV, K.I., NIKOLIĆ, N.D., RAKOČEVIĆ, Z., 2002, An Estimation of The Interfacial Energy of The Copper- Copper Sulphate Solution Interface and The Specific Surface of Copper Powder, *Journal of The Serbian Chemical Society*, 67(8-9), 635-638.
46. NIKOLIĆ, N.D., PAVLOVIĆ, J.Lj, PAVLOVIĆ, G.M., POPOV, K.I., 2007, Effect of Temperature on The Electrodeposition of Disperse Copper Deposits, *Journal of The Serbian Chemical Society*, 72(12), 1369-1387.
47. AGRAWAL, A., KUMARI, S., BAGCHI, D., KUMAR, V., PANDEY, B.D., 2007, Recovery of Copper Powder from Copper Bleed Electrolyte of An Indian Copper Smelter by Electrolysis, *Minerals Engineering*, 20, 95-97.
48. POPOV, K.I., KRSTIĆ, S.B., 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.
49. SENNA, L.F., DIAZ, S.L., SATHLER, L., 2003, Electrodeposition of Copper-Zinc Alloys in Pyrophosphate-Based Electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 1155–1161.
50. PAGE, D. ve ROY, S., 1997, Electrodeposition of Thin Film Cu-Zn Shape Memory Alloys, *Journal of Physics IV*, 5(7), 269-274.

51. BELYAKOV, V.A., MEDVEDOVSKII, A.B., NICHIPORENKO, O.S., POTESHKINA, V.P., NAIDA, Y.I., POTESHEVA, G.A., 1981, Properties of Atomized Brass Powder, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 20(6), 375-377.
52. JOHANNSEN, K., 2001, Effect of Temperature and Bulk Stirring on Electroplating of Brass from Pyrophosphate Electrolyte, *Plating and Surface Finishing*, 88, 104-108.
53. MUMLADZE, Ya.V., KHARLAMOV, V.I., VAGRAMYAN, T.A., KRUGLIKOV, S.S., BRIGADNOV, A.V., 1988, Role of Certain in Brass Electrodeposition from Pyrophosphate Baths, *Translated from Elektrokimiya*, 24(6), 828-830.
54. VAGRAMYAN, T., LEACH, L.S.L., MOON, J.R., 1978, On The Problems of Electrodeposition Brass from Non-Cyanide Electrolytes, *Electrochimica Acta*, 24, 231-236.
55. JOHANNSEN, K., PAGE, D., ROY, S., 2000, A Systematic Investigation of Current Efficiency During Brass Deposition from A Pyrophosphate Electrolyte Using RDE, RCE and QCM, *Electrochimica Acta*, 45, 3691-3702.
56. SENNA, L.F., DIAZ, S.L., SATHLER, L., 2005, Hardness Analysis Morphological Characterization of Copper-Zinc Alloys Produced in Pyrophosphate-Based Electrolytes, *Materials Research*, 8(3), 275-279.
57. JUŠKENAS, R., KARPAVIČIENE, V., PAKŠTAS, V., SELSKIS, A., KAPOČIUS, V., 2007, Electrochemical and XRD Studies of Cu-Zn Coatings Electrodeposited in Solution with D-mannitol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 602, 237-244.
58. CARLOS, I.A. ve ALMEIDA, M.R.H., 2004, Study of The Influence of The Polyalcohol Sorbitol on The Electrodeposition of Copper-Zinc Films from A Non-cyanide Bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562, 153-159.
59. FUJIWARA, Y. ve ENOMOTO, H., 1988, Characterization of Cu-Zn Alloy Deposits from Glucoheptonate Baths, *Surface & Coatings Technology*, 35, 113 - 124.
60. FERREIRA, F.B.A., SILVA, F.L.G., LUNA, A.S., LAGO, D.C.B., SENNA, L.F., 2007, Response Surface Modeling and Optimization to Study The Influence of Deposition Parameters on The Electrodeposition of Cu-Zn Alloys in Citrate Medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 473-481.
61. ELEZOVIC, N., GRGUR, B.N., KRSTAJIC N.V., 2005, Electrodeposition and Characterization of Fe-Mo Alloys as Cathodes for Hydrogen Evolution in the Process of Chlorate Production, *J. Serb. Chem Soc.*, 70 (6) 879- 889.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Bursa’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa’ da tamamladıktan sonra 2001 yılında İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2005 yılında mezun oldu. Yine aynı yıl, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalı Yüksek Lisans programına kayıt oldu. 2006 yılından beri İ.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.